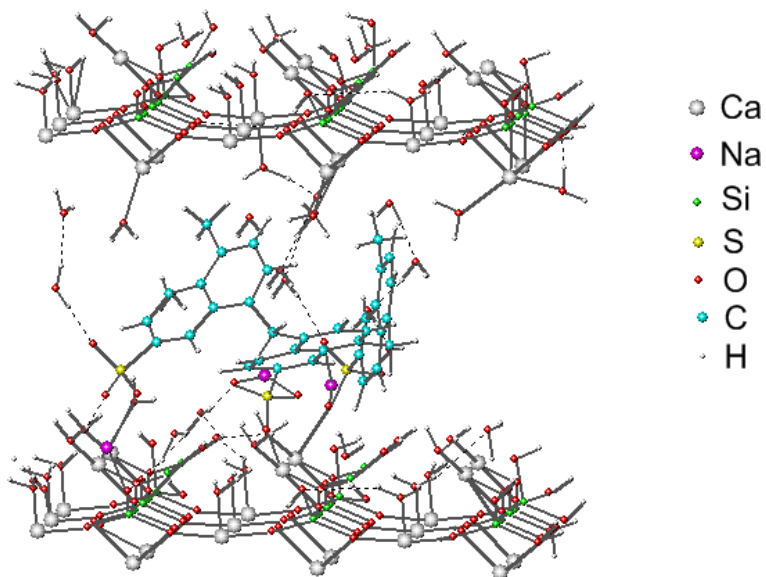


П.И. Юхневский

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА БЕТОНОВ



Минск
БНТУ
2013

П.И.ЮХНЕВСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ДОБАВОК
НА СВОЙСТВА БЕТОНОВ**

Монография

Минск БНТУ 2013

Юхневский, П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов / П.И. Юхневский. – Минск : БНТУ, 2013. – 310 с. – ISBN 978-985-550-224-2.

В монографии обобщен материал по влиянию химической природы добавок на свойства бетонов, вида функциональных групп органических молекул и их конформаций. Определены численные показатели электронной структуры молекул добавок и установлена их корреляционная связь со свойствами цементных бетонов. Уточнен механизм пластификации цементных композиций добавками различной структуры и предложены критерии для прогноза эффективности добавок пластификаторов.

Приведены способы физико-химической активации золошлаковых отходов, исследованы свойства бетонов и растворов на смешанном вяжущем, обобщен опыт эффективного применения высококальциевой золы при производстве бетонных и железобетонных изделий и растворов смесей.

Табл. 67. Ил. 47. Библиогр. 283 назв.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 5 от 19.04.2013 г.)

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор кафедры химической
технологии вяжущих материалов Белорусского государственного
технологического университета *М.И. Кузьменков*;

доктор технических наук, профессор кафедры строительства
и эксплуатации дорог Белорусского национального технического
университета *Я.Н. Ковалёв*;

доктор химических наук, профессор кафедры химии
Белорусского национального технического университета *В.Н. Яглов*

ПРЕДИСЛОВИЕ

К настоящему времени технология бетона прошла длинный путь от материалов с ограниченными возможностями к многокомпонентным композициям с самыми разнообразными свойствами, намного расширившими области применения бетонов, их номенклатуру, достигаемый технический и экономический результат. Особенно заметный шаг был сделан в последние десятилетия, когда появилась возможность управлять не только свойствами бетонной смеси, но и активно воздействовать на структурообразование бетона в различные периоды времени.

Высококачественные бетоны - многокомпонентные материалы, в которых используются композиционные вяжущие вещества, химические модификаторы структуры, свойств и технологии, активные минеральные компоненты и расширяющие добавки. Многокомпонентность системы позволяет управлять структурообразованием на всех этапах технологии.

Новые бетоны в полной мере отвечают требованиям рыночной экономики, а их качество позволяет решать большинство строительных задач. Кроме того, их применение способно решать важные экологические задачи, поскольку оно позволяет использовать вторичные техногенные продукты.

В БНТУ (ранее БПИ - БГПА) на кафедре «Технология бетона и строительные материалы», в НИЛ бетонов и строительных материалов совместно с лабораторией ионного обмена и сорбции института физико-органической химии НАН Республики Беларусь в течение многих лет проводились работы по химической модификации цементного бетона с целью повышения пластичности смесей, ускорения твердения бетона и повышения прочности. Были исследованы продукты обработки различных органических соединений известной структуры с целью применения в бетонах, получено несколько новых химических добавок пластификаторов, прошедших широкие производственные испытания.

В настоящей книге автором обобщён материал по влиянию химической природы добавок на свойства бетонов, вида функциональных групп органических молекул и их конформаций. Определены численные показатели электронной структуры молекул

добавок и установлена их корреляционная связь со свойствами цементных бетонов. Уточнён механизм пластификации цементных композиций добавками различной структуры и предложены критерии для прогноза эффективности добавок пластификаторов. Разработаны составы химических добавок, позволяющих через 24-72 ч естественного твердения получать 80-100 % марочной прочности бетона или в два раза сократить продолжительность тепловой обработки.

В работе также приведены способы физико-химической активации золошлаковых отходов, исследованы свойства бетонов и растворов на смешанном вяжущем, обобщён опыт эффективного применения высококальциевой золы при производстве бетонных и железобетонных изделий и растворных смесей.

Автор считает своим долгом выразить благодарность своим Учителям: академику национальной академии наук Республики Беларусь, д-ру хим. наук, проф. В.С.Солдатову и заслуженному деятелю науки Белорусской ССР, член-корреспонденту национальной академии наук Республики Беларусь, д-ру техн. наук, проф. И.Н.Ахвердову за помощь и указание правильного направления для познания научной истины.

Автор признателен зав. кафедрой «Технология бетона и строительные материалы» докт.техн.наук, профессору Э.И.Батяновскому, а также всем сотрудникам кафедры и НИЛ бетонов и строительных материалов с кем приходилось совместно выполнять научные работы по данной теме. Автор выражает благодарность д-ру хим. наук, ведущему научному сотруднику института физико-органической химии НАН Республики Беларусь В.М.Зеленковскому за участие в разработке моделей взаимодействия добавок с цементом.

Автор весьма признателен рецензентам: заслуженному деятелю науки республики Беларусь, д-ру техн. наук, проф. М.И.Кузьменкову (профессор кафедры «Химическая технология вяжущих материалов» БГТУ), д-ру техн. наук, проф. Я.Н.Ковалеву (профессор кафедры «Строительство и эксплуатация дорог» БНТУ) и д-ру хим. наук, проф. В.Н.Яглову (профессор кафедры «Химия» БНТУ) за поддержку и положительную оценку выполненной работы.

ВВЕДЕНИЕ

Важное место среди множества химических добавок (модификаторов) занимают пластификаторы и суперпластификаторы бетонных смесей. Суперпластификаторы позволяют резко снизить время вибрации при укладке бетонной смеси, а в ряде технологий можно исключить высокочастотную вибрацию или заменить её непродолжительным низкочастотным воздействием для улучшения распределения смеси в форме, снизить энергозатраты и трудоемкость, повысить качество конструкций. При этом коренным образом улучшаются условия труда при укладке и уплотнении бетонной смеси.

Суперпластификаторы открывают перспективу производства конструкций из высокопрочного бетона без наращивания объёмов выпуска энергоёмких цементов марок 550 и 600, значительно расширяют области применения шлако- и пуццолановых портландцементов.

Не все пластифицирующе-водоредуцирующие добавки в одинаковой мере снижают количество воды затворения бетона. Их эффективность зависит от их химического состава и механизма пластификации смеси.

Отсутствие единой теории о взаимодействиях в системе «твёрдая фаза – раствор высокомолекулярных соединений» привело к тому, что до сих пор подбор химических добавок ведётся эмпирическим путём. Незучеными являются вопросы влияния вида и положения функциональных групп в молекуле химической добавки, природа радикала и его строение, конформационное состояние макромолекул цепи на свойства цементных гелей и бетонов. Отсутствуют критерии для прогноза эффективности добавок. Без ясного понимания механизма действия указанных добавок в цементных композициях невозможен целенаправленный синтез более эффективных аналогов и, соответственно, выход на новый уровень качества и долговечности бетонов.

Актуальной является проблема разработки комплексных химических добавок на базе пластификаторов и суперпластификаторов для целенаправленного регулирования свойств бетонов, например, пластификаторы – ускорители

твердения, пластификаторы – замедлители схватывания бетонной смеси, пластификаторы, обеспечивающие повышенную сохраняемость бетонных смесей, добавки для получения высокопрочных бетонов.

До настоящего времени в процессе «формулизации» технологии бетона учёт влияния химических добавок ведётся с помощью различных эмпирически подобранных коэффициентов, без учёта их свойств и химической структуры. Это приводит к тому, что многие формулы оказываются лишёнными определенной логики. Установление количественной связи между структурой химических добавок и свойствами цементных композиций необходимо для прогнозирования их влияния на цементные системы, поэтому эта проблема является актуальной в технологии бетона.

Известные теории механизма пластификации не дают объяснения факту усиления пластификации при увеличении степени сульфирования полимера, а также не объясняют пластификацию цементных систем низкомолекулярными добавками. Неясна роль добавок в затвердевшем бетоне. Предлагаемые в литературе механизмы являются по сути описательными, т.е. пытаются воспроизвести последовательность процессов на молекулярном или коллоидном уровне, происходящих при введении суперпластификаторов в цементные системы.

Продолжающийся рост потребления твёрдого топлива - угля, горючих сланцев и торфа привёл к катастрофическому загрязнению окружающей среды отходами их сгорания - золами и топливными шлаками. Проблема утилизации отходов в настоящее время - это уже не только вопрос выгоды и экономии материальных ресурсов, сколько проблема экологии. Работы в этой области финансируются правительствами, степень загрязнения окружающей среды регулируется законодательством, создаются ассоциации как внутри страны, так и международные.

Миллионы тонн золошлаковых отходов находятся в золоотвалах Светлогорской ТЭЦ, Оршанской, Минской ТЭЦ-3 и других Республики Беларуси. Только на Березовской ГРЭС (Брестская область) их скопилось около 1,5 млн. тонн. Объём использования золы и золошлаковых отходов в 1990 году в бывшем СССР составлял около 29 миллионов тонн в год, в том числе в

строительстве и производстве строительных материалов - 19,7 миллионов тонн. Возможность осуществления крупномасштабных мероприятий по применению зол и шлаков в строительстве обеспечивается результатами многочисленных исследований, технико-экономическими разработками, проектными материалами, нормативными документами по оценке свойств зол и шлаков и их пригодности для использования в разных областях строительства.

Накопленный в течение 1985-1990 годов некоторый опыт использования высококальциевой сланцевой золы при производстве сборных железобетонных изделий на Гродненских заводах ЖБИ показал, что при определённых условиях зола успешно может применяться взамен части цемента. Вместе с тем, из-за значительного колебания вещественного состава пылевидных сланцевых зол меняются и свойства смешанного вяжущего (прочность, равномерность изменения объёма, морозостойкость и другие), а это в ряде случаев вызывает появление брака железобетонных изделий. Неясными оставались вопросы структурообразования и твердения смешанного вяжущего, коррозии арматуры в бетоне.

Все это и предопределило необходимость исследования способов подготовки и введения сланцевых зол, рациональных составов бетонных смесей, технологических свойств смесей, физико-механических и деформационных свойств бетонов, механизма упрочнения бетонов на смешанном вяжущем во взаимосвязи с содержанием золы в смешанном вяжущем, видами изделий и условиями их эксплуатации.

Положительные результаты исследований позволили организовать массовое применение высококальциевой золы на заводах ЖБИ Республики Беларусь и получить значительный экономический эффект.

Глава 1

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ДОБАВКАМИ

1.1 Структурные характеристики бетона с позиций механики дисперсных систем

Получение различного рода дисперсных структур с заданными механическими (деформационными) свойствами составляет одну из важнейших задач современной физико-химической механики. Для её решения необходима разработка двух проблем:

1) познание закономерностей механизма физико-химических процессов формирования различного рода твёрдых тел, структурированных дисперсных систем, строительных и конструкционных материалов с заданными механическими свойствами и структурой;

2) установление зависимостей механических свойств твёрдых тел и структурированных систем, т.е. особенностей протекающих в них процессов деформации и разрушения, от совокупностей механических факторов, температуры, состава и структуры исследуемого тела и его физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Конечная задача при этом состоит в получении материалов с заданными свойствами и структурой, с высокой прочностью и долговечностью в условиях эксплуатации и в научном обосновании оптимальных технологических процессов получения таких систем. Уже сейчас во многих странах сделаны попытки увязать закономерности построения в пространственных дисперсиях каркасов с их упруго-пластично-вязкими показателями [1]. Кроме того, проведено много научных исследований по регулированию механических характеристик таких систем [2]. Управление структурой и свойствами последних становится возможным путём регулирования ионообменных взаимодействий, изменения состава дисперсных фаз, введения адсорбирующих добавок (поверхностно-активных веществ), химического или адсорбционного модифицирования [2].

Согласно представлениям, развитым и принятым в физико-химической механике [1,2,3], под термином «структура» понимает-

ся пространственный каркас, образованными связями атомов, ионов, молекул, мицелл, кристаллических сростков и частиц коллоидных размеров. По характеру связей различают коагуляционную, кристаллизационную и конденсационную структуры [3, 4]. При этом твёрдые тела различной прочности и пластичности с различными механическими свойствами в первоначальной жидкости могут возникать двумя путями [2].

Кристаллизационное структурообразование – образование пространственных структур срастанием множества мелких кристалликов, возникающих из жидкой среды: переохлажденной жидкости или пересыщенного раствора, – либо путем развития сетки химических связей. Такие кристаллизационно-конденсационные структуры прочны, после механического разрушения не восстанавливаются, а разрушаются необратимо.

Образование коагуляционных структур. Они возникают вследствие коагуляционного сцепления частиц дисперсной фазы через тонкие остаточные прослойки, вытесняемой жидкой дисперсионной среды. Развитие коагуляционных контактов в достаточно концентрированных дисперсиях приводит к образованию пространственных сеток, охватывающих весь объем, занимаемый системой, и обладающих отчётливо выраженными прочностными свойствами. При самых малых напряжениях сдвига пространственные коагуляционные сетки ведут себя как твёрдое тело, т. е. способны деформироваться лишь упруго. Наряду с этим такие коагуляционные (твердообразные) дисперсные структуры обладают совершенной тиксотропией: они сравнительно легко разрушаются при механических воздействиях и столь же легко восстанавливаются при пребывании в покое.

В коагуляционной структуре частицы связаны между собой вандер-ваальсовыми силами через тонкие прослойки дисперсионной среды. Наличие последней облегчает процесс уплотнения, а также процесс перехода от коагуляционной к жёстко структурированной структуре в процессе сушки или твердения. Постепенное удаление воды с достаточно протяженных контактных границ обеспечивает сближение частиц по этим поверхностям и вызывает значительное повышение прочности материала. Устойчивые жидкие прослойки в местах коагуляционного сцепления (в виде жидкостной смазки)

обеспечивают полную обратимость сцепления и подвижность связи, что и обуславливает высокую эластичность формовочной массы.

Коагуляционная и кристаллизационная структуры – это крайние типы реальных состояний. Существует множество промежуточных структур. Одной из них является конденсационно-кристаллизационная структура. У структур данного типа связи между частицами образованы за счёт главных валентностей. Эти структуры возникают либо в результате образования прочных химических связей между частицами, либо вследствие сращивания кристалликов и являются упруго-хрупкими, или необратимо разрушающимися.

Известно, что бетонные смеси являются многофазными системами, в которых дисперсионной средой выступает вода, а дисперсной фазой – частицы заполнителя, вяжущего и воздушные включения. Детально структура бетонной смеси изложена в основополагающих работах И.Н.Ахвердова [5], Ю.М.Баженова [6], Н.П.Блещика [7] и других учёных-бетонщиков.

В смесях тяжёлого бетона твёрдая фаза представлена частицами крупного и мелкого заполнителей, цемента, занимающих до 90 % объёма бетонной смеси. При этом удельная поверхность компонентов в 1 м³ бетонной смеси составляет: крупного заполнителя примерно $0,2 \cdot 10^3$ м², мелкого заполнителя - $2,2 \cdot 10^3$ м², цемента $1 \cdot 10^5$ м². Газообразная фаза в смесях тяжёлого бетона до уплотнения представлена в виде воздушных полостей сообщающихся с атмосферой, замкнутых обводнённых пузырьков зацементированного воздуха, а также воздуха, находящегося в межзерновых капиллярах и порах заполнителей и её объём может составлять до 30 % объёма смеси. В процессе уплотнения из смесей тяжёлого бетона удаляются практически все крупные воздушные полости и остаются условно замкнутые пузырьки в количестве, как правило, не более 2 % от общего объёма смеси. Частицы заполнителей перераспределяются, образуя более плотную, чем первоначальная, упаковку. Поэтому цементные композиции можно классифицировать как твердообразные вязкопластичные жидкости, обладающие в разной степени свойствами твёрдого и жидкого тел [1, 2].

Известно, что свойства дисперсных систем во многом определяются степенью их дисперсности. В связи с этим практический интерес представляет определение места бетонных смесей с точки зре-

ния их дисперсности. Учитывая, что частицы дисперсной фазы бетонной смеси имеют различную форму, а система полидисперсная, то для оценки дисперсности используются известные понятия «эквивалентного» диаметра частиц и удельная поверхность частиц, т.е. суммарная поверхность единицы массы или объёма частиц [8]. Смеси тяжёлых бетонов, широко применяемых на практике составов, имеют суммарную удельную поверхность дисперсной фазы 500...600 см²/г, газобетонов более 3000 см²/г. С учётом зависимости (рис.1.1), представленной в работе [9], можно утверждать, что по дисперсности бетонные смеси занимают промежуточное положение между грубодисперсными и микрогетерогенными системами. При этом свойства микрогетерогенных систем во многом совпадают со свойствами коллоидных систем [9] и определяются поверхностными явлениями, а свойства грубодисперсных или зернистых систем – их объёмно-массовыми характеристиками.



Рисунок 1.1 - Зависимость площади удельной поверхности дисперсной системы от размера частиц [9]: I – молекулярно-дисперсные; II – коллоидные; III – микрогетерогенные; IV - грубодисперсные

Учитывая, что бетонные смеси в отличие от классических систем состоят из нескольких фаз, для тех случаев, когда необходимо рассмотрение этой системы в целом, предложено их квалифицировать как дисперсно-зернистые системы [10]. Одновременно, дисперсно-зернистые системы относятся к связанным дисперсным системам, степень структурообразования которых определяется концентрацией, дисперсностью и активностью поверхности частиц твёрдой фазы [11]. Связи в них на ранних стадиях (до начала процессов схватывания и твердения) обеспечиваются межфазными и межчастичными взаимодействиями. Межфазные взаимодействия определяются преимущественно различными типами адсорбционных и хемосорбционных связей.

Одним из факторов, влияющих на процессы структурообразования в дисперсных системах, является взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой, а действенным способом управления свойствами системы является применение поверхностно-активных веществ [12, 13, 14]. Сорбируясь на поверхности частиц и создавая вокруг них гелеобразную оболочку, ПАВ качественно изменяет характер контактов. Сорбированные молекулы ПАВ принимают участие в образовании коагуляционных связей, соединяющих пространственной структурной сеткой крупнодисперсные частицы дисперсной фазы. Явное преобладание коагуляционных связей с увеличением содержания ПАВ, контактирование не непосредственно поверхностей частиц, а сорбционных оболочек ПАВ, делает структуру массы более подвижной и легко деформируемой, о чём свидетельствуют уменьшение значений модулей упругости и эластичности, а также снижение вязкости смеси.

Поэтому в процессах структурообразования поверхностно-активные вещества в виде добавок высокомолекулярных соединений интенсифицируют возникновение коагуляционной структуры и повышают начальную прочность формовочной массы. Для оценки процессов структурообразования цементных дисперсий различного состава в работе [15] предложена полная кривая структурообразования и дана её физико-химическая трактовка. Процесс структурообразования разделён на четыре стадии, отражающие коллоидно-химическое и деформационное состояние систем.

Первая стадия – интенсивная гидратация (рис.1.2). Процесс про-

текает с максимальной скоростью и выражается в коагуляции коллоидных частиц и образовании к концу стадии пространственного каркаса коагуляционной структуры, содержащей покрытые гидратными новообразованиями частички исходных веществ (например, клинкера). Такая перестройка системы сопровождается ростом электропроводности, рН среды, тепловыделения и уплотнения системы (повышение концентрации).

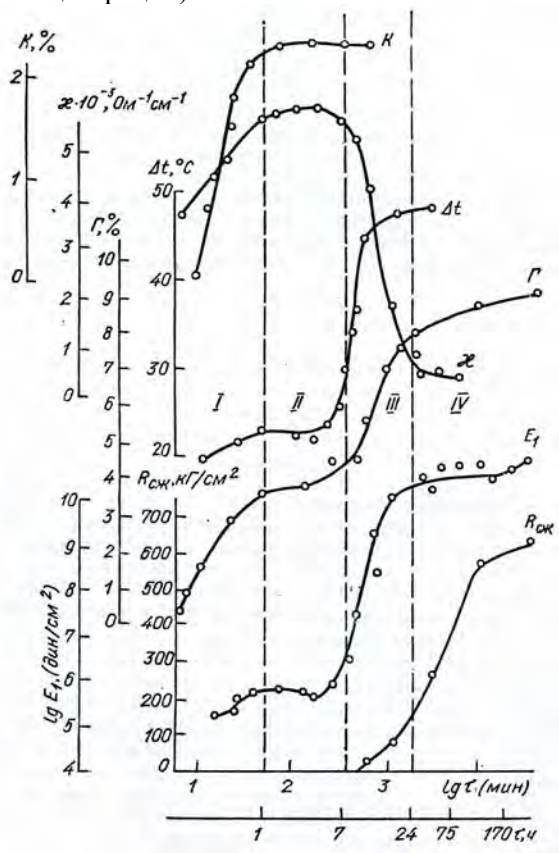


Рисунок 1.2 – Полная кривая процессов структурообразования E_1 твердеющих систем в нормальных условиях в течение 28 суток и кривые тепловыделения Δt , изменения степени гидратации Γ , предела прочности $R_{сж}$, удельной электропроводности z и контракции K . (Штриховыми линиями обозначены стадии структурообразования) [15]

Вторая стадия – развитие пространственной коагуляционной структуры. Рост рН и электропроводности свидетельствует о наличии большого количества свободных ионов. В этот период проявляются деструктивные явления, о чем свидетельствует спад значений модуля быстрой эластической деформации и переход гидратных новообразований в термодинамически более устойчивые формы.

Третья стадия – образование пространственного каркаса кристаллизационной структуры, о чем свидетельствует рост модуля упругости и тепловыделения. Коагуляционные контакты перерастают в кристаллизационные, при этом значительно повышается степень гидратации. Величины рН и электропроводности падают, поскольку свободные ионы вступают в гидратные кристаллообразования.

Четвертая стадия – незначительный рост упругости и основное повышение прочности за счёт субмикроструктурной, медленно развивающейся структуры гидросиликатных минералов.

В результате накопленного опыта можно прийти к такому выводу, что регулирование деформационно-релаксационных свойств коагуляционных структур можно осуществлять тремя путями: изменением размера части и толщины их гидратных (сольватных) слоёв, изменением особенностей формирования контактов и их распределением в объёме системы, перестройкой кристаллической структуры исходных фаз. Для реализации этих путей существуют разнообразные физико-химические, механические и другие методы управления механическими (деформационными) характеристиками структурированных дисперсных систем.

В процессе приготовления и укладки бетонные смеси должны обладать предельной устойчивостью и высокой подвижностью [6, 10]. Для этого в промышленной технологии широко используются мономерные и полимерные пластификаторы, а также поверхностно-активные вещества – как разжижители и стабилизаторы. Применение таких добавок позволяет повысить агрегативную и кинетическую устойчивость цементных дисперсий и их массовую без существенной потери подвижности и текучести.

Комплексное рассмотрение вопросов получения структурированных дисперсий с учётом свойств исходных компонентов и особенностей их физического, физико-химического и механического видоизменения (на молекулярном и надмолекулярном уровнях) [4, 10], а

также требований, регламентируемых производственными циклами, позволяет целенаправленно осуществлять технологические процессы производства модифицированных бетонных смесей с требуемыми механическими и эксплуатационными показателями.

Отсутствие единой теории о взаимодействиях в системе «твёрдая фаза – раствор высокомолекулярных соединений» привело к тому, что до сих пор подбор химических добавок ведётся эмпирическим путём.

Задача реологии по определению П.Ф.Овчинникова [16], а по нашему мнению и физико-химической механики модифицированных бетонных композиций состоит в том, чтобы попытаться заложить твёрдый фундамент общетеоретических представлений там, где пока царит технологическая «кухня» и где метод проведения многочисленных опытов типа «смешал–попробовал – плохо – выбросил – снова смешал – попробовал–...» заменить разумным подходом по принципу «сначала подумал, что нужно получить, а потом сделал, зная, что получится». Специфические закономерности и примеры методов управления реологическими и физико-механическими свойствами дисперсных структур – модифицированных бетонных композиций изложены в последующих разделах настоящей работы.

1.2 Классификация добавок и критерии определения их эффективности

Исторически устоялось разделение компонентов цемента и бетона на основную и дополнительные категории. При этом огромный по объёму использования и функциональной значимости класс материалов – регуляторов технологических процессов, составов и свойств цементов, бетонных смесей и бетонов как бы традиционно выделяется в дополнительную категорию, называемую добавками.

Термин «добавка», как хорошо известно, охватывает химические и минеральные вещества неорганической и органической природы, растворимые и нерастворимые, инертные и реакционно-способные, жидкие и твёрдые, в т.ч. в дисперсном состоянии. В отечественной нормативной и научно-технической литературе кроме термина «добавки» зачастую употребляются наименования модификаторы или,

что совершенно неправомерно, наполнители. В стандартизированной международной терминологии [17, 18] различают: admixtures или добавки, вводимые в количестве до 5 %, и additives - более 5% от массы цемента. Аналогичные термины - domieski и dodatki приняты в Польше. В Республике Беларусь добавкой называют вещество, вводимое в бетон для изменения (модификации) его свойств в количестве до 5 % от массы цемента [19].

Зарубежный опыт показывает, что более 70 % всего объёма бетона укладывается с применением химических добавок. Несмотря на некоторое удорожание стоимости бетона, применение добавок экономически оправдано из-за улучшения ряда технологических параметров и повышения эксплуатационных свойств бетонов.

Номенклатура химических добавок для бетонов весьма обширна [20]. В тяжелых, мелкозернистых и лёгких бетонах добавки применяют с целью:

- улучшения технологических свойств бетонных смесей: повышения удобоукладываемости: перекачиваемости, снижения водо- и раствоороотделения;
- повышения защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре;
- регулирования потери подвижности бетонной смеси во времени, скорости процессов схватывания, твердения и тепловыделения, повышения защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре;
- сокращения продолжительности тепловой обработки бетона, ускорения сроков распалубки и загрузки конструкций при естественном твердении;
- повышения защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре;
- повышения прочности, водо- и газонепроницаемости бетона;
- повышения морозостойкости, стойкости бетона и железобетона в различных агрессивных средах;
- повышения защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре;
- придания гидрофобных свойств поверхности бетона;
- уменьшения расхода цемента;
- регулирования деформаций усадки и расширения;

- экономии топливно-энергетических ресурсов.

Классификация добавок в бетон предопределяется различными подходами и признаками. В качестве основных принципов классификации добавок могут быть выбраны:

- механизм их действия на гидратацию основных составляющих цемента;
- химический состав добавки и структура молекулы;
- основной технологический эффект действия в цементных композициях;

В.Б.Ратиновым и Т.И.Розенберг [21] предложена классификация добавок по механизму их действия на процессы схватывания и твердения вяжущих с учётом возможности их взаимодействия с продуктами гидролиза и гидратации цементного клинкера. Они делят добавки на четыре класса: 1) изменяющие растворимость вяжущих материалов и не вступающие с ним в химическую реакцию; 2) реагирующие с вяжущими материалами с образованием трудно-растворимых или мало диссоциированных соединений; 3) добавки – готовые центры кристаллизации; 4) поверхностно-активные вещества. Подобная классификация весьма удобная для электролитов, но добавок ПАВ касается только в общем виде. Наиболее детальная классификация добавок органических веществ была предложена Ф.М.Ивановым [22], основанная на механизме их действия на процессы гидратации цемента и видах образуемых структур цементного камня и бетона.

В классификации Американского института бетонов [18] добавки разделены на 8 групп от А до S в зависимости от вида исходных материалов и с учётом механизма действия на цементные композиции.

Согласно европейскому стандарту DIN EN 934-2 [23] принята следующая классификация добавок: пластифицирующие и суперпластифицирующие; воздухововлекающие; снижающие водопроницаемость; ускорители твердения; замедлители твердения; стабилизирующие добавки.

Минеральные добавки в соответствии с EN 206-1 [24] подразделяют всего на два типа: практически инертные и обладающие пущолановыми или скрыто гидравлическими свойствами. Очевидна недостаточность этой систематизации в связи с успешным исполь-

зованием ряда активных минеральных добавок на основе оксидов алюминия, сульфоалюминатов и др., приводящих к значительному ускорению твердения, безусадочности и расширению [25].

В работе [26] добавки по механизму взаимодействия с материалом матрицы разделены на следующие типы:

1) химически активные вещества, внедряющиеся в состав структурных элементов основного материала (например, микрокремнезём в цементных бетонах);

2) стимуляторы структурообразования – твёрдые зародыши кристаллизации (хлориды и сульфаты в цементных бетонах);

3) межструктурные пластификаторы – ПАВ и другие добавки, термодинамически несовместимые с матрицей, выполняющие роль внутренней смазки между её структурными элементами (гидрофобизаторы в цементных бетонах);

4) ПАВ – супер-, гиперпластификаторы в цементных композициях, выполняющие роль десорбентов воды из адсорбционного слоя.

Следует отметить, что предложенная схема показывает только общий характер влияния добавок на структурообразование гетерофазных композиций, а как будет показано нами ниже, указанный авторами механизм взаимодействия с материалом матрицы для добавок-пластификаторов не является определяющим.

Физико-химический подход, основанный на знаниях о механизмах действия добавок на элементарные стадии гидратации – смачивание, адсорбцию, зародышеобразование, химические реакции, а также учитывающий структуру молекулы добавки, является важным и интересным, но не получил должного развития в связи с методологическими сложностями их выделения и количественного описания [21, 28]. Такой подход, основанный на взаимосвязи строения и свойств химических добавок с их влиянием на технологические свойства бетонных смесей и строительно-технические свойства бетонов, был реализован проф. Батраковым В.Г. при исследовании кремнийорганических соединений и разработке модификаторов многоцелевого назначения [28]. По взаимодействию с жидкой фазой цементного клинкера выделены три основные группы добавок ПАВ:

- образующие труднорастворимые или малодиссоциирующие продукты;

- коагулирующие в присутствии ионов электролитов;
- химически не взаимодействующие.

К основным классификационным признакам ПАВ как модификаторов цементных систем отнесены [28]: вид и положение функциональных групп в молекуле, природа радикала и его строение, значения гидрофильно-липофильного баланса в молекуле олигомера, степень растворимости продуктов взаимодействия олигомеров с жидкой фазой цементного камня.

Проф. Калашниковым В.И. в исследованиях конформационного состояния молекул пластификаторов ряда алифатических, карбо- и гетероциклических соединений [29] и его влияния на адсорбционную и пластифицирующую способность предложена классификация способов пластифицирования дисперсных систем и особенностей протекания адсорбции суперпластификаторов. Показано влияние отдельных признаков химического строения добавок (вид соединения, структура молекулы) на пластифицирующую способность в дисперсных системах.

Большинство добавок обладает полифункциональностью свойств, однако преобладающим является какое-либо одно из них. На этом принципе и построена классификация добавок по основному эффекту действия, положенная в основу СТБ 1112-98 [31] в Республике Беларусь, где по основному эффекту действия выделено четыре группы добавок пластификаторов. В стандарте регламентированы технические требования к каждой группе добавок, гармонизированные с требованиями европейских стандартов DIN EN 934-2, 934-3, 934-5, 480-6. Способы определения эффективности добавок определены в межгосударственном стандарте ГОСТ 30459-2003 [32].

Обилие на отечественном рынке разновидностей добавок пластификаторов и комплексных на их основе затрудняет работу практиков. Методика оценки эффективности добавок, регламентированная ГОСТ 30459-2003, не охватывает всех параметров, поэтому рядом учёных предлагаются альтернативные методики для расчёта критериев эффективности добавок.

В последние годы в Ростовском государственном строительном университете (РГСУ) и в Пензенской государственной архитектурно-строительной академии (ПГАСА) разработаны критерии оценки

эффективности добавок суперпластификаторов (СП) в бетоне [33, 34]. Оценка эффективности СП по разработанным методикам сводится к нижеизложенным основным положениям.

Поскольку при применении СП неизбежно изменение величины В/Ц, естественно, произойдет изменение всех свойств бетона, связанных с В/Ц (прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, усадка и др.) Для учёта указанного эффекта все результаты целесообразно приводить к значениям при равной величине В/Ц, используя для этого известные в бетоноведении формулы.

Разработанная в ПГАСА методика классификационной оценки цемента предусматривает сравнение суточной прочности равнопластичных мелкозернистых смесей состава 1:2, изготовленных с суперпластификаторами и без них. При этом цементы I класса должны обеспечить через одни сутки прочность мелкозернистого бетона не менее контрольной, II класса – от 50 до 100 % от контрольной и III класса – до 50 %. Предложенная классификация позволяет осуществить выбор цемента для ускоренного набора суточной прочности бетонов с суперпластификаторами.

Дополнительно предлагается определять показатели:

- торможения K_t и ускорения K_y набора суточной прочности цемента, раствора или бетона с суперпластификатором по сравнению с контрольным составом в равнопластичных смесях;
- концентрационно-водоредуцирующую чувствительность цемента к СП, определяемую по выражению

$$\hat{E}_* = \frac{\Delta \hat{A}_x}{\hat{N}_t} \quad (1.1)$$

где ΔV_d – водоредуцирующее действие, в % относительно контрольного состава;

S_{II} – дозировка СП в % от массы цемента.

- эффективный коэффициент набора суточной прочности цементного камня, раствора, бетона с СП с учетом водоредуцирования

$$K_3 = K_c V_d \quad (1.2)$$

где: $\hat{A}_{\bar{A}} = \frac{(\hat{A}/\ddot{O})_i}{(\hat{A}/\ddot{O})_i}$, а $(В/Ц)_н$ и $(В/Ц)_п$ – соответственно водоце-

ментное отношение непластифицированных и пластифицированных цементных композиций.

Похожие критерии эффективности добавок пластификаторов для стадии применения разработаны в РГСУ: снижение водопотребности ΔB_{\min} , повышение прочности z_{\min} , влияние на гидратационную активность цемента K_{\min} , повышение прочности для равноподвижных смесей C_{\min} и влияние на деформации усадки S . Все критерии имеют физический смысл, приведены численные характеристики для различных добавок, а методики легко воспроизводимы.

Проф. А.В.Ушеровым-Маршаком [35] в качестве основного критерия принято изменение степени гидратации вяжущего k_a во времени. Дополнительными критериями служат продолжительность индукционного периода k_τ и скорость взаимодействия k_ϕ . В качестве количественного показателя предложен индекс эффективности добавки $E_{a/c}$, определяемый по формулам с применением трех вышеуказанных критериев в зависимости от схемы влияния добавки пластификатора.

Такой подход позволяет несколько приблизиться к пониманию сути действия добавок и к прогнозу их эффективности. Поскольку характер и эффективность модифицирования цементных композиций химическими добавками определяется видом строения последних, то правильнее вести речь о проектировании модификаторов на стадии их создания. Установленные закономерности изменения свойств цементных композиций от строения химических веществ лежат в основе модифицирования бетонных смесей и получения бетонов с заданными строительно-техническими свойствами.

1.3 Применение добавок-пластификаторов для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов

Пластификаторы бетонных смесей давно и прочно завоевали ведущее место среди множества добавок, применяемых в технологии бетона. Эти добавки в разной степени обладают водоредуцирующим (водопонижающим) эффектом, позволяют: экономить цемент

или значительно повысить прочность при сохранении равной подвижности с бездобавочным бетоном, при сохранении водоцементного отношения получить высокоподвижные или литые бетонные смеси; резко снизить время вибрации при укладке бетонной смеси, а в ряде технологий исключить высокочастотную вибрацию или заменить её непродолжительным низкочастотным воздействием для улучшения распределения смеси в форме; снизить энергозатраты и трудоёмкость; повысить качество конструкций. При этом коренным образом улучшаются условия труда при укладке и уплотнении бетонной смеси.

Суперпластификаторы открывают перспективу производства конструкций из высокопрочного бетона без наращивания объёмов выпуска энергоёмких цементов марок 550 и 600, значительно расширяют области применения шлако- и пуццолановых портландцементов.

Не все пластифицирующе-водоредуцирующие добавки в одинаковой мере снижают количество воды затворения бетона. Их эффективность зависит от их химического состава и механизма пластификации смеси.

По химическому составу пластифицирующе-водоредуцирующие добавки делятся на лигносульфаты, меламинформальдегидные и нафталинформальдегидные олигомеры, полиакрилаты и поликарбонилаты. Первый тип добавок относится к пластификаторам, остальные - к суперпластификаторам. Различие эффективности отдельных типов добавок обуславливается различием механизмов увеличения различными добавками пластичности и подвижности бетона.

Длительное время в технологии бетона основным пластификатором бетонных смесей была добавка СДБ и продукты её переработки ЛСТ [36, 37, 38]. Строение и состав лигносульфонатов весьма сложны, структурная формула приведена в подразделе 3.2 и содержит гидроксильные группы ($-\text{OH}$), метоксильные ($-\text{OCH}_3$), фенильные кольца ($-\text{C}_6\text{H}_5$) и сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$). Однако вызываемое добавкой при повышенных дозировках (более 0,25 %) замедление схватывания и снижение прочности бетона заметно понижает её эффективность. Кроме того, воздухоовлекающая и диспергирующая способность ЛСТ существенно зависит от молекулярной мас-

сы [37]: наибольшим воздухововлечением характеризуются низкомолекулярные фракции, а ЛСТ с молекулярной массой более 15 000 не приводят к снижению поверхностного натяжения на границе «вода-воздух» и практически не вовлекают воздух. Пластифицирующая способность добавки слабо зависит от молекулярно-массового состава ЛСТ, а адсорбционная способность и стабилизирующее действие на структурообразование вяжущего для высокомолекулярных фракций сильно возрастает [37]. Фракции с молекулярной массой выше 12 000 адсорбируются на цементе полностью, что повышает подвижность и замедляет твердение цементных систем. Такое влияние высокомолекулярных фракций добавки СДБ авторы объясняют влиянием добавки на контакты между зёрнами гидратов цемента, что и снижает прочность бетона.

Различными авторами, изучавшими механизм структурообразования в цементных суспензиях [39] и в разбавленных суспензиях гипса и силикатов [40] в присутствии гидрофильных пластификаторов, показано, что наряду с адсорбцией добавки на поверхности безводного вяжущего значительную роль в этих процессах играет и стабилизация добавкой зародышей новообразований. С этих позиций объясняют, например, повышение концентрации растворимых компонентов в жидкой фазе в присутствии ССБ.

Известны многочисленные исследования, направленные на повышение эффективности лигносульфонатов, создание на их основе добавок, по своей эффективности приближающихся к суперпластификаторам [38, 41]. Ряд добавок (ЛСТМ-2, ПЛС-1, ХДСК и др.) был доведён до опытно-промышленное внедрения, но широкого выпуска таких добавок не получилось. Очевидно, это обусловлено тем, что лигносульфонаты – отходы целлюлознобумажной промышленности и обладают весьма высокой нестабильностью своих свойств и это должно учитываться при их применении или создании на их основе комплексных добавок.

В настоящее время в России с использованием лигносульфонатов относительно стабильного состава изготавливают комплексные добавки Линамикс П-90, Полипласт СП-3, Лигнопаны различных марок и другие.

Согласно нормативному документу по применению добавок [20] в Республике Беларусь рекомендуется к применению 17 видов до-

бавок-пластификаторов различной эффективности и ещё больше – в виде комплексных добавок. При этом официально зарегистрированы и прошли сертификацию в качестве пластифицирующих добавок более 40 различных органических веществ [42].

В общем случае адсорбционная и пластифицирующая способность соединений определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются длина и характер углеводородной цепи, а также их молекулярная масса. С этой точки зрения более перспективно применение в качестве высокоэффективных пластификаторов соединений линейной структуры, включающей радикалы типа нафталина, меламина, антрацена, фенола и функционально-активные группы типа сульфо- и карбокси-групп, моно- или полиоксикарбоновых кислот и др., способных реагировать с минералами цементного клинкера и продуктами их гидратации [28].

В 60-е годы прошлого века вначале за рубежом, а позже и в СССР были разработаны более эффективные пластификаторы I – ой группы (по СТБ 1112-98), так называемые добавки суперпластификаторы [43, 44, 45]. Суперпластификаторы – синтетические полимерные добавки в бетонные смеси – часто представляют собой сложные продукты органического синтеза, для которого используются производные гетероциклических и ароматических соединений. Суперпластификаторы (СП) – это слабощелочные или нейтральные водорастворимые олигомерные продукты с молекулярной массой примерно 200–3000, содержащие, как правило, сульфогруппу в боковой цепи. Добавки оказывают на бетонную смесь сильное разжижающее действие без снижения прочности бетона. Это позволяет применять значительно более высокие их дозировки по сравнению с обычными пластификаторами и соответственно получать более высокий пластифицирующий эффект [28, 44].

Например, введение 0,4-0,8 % от массы цемента добавки *Melment* сокращает расход воды в бетонной смеси на 11-23 %. На равноподвижных смесях добавка позволяет экономить цемент или повысить на 20-35 % прочность бетона [44]. Важным преимуществом препарата *Melment* (помимо высокой пластифицирующей способности) является ускорение твердения цемента, что позволяет сократить производственный цикл изготовления изделий.

Согласно [28] суперпластификаторы в зависимости от химического состава подразделяют на четыре группы:

1. Сульфированные меламинаформальдегидные соединения (олигомеры) и комплексы на их основе.
2. Сульфированные нафталинформальдегидные соединения (олигомеры) и комплексы на их основе.
3. Модифицированные лигносульфонаты.
4. Производные полиоксикарбоновых кислот

По имеющимся сопоставительным данным, суперпластификаторы первых двух групп эффективнее продуктов на основе лигносульфонатов и полиоксикарбоновых кислот.

Сегодня определена роль минералогического и вещественного состава цементов при оценке эффективности применения суперпластификаторов олигомерно-полимерного состава. Так, добавка С-3 для получения равнозначного эффекта пластификации бетонных смесей на высокоалюминатных портландцементях должна вводиться в более высоких дозировках, чем в смеси на средне- и низкоалюминатных цементах. Вещественный состав цемента имеет не меньшее значение. Эффект разжижения одних и тех же СП в портландцементях с минеральными добавками высокой гидравлической активности меньше, чем при использовании минеральных добавок низкой активности.

Необходимо учитывать побочные эффекты влияния суперпластификаторов: они обычно замедляют сроки схватывания бетонных и растворных смесей, а достигнутая с их помощью пластичность теряется достаточно быстро через 30-60 мин. Замедление схватывания в большей степени наблюдается в смесях, содержащих суперпластификаторы нафталинформальдегидного типа по сравнению с суперпластификаторами на меламиновой или поликарбоксилатной основе.

В БНТУ (ранее - БПИ) нами были разработаны пластифицирующие добавки на основе модифицированных алифатических эпоксидных смол [46], действующим веществом которых являются соли нитроновых кислот [47]. Добавка является пластификатором II группы и при снижении расхода воды на 14-17% повышает прочность бетона после пропаривания до 45 % [48].

Позже была разработана добавка суперпластификатор бетонной смеси М-1 – продукт карбоксилирования фенолоформальдегидного олигомера [49]. При введении добавки М-1 в количестве 0,4-0,8 % от массы цемента и снижении расхода воды на 15-20 % прирост прочности бетона после пропаривания составляет 15-20%.

Наиболее эффективными суперпластификаторами являются плоскостно-сетчатые сульфонируемые и конденсированные структуры на основе сопряженных полиароматических соединений, величина молекул которых меньше либо равна размерам микропор и микротрещин гидратирующихся полиминеральных частиц и флюкул. Увеличение размеров приводит к повышению вязкости жидкой фазы цементно-водных паст и суспензий и к стабилизации флюкул минеральных частиц в процессе гидратации.

Вместе с тем, суперпластификаторы не отличаются универсальным действием (эффект повышения подвижности смеси и прочности бетона зависит от алюминатности цемента, от молекулярно-массового распределения фракций добавки), поэтому для решения конкретных технологических задач должны применяться различные типы добавок.

Стремительное распространение современных технологий в бетоноведении (в том числе высокопрочных и самоуплотняющихся бетонов) послужили предпосылками для разработки разжижителей следующего поколения с улучшенными технологическими эффектами. К ним относятся добавки, получившие название гиперпластификаторы, химическую основу которых составляют поликарбоксилатные полимеры, позволяющие получить значительно больший эффект по сравнению с традиционными СП.

Если действие традиционных суперпластификаторов основано на адсорбции на цементных частицах с последующим электростатическим их отталкиванием, то действие гиперпластификаторов согласно [50] базируется на стерическом отталкивании частиц цементного геля за счёт использования полимеров с линейно-поперечными связями двух- или трёхмерной формы. Одновременно затрудняется взаимодействие гидратирующихся цементных частиц за счёт объёмистых боковых цепей адсорбированных на них молекул полимера. Решающее преимущество этих добавок – их сильный эффект пластификации для смесей с низким водоцементным отно-

шением и высокая продолжительность его сохранения – до двух часов в зависимости от комбинации сырья, более высокая активность и в 3-5 раз меньший расход в бетоне [50].

На основе модифицированных поликарбоксилатов разработана серия гиперпластификаторов: Sika ViscoCrete – 5-000, Стахемент-2000, Melflux, Flux-1 и др. [51]. Добавки не содержат хлориды, обладают водоредуцирующей способностью до 30 % и ускоряют твердение бетона в раннем возрасте, благодаря редукции воды. Основа добавок – модифицированный поликарбоксилат.

Подобные импортные продукты появились и на рынке Беларуси [42]. Однако серьёзным препятствием их массового применения является высокая стоимость. В Республике Беларусь нашёл широкое применение отечественный комплексный гиперпластификатор ГП-1, состоящий из пластификатора на поликарбоксилатной основе и пеногасящего компонента [52]. Как показали исследования, ГП-1 по основным свойствам не уступает зарубежным аналогам. Его водоредуцирующая способность составляет около 37 % при дозировке 0,4 % от массы цемента, что соизмеримо с пластифицирующей способностью зарубежных суперпластификаторов Стахемент-2000, Sika ViscoCrete HE 20. При этом стоимость ГП-1 ниже в среднем на 20%.

Специфика ситуации, сложившейся на рынке, заключающаяся в использовании нецивилизованных методов конкуренции, искажении в некоторых публикациях и изданиях опыта производства и применения химических и минеральных добавок, сокрытии химического состава или действующего вещества добавки, в странах СНГ по крайней мере за последнее десятилетие, затрудняет дать правильную оценку эффективности её состава и области применения добавок.

1.4 Проблемы корреляционной связи химического строения молекул органических добавок со свойствами цементных композиций

Проблема моделирования связи между структурой и свойствами органических соединений представляет собой одну из фундаментальных проблем современной химии. Найденные закономерности

позволяют, минуя эксперимент, прогнозировать свойства новых химических соединений непосредственно по их структуре и могут быть использованы для планирования целенаправленного поиска соединений с заданными свойствами, при разработке новых теорий о связи свойств веществ с их строением, а также при изучении механизмов действия активных соединений.

Приведём краткую характеристику наиболее распространённого современного подхода [53,54] к моделированию связи «структура-свойство». Имеется выборка соединений с известными численными значениями некоторого свойства этих соединений. Структура соединений описывается при помощи набора молекулярных параметров x_1, \dots, x_n , в качестве которых используются топологические, электронные, геометрические характеристики молекул или значения каких-либо физико-химических свойств. Как правило, математическая модель связи «структура-свойство» в рамках этого подхода имеет вид уравнения, связывающего численные значения исследуемого свойства y и молекулярных параметров x_1, \dots, x_n при помощи некоторой функции f :

$$y=f(x_1, \dots, x_n). \quad (1.3)$$

Вид функции f предполагается известным, однако f зависит от ряда подгоночных параметров. Эти параметры подбираются по известным численным значениям рассматриваемого свойства соединений заданной выборки так, чтобы соотношение (1.3) выполнялось бы как можно более точно на этой выборке.

Модели связи «структура-свойство» могут иметь и другую форму, отличную от уравнения (1.3). Например, используются модели, определяемые заданием некоторой количественной меры молекулярного подобия $d(S_1, S_2)$ пары соединений S_1 и S_2 , характеризующей количественно степень их сходства. Принцип расчёта свойств соединений в рамках этого подхода базируется на постулате «близкие структуры имеют близкие свойства»: для оценки свойства какого-либо соединения S_0 в базе данных находят соединение S , ближайшее к S_0 по мере d , и полагают, что значения свойств этих соединений равны.

Важное место в вышеуказанных исследованиях занимают способы количественного описания структуры молекул, т.е. выбор параметров x_1, \dots, x_n . От этого выбора значительно зависит эффектив-

ность модели. Параметры x_1, \dots, x_n могут быть как экспериментальными, так и расчётными. Использование расчётных параметров в моделях связи «структура-свойство» более предпочтительно, т. к. они могут быть вычислены даже для гипотетических структур. Для получения этих параметров в качестве основы используется классическая структурная формула молекулы, которую можно рассматривать как меченый граф.

Интенсивное развитие данного направления связано, прежде всего, с широким внедрением ЭВМ в химические исследования, созданием баз данных по структурам и свойствам соединений, а также доступностью вычислительной техники для химиков. Все это делает возможным проводить статистический анализ накопленной информации с целью выявления различных скрытых закономерностей. Однако, несмотря на наличие большого числа отдельных, частных результатов в этой области, полученных для конкретных свойств и выборок соединений, общие, универсальные, теоретически обоснованные методы построения и исследования моделей вида (1.3) в настоящее время не разработаны. В задачах такого типа заранее неизвестно, от каких именно структурных особенностей и каким образом зависит данное свойство.

Проблема установления связи между структурой, свойствами химических добавок и их влиянием на свойства цементных композиций является актуальной и в технологии бетона. До настоящего времени в процессе «формулизации» технологии бетона учёт влияния химических добавок ведётся с помощью различных эмпирически подобранных коэффициентов, без учёта их свойств и химической структуры. Это приводит к тому, что многие формулы оказываются лишёнными всякой логики. Кроме того, установление количественной связи между структурой химических добавок и свойствами цементных композиций необходимо для прогнозирования их влияния на цементные системы, целенаправленного синтеза более эффективных аналогов, что обеспечивает выход на новый уровень качества строительных материалов.

Отдельными исследователями [55, 56, 57, 58, 59] предпринимались попытки изучения влияния вида содержащихся в добавке функциональных групп на механизм её действия. Так, наличие в составе высокомолекулярных веществ карбоксильных групп интен-

сифицирует растворение и возникновение первичных коагуляционных структур; гидроксильных (в линейной макромолекуле) – стабилизацию гидратных фаз на стадии зародышеобразования; амидных групп – флокуляцию или стабилизацию в разбавленных суспензиях и усиление коагуляционных структур из частиц исходного вяжущего, скрепленных адсорбированным полимером, в концентрированных суспензиях [57]. По другим данным [56], водорастворимые органические соединения, содержащие гидроксильную, карбоксильную или карбонильную группу, действуют либо как ускоритель, либо как замедлитель гидратации C_3A в зависимости от уровня растворимости и состава.

В работе [57] высокомолекулярные поверхностно-активные вещества по пластифицирующему действию в зависимости от их состава разделены на три группы:

а) непластифицирующие добавки – ВМ ПАВ с большой молекулярной массой (более 100000), содержащие активные полярные группы в алифатической цепи;

б) пластификаторы, действие которых сопровождается снижением начальной прочности – ВМ ПАВ поликонденсационного типа с полярными группами у ароматического кольца;

в) пластификаторы, не вызывающие снижения начальной прочности – ВМ ПАВ поликонденсационного типа с полярными группами у кольца и содержащие третичный жирноароматический азот в основной углеводородной цепи.

Авторы [58] исследовали изменение пластифицирующих свойств пропилового эфира линолевой кислоты на гипсовом вяжущем. Изменения пластифицирующих способностей фиксировались в процессе изменения функционального состава исходного эфира. В ходе его химической модификации по месту расположения кратных связей к молекуле кислоты присоединялись атомы хлора, гидроксигруппы, ацетатные и сульфогруппы. Установлено, что наличие в молекуле хлора практически не меняет пластифицирующей активности исходного эфира. При введении в состав эфира гидроксильных групп пластифицирующая активность резко увеличивалась и достигала 13 % при содержании модифицированного эфира 0,025-0,1 %. Ацетилирование спиртовых групп приводило к дальнейшему росту пластифицирующего эффекта до 22-23 % при содержании добавки

0,05-0,125 %. Введение сульфогруппы в состав эфира также повышало пластифицирующий эффект до 30-35% при содержании добавки 0,5-1,2 %.

Рахимбаевым Ш.М. исследовано [59] влияние специально подобранных органических веществ на сроки схватывания цементных суспензий при температуре 75°C и выше, применительно к тампонажным растворам. Установлено, что большинство эффективных замедлителей и ускорителей схватывания и твердения суспензий цемента содержит не менее двух комплексообразующих групп (являются ди- или тридентатными лигандами), за счет которых они адсорбируются на поверхности цементных частиц. Большое значение при этом имеет состав и строение остальной части молекул реагентов. Как следует из экспериментальных данных автора, замедлители схватывания содержат обычно ионогенные карбоксильные группы, а ускорители схватывания – неионогенные – амин, спиртовый гидроксил или гидрофобную группу.

В работах [57, 60] изучены органические добавки различных классов (спирты, кислоты, основания) и сделан вывод о том, что характер влияния органических соединений на процессы гидратации вяжущих определяется природой активных групп, причём соединения, содержащие несколько функциональных групп, оказывают большее влияние на гидратацию, если в пара-положении к одной группе находится другая полярная группа. Органические основания способствуют образованию координационных соединений, в которых алюминий входит в состав комплексного катиона, органические кислоты – соединений с алюминием в комплексном анионе. Двойная связь непредельного соединения оказывает гидрофилизующее действие, что связано с адсорбцией молекул по двойной связи и блокированием углеводородной части молекул. Присутствие NH₂-группы наряду с –COOH приводит к сильному торможению гидратации силикатов.

В исследованиях других авторов [59, 61] механизм действия органических добавок также связывается со способностью веществ к образованию прочных хелатных или комплексных соединений, блокирующих активные центры поверхности цементных частиц. Так, в работе [61] отмечается, что, адсорбируясь на зародышах Ca(OH)₂, такие вещества замедляют рост кристаллов и удлиняют

индукционный период гидратации C_3S ; на гидратацию C_3A наибольшее влияние оказывают вещества, способные к образованию водородных связей.

Механизм действия сульфированных суперпластификаторов нафталинового, меламинавого, фенантренового рядов и лигносульфонатных во многих работах [21, 22, 28, 44, 45, 61, 62, 63] относят к адсорбционному, имеющему ионно-электростатическую природу. Как показано в работе [61], прибавление электролита способно блокировать действие суперпластификатора, иногда приводит к сильному загущению предварительно разжиженных композиций. Объясняют это сжатием диффузной части ионного слоя, уменьшением ионно-электростатического барьера отталкивания и коагуляции. Существовавшее ранее мнение о преимущественной роли снижения поверхностного натяжения жидкости в процессах пластификации и разжижения в настоящее время отвергнуто, поскольку наиболее сильные диспергаторы – разжижители имеют поверхностное натяжение на границе с воздухом близкое к поверхностному натяжению воды.

Ионно-электростатический механизм действия суперпластификаторов подтверждается несколькими явлениями:

- различной селективностью суперпластификаторов к минеральным порошкам, зависящей от вида потенциалопределяющих ионов и разности полярностей воды и твёрдой фазы.

- конкурентностью суперпластификаторов при адсорбции на микрочастицах.

- экранирующей стабилизацией крупных частиц мелкими при высокой селективности последних к диспергатору.

- высокой специфичностью по отношению к тому или иному виду ионов, что определяет доминирующую роль ионогенных групп, усиливающих или ослабляющих положительный эффект суперпластификаторов.

Последнее подтверждается тем, что суперпластификаторы способны сами образовывать с известью менее растворимые соединения. Поэтому порядок введения добавок играет решающую роль в разжижении и сохранении текучести композиций. В обычных условиях адсорбционная способность ионогенных групп пластификатора на кварцевых частицах невелика. Добавка извести $Ca(OH)_2$ 0,2-

0,5 % способствует удалению из обменного комплекса иона H^+ , а поверхности кварца, приобретая катион Ca^{+2} становятся адсорбционно-активными по отношению к комплексному аниону суперпластификатора.

Как показано проф. Калашниковым В.И. в работе [29] в процессе исследования эффективности СП в системах различного химико-минералогического состава, высокая реологическая активность СП часто не совпадает с высокой степенью адсорбции его на поверхности минерала. Наличие функциональных групп в молекуле соединения и их активность обеспечивают надёжную фиксацию олигомера на поверхности гидратирующегося цемента. При этом в зависимости от типа образующихся связей в комплексах (ковалентных, ионных, водородных или Ван-дер-Ваальсовых) зависит прочность образуемого комплекса и степень замедления схватывания и твердения цемента. Не взаимодействующие с поверхностью группы определяют условия смачиваемости и скорость протекания гидратационных процессов.

Там же приведено влияние конформации молекул добавок на их адсорбционную и пластифицирующую способность для различных дисперсных систем [29]. Показано, что наличие двух карбоксилатов с взаимным сильным индуктивным влиянием определяет плоское закрепление молекул дикарбоновых кислот в отличие от вертикального закрепления молекул монокарбоновых кислот на поверхности твёрдой фазы. В случае конденсированных ароматических углеводородов регулярной олигомерной структуры с функциональными группами у ароматического кольца увеличению адсорбирующего действия способствует сильная делокализованная электронная система бензольного или нафталинового ядра с высоким мезомерным эффектом. Возможность поворота циклов относительно метильных групп и изменение конформации молекул с образованием атактической или синдиотактической структуры предопределяет адсорбцию молекул с расположением плоскости ядер под углом к поверхности или параллельно ей – «плашмя».

Наиболее полно роль состава и строения органических веществ на свойства цементных композиций выявлена проф. Батраковым В.Г. [28] для кремнийорганических соединений. Так, определены толщина адсорбционного слоя и размер посадочной площадки в

зависимости от молекулярной массы олигомера, способы закрепления молекулы от размещения активных групп, гидрофобизирующая эффективность соединения связана с его структурной формулой.

Для водорастворимых соединений усиление пластификации цементно-водных композиций возрастает с повышением степени гидрофильности функционально-активных групп олигомера. В ряду кремнийорганических соединений усиление пластифицирующих свойств имеет место при замене алкоксирадикала (в группировке Si-OR) и водорода (в группировке Si-H) на группу ONa, при этом олигомеры – сильные гидрофобизаторы с относительно слабыми диспергирующими свойствами переходят в соединения с повышенными пластифицирующими свойствами [28]. Вместе с тем, автором не определены какие-либо численные характеристики электронной структуры молекул кремнийорганических соединений для установления взаимосвязи их со свойствами цементных композиций.

1.5 Роль активных минеральных добавок в формировании бетонов заданной структуры и свойств

Получение бетонов с минеральными добавками (микронаполнителями), вводимыми взамен части цемента, обусловлено необходимостью развития природоохранных технологий и производства бетонов со специальными свойствами. Начало исследованию свойств бетонов с минеральными добавками положено в работах В.А.Кинда, Б.Г.Скрамтаева, В.Н.Юнга и продолжено в трудах И.Н.Ахвердова, Ю.М.Баженова, Н.П.Блещика, П.И.Боженова, П.Г.Комохова, О.В.Кунцевича и других учёных.

При производстве портландцемента, растворов и бетонов в качестве минеральных добавок применяют:

- тонкомолотые кварцевые пески, мел, известняки, доломиты, гранитный отсев;

- тонкомолотые добавки магнезита, хромита, талька, шамота, соединений бария (для производства жаростойких бетонов);

- активные силикатные и алюмосиликатные материалы: золунос, доменные и топливные шлаки, отходы производства ферросплавов, опоку, трепел и другие.

Труднорастворимые минеральные добавки отличаются развитой удельной поверхностью и вместе с заполнителями могут занимать до 80 % объёма бетона, поэтому явления, протекающие на поверхности минеральных добавок и заполнителей, при прочих равных условиях, могут играть решающую роль в формировании свойств бетона на основе наполненного цементного камня.

В случае использования труднорастворимых минеральных добавок первостепенное значение приобретают реакции с участием функциональных групп (активных центров) поверхности, которые выступают инициаторами реакций твёрдое-твёрдое, твёрдое-газ и твёрдое-жидкость. При этом известные способы регулирования процессов, происходящих на поверхности заполнителей и минеральных добавок – методы физического воздействия: изменение удельной поверхности, термообработка, облучение различного рода, а также химического влияния: модифицирование, использование добавок и др., - направлены на изменение энергетического состояния активных поверхностных центров.

Работы И.П.Александрина [64], П.И.Боженова [65], В.В.Стольников [66] и других авторов показали, что чем ближе по своему минералогическому составу и структуре заполнитель и цемент, тем выше прочность бетона и его структурные характеристики при твердении в нормальных условиях.

Естественным продолжением данных исследований было появление нового направления в технологии бетона – целенаправленный выбор минеральных добавок с определёнными физико-механическими свойствами, а также разработка методов воздействия на свойства заполнителей – их модифицирование. Таким образом, фактически была признана роль поверхности заполнителей в формировании свойств бетонов.

Первым опытом было использование различного рода пуццолановых добавок [67], так называемых активных гидравлических добавок. Поскольку запасы добавок из природного сырья ограничены, для снижения расхода цемента или придания ему специальных свойств широко стали применять побочные продукты промышленного производства и молотые порошки различных горных пород, которые зачастую не проявляют пуццолановой активности. Использование такого вида добавок привело к появлению новых терминов

для их обозначения – наполнители или микронаполнители [68, 69]. При этом вяжущие с минеральными добавками стали называть смешанными вяжущими [70] или композиционными цементами [71].

Используемые в настоящее время минеральные добавки для бетона могут быть разделены на группы по предполагаемому механизму влияния на свойства цемента.

К первой группе добавок относятся собственно пуццолановые добавки, т.е. способные вступать через растворение в химическую реакцию с гидроксидом кальция при нормальной температуре. Эта группа включает природные пуццоланы, золу и доменные шлаки, а также широко используемые в последнее время добавки кремнезема, осаждённого из газовой фазы [72, 73, 74].

К добавкам второго вида относят тонкомолотые минеральные добавки не способные к осуществлению пуццолановой активности.

Изучению различных видов минеральных добавок и физико-химических процессов взаимодействия их с цементом и продуктами его гидратации посвящены работы П.И.Боженова [75], А.В.Волженского [76], И.А.Иванова [77], Э.И.Батяновского [78], Н.Н.Шангиной [79] и других учёных.

Современные представления о твердении и свойствах многокомпонентных цементов изложены в работах [74, 79]. Начальные акты взаимодействия пуццолановых добавок в цементной системе начинаются с поверхности и лимитируются наличием активных центров поверхности. При этом в случае использования минеральных веществ кристаллического строения не исключается возможность топочимических реакций. В работе [79] влияние минеральных добавок увязано с донорно-акцепторными свойствами их поверхности. Для характеристики донорно-акцепторных свойств поверхности выбрано распределение активных центров адсорбции по величине r_{Ka} . Установлено, что минеральные добавки с величиной r_{Ka} поверхности от -4 до 7 способствуют ускорению твердения (увеличивают степень гидратации цемента) и сокращению расхода цемента в бетонной смеси.

Совместный помол различных минеральных добавок с клинкером или цементом позволяет значительно снизить расход вяжущего при получении камня равной прочности с бездобавочным цемен-

том. В то же время опытами [65] установлено, что при смешивании портландцемента даже с небольшим количеством молотого песка прочность бетона снижается пропорционально количеству введённой добавки.

Уменьшение прочности растворов при замене части цемента различными видами минеральных добавок подтверждено также в исследованиях, проведённых Б.Г.Скрамтаевым [80], И.Н.Ахвердовым [81] и др. По данным [72] добавка 10 % песка снижает прочность бетона на 10 %, при добавке 25-30 % - на 20 %.

Таким образом, способ приготовления смешанного вяжущего имеет принципиальное значение. В работе [82] для повышения прочности камня из смешанного вяжущего предлагается совместный помол клинкера с песком или использование в смеси с минеральной добавкой цемента более тонкого помола. Полагают [80], что важную роль в обеспечении прочностных показателей наряду с другими факторами играет создание оптимальной структуры смешанного вяжущего.

При исследовании свойств бетона, наполненного породами не проявляющими пуццолановой активности (молотый базальт [83] или гранитный отсев [78]), установлено, что путём совместного помола с цементным клинкером в равных по весу соотношениях могут быть получены цементы, обеспечивающие растворам и бетонам прочность до 80 %, а в частных случаях – 100 % прочности растворов и бетонов того же состава, но на портландцементе. При этом установлено увеличение гидравлической активности цемента в начальный период твердения, увеличение степени гидратации цементных минералов и изменение фазового состава продуктов гидратации, а также повышенная водонепроницаемость и морозостойкость [84]. Присутствие на поверхности минеральных добавок сильных льюисовских центров увеличивает содержание ионов ОН⁻ в зоне контакта между добавкой и цементом, локально понижая рН и способствуя переходу в раствор ионов кальция для компенсации отрицательного заряда.

Из литературы [21, 22] известно применение кремнезёмной пыли (микрокремнезём, конденсированные пары кремнезёма, летучий кремнезём и другие названия) для получения высокопрочных бетонов. Кремнезёмная пыль представляет собой побочный продукт ме-

таллургического производства при выплавке ферросилиция и его сплавов, образующийся в результате восстановления углеродом кварца высокой чистоты в электропечах.

Кремнезёмная пыль – это очень мелкие (0,1-0,2 мкм) шарообразные частички аморфного кремнезёма (содержание кремнезёма в пыли от 60 до 89%) с удельной поверхностью 140000- 300000 см²/г. Все это обуславливает высокие пуццолановые свойства пыли и положительное влияние на свойства бетона. Кремнезём в таком виде легко вступает в реакцию с гидроксидом кальция, высвобождаемым в процессе гидратации цемента, повышая тем самым количество гидратированных силикатов типа C-S-H. Эта вновь образовавшаяся фаза C-S-H характеризуется меньшим отношением C/S (даже до 1,4), чем C-S-H в результате гидратации цемента. Как следствие, она обладает способностью присоединять другие ионы, в частности щелочи.

При добавлении микрокремнезёма в количестве до 30 % в сочетании с суперпластификаторами можно получить смеси с В/Ц менее 0,3 [85]. Такие бетоны могут достигать очень высокой ранней прочности и находят широкое применение там, где осуществляется выдерживание во влажном режиме. Кроме того, бетон с добавкой микрокремнезёма более чувствителен к изменению температуры, нежели портландцемент. При низких температурах пуццолановая реакция замедляется, а при высоких – ускоряется, причём в обоих случаях значительно по сравнению с портландцементом.

Прочность наполненной цементной системы есть результат синтеза процессов химического, физико-химического и физико-механического взаимодействия, в которых минеральная добавка принимает самое активное участие.

На микроуровне наблюдается химическое взаимодействие минеральной добавки с компонентами и продуктами гидратации портландцемента. Химически активные добавки смещают направленность реакций в сторону интенсивного выделения продуктов гидратации, связывая последние в нерастворимые соединения. Так, кремнезёмистые добавки, вступая во взаимодействие с гидроксидом кальция Ca(OH)₂, образуют низкоосновные гидросиликаты. Карбонаты кальция и магния взаимодействуют с алюмосодержащими

клинкерными минералами с образованием комплексных соединений типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Каталитическое воздействие минеральной добавки на гидратационные процессы затрагивает в начальном акте взаимодействия передачу электронной пары или носителей зарядов (электронов, протонов), итогом которой является изменение механизма реакции и соответственно её скорости в зависимости от природы катализатора (рост или замедление). На начальном этапе гидратации цементной суспензии поверхность минеральной добавки, взаимодействуя преимущественно с водой, изменяет по крайней мере два основных свойства, характеризующих её активность, - кислотнo-щелочное (рН системы) и окислительно-восстановительное (электродный потенциал) [79]. Поскольку реакции гидратации клинкерных минералов являются основными, то активирующими будут наполнители, сдвигающие рН системы в более низкие значения. С позиций значений электродного потенциала и представлений о восстановительных свойствах цементных минералов сдвиг электродного потенциала в сторону более положительных значений должен способствовать ускорению гидратации [74, 79, 84].

Обладая высокой удельной поверхностью, минеральные добавки, наряду с прямым химическим взаимодействием, влияют на физико-химические процессы у поверхности раздела фаз. В соответствии с учением Гиббса-Фольмера, энергия образования зародышей кристаллов значительно уменьшается при наличии центров кристаллизации, которыми могут служить частицы минеральной добавки. Вероятность самопроизвольного образования зародышей кристаллов b_k оценивается уравнением [86]

$$b_k = e^{\frac{-\Delta W}{KT}} \quad (1.4),$$

в котором $\Delta W = -\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 (Q \cdot \Delta T / T) + 4\pi \cdot t \cdot r^3 \cdot \sigma_{\text{дв}}$, (1.5)

где ΔW – изменение свободной поверхностной энергии между твердой и жидкой фазами;

r – радиус частиц, участвующих в формировании кристаллов;

K – постоянная Больцмана;

T – температура;

Q – скрытая теплота кристаллизации;

ΔT – разность температур при переохлаждении;

$\sigma_{\text{оэ}}$ – поверхностное натяжение на границе “кристалл- жидкая фаза”;

t – время.

Уменьшая ΔW за счёт энергии поверхностного раздела, минеральная добавка существенно ускоряет кристаллизацию новообразований. Кроме того, из уравнения (1.4) следует, что в условиях тепловлажностной обработки наполненные цементные системы дают больший эффект, чем при твердении в естественных условиях.

Процесс образования зародышей кристаллизации значительно облегчается, если имеются границы раздела фаз. В этом случае потенциальный энергетический барьер, который нужно преодолеть, уменьшается, причём в большей степени, чем больше таких границ и чем ближе по своим кристаллохимическим характеристикам материал, создающий эти границы, к аналогичным характеристикам возникающей новой фазы (при этом уменьшается разность межфазовой энергии $\sigma_{\text{оэ}}$ между ними). Этим объясняют структурирующую и ускоряющую твердение цемента роль тонкодисперсной минеральной добавки.

Кроме того, имея размер частиц на один – три порядка больше нижнего предела коллоидной дисперсности, миндобавка фиксируется в пространственной сетке силами коагуляционных контактов. При достаточно тонкой прослойке дисперсионной среды частицы взаимодействуют друг с другом, что проявляется в росте связности цементно-водной системы и её вязкости. Для того, чтобы связующее действие миндобавки было заметным и не имело негативных последствий, необходимо соблюдение не менее двух условий. Удельная поверхность добавки должна быть не ниже удельной поверхности цемента, а плотности их частиц близки друг другу. Если последнее условие не выдерживается, то при применении очень пластичных смесей на поверхности уплотнённого бетона образуется слизистый слой из-за вытеснения вверх лёгких частиц.

В работе [87] приводятся два определяющих фактора в механизме структурообразования и твердения наполненных цементных систем. Первый фактор, связанный с размером и высокой поверхност-

ной энергией частиц минеральной добавки, выражающийся в заполнении объема между грубодисперсными частицами цемента и образовании многочисленных коагуляционных контактов, в сокращении объема свободной воды, предопределяющей текучесть системы, и в заполнении пространства между кристаллогидратами. Этот фактор доминирует на ранней стадии, когда система находится в пластическом состоянии.

Второй фактор, связанный с химико-минералогическим составом миндобавки, выражается в изменении баланса между гидратными новообразованиями в структуре в сторону увеличения содержания более прочных и устойчивых вторичных гидратов типа C-S-H (I), т.е. минеральная добавка должна обладать пуццоланической активностью. При отсутствии условий для пуццолановой реакции и повышенном объемном содержании добавки (для кварцевого песка более 15-20 %) эффект заполнения пустот и уплотнения структуры не может компенсировать негативного воздействия инертного наполнителя на контакты срастания, поэтому прочность снижается.

Кроме того, минеральная добавка не должна обволакивать (в избыточном количестве) поверхности новых фаз и этим препятствовать образованию контактов срастания между кристаллогидратами.

Согласно В.Б.Ратинову [21] кристаллические затравки – добавки третьего класса – облегчают выделение новой фазы из пересыщенных растворов и поэтому их введение целесообразно прежде всего тогда, когда скорость процесса кристаллизации новообразований определяет скорость твердения вяжущего. Прямой ускоряющий твердение эффект от применения затравок зависит от типа вяжущего: если оно принадлежит к первому типу [21] (как, например, гипс), скорость процесса твердения которого ограничивается стадией кристаллизации, то затравки выступают как сильные ускорители; если же оно принадлежит ко второму типу (как, например, составляющие портландцемента), процесс твердения которого лимитирует стадия растворения, то введение затравок не ускоряет процесс твердения.

Особый интерес представляет использование в составе бетонов и растворов высококальциевых зол, которые обладают вяжущими свойствами и могут применяться как самостоятельный вяжущий материал. Значительные исследования в этой области проведены в

НИИ строительства Госстроя ЭССР и ИФХИМС СО АН СССР [88, 89, 90]. Несмотря на то, что по своему составу эти золы не удовлетворяют требованиям ГОСТ 25818-91 [91], в части содержания $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ и SO_3 , они оказались эффективными для использования в качестве вяжущих при производстве автоклавных бетонов, строительных растворов, для производства сланцезольного портландцемента.

Накопленный опыт использования высококальциевой сланцевой золы при производстве сборных железобетонных изделий на заводах ЖБИ Республики Беларусь [92] показал, что при определённых условиях зола успешно может применяться взамен части цемента. Вместе с тем, из-за значительного колебания вещественного состава пылевидных сланцевых зол меняются и свойства смешанного вяжущего (прочность, равномерность изменения объёма, морозостойкость и другие), а это в ряде случаев вызывает появление брака железобетонных изделий.

Зола-унос (в дальнейшем - зола) – тонкодисперсный продукт высокотемпературной обработки минеральной части твёрдого топлива. Она образуется при его сжигании в пылевидном состоянии в топках котлов и осаждается улавливающими устройствами из дымовых труб. Наиболее эффективными золоуловителями являются электрофильтры, КПД которых составляет 95...97 %. В качестве активной минеральной добавки или наполнителя предпочтительны золы, улавливаемые и транспортируемые в сухом виде.

Химический и минералогический составы зол твёрдых топлив при сжигании в топках углей и сланцев определяются сложным составом минеральной части топлива. В исходном минеральном веществе всех углей и сланцев содержатся кварц, глинистые минералы (каолинит, гидрослюды и другие), слюды, полевые шпаты, сульфиды железа, оксиды и гидроксиды железа, карбонаты кальция и магния, изредка гипс и фосфорит. Количественно перечисленные компоненты варьируются в составе минеральной части топлива в очень широких пределах. При этом для каменных углей характерно преобладание зёрен кварца и глинистых минералов, в бурых же углях и сланцах преобладают карбонаты.

Содержание основных оксидов в золах различных ТЭС находится в пределах: SiO_2 – 37...63 %; Al_2O_3 – 9...37 %; Fe_2O_3 – 4...17 %;

CaO – 1...32 %; MgO – 0,1...5 %; SO₃ – 0,05...2,5 %; Na₂O +K₂O – 0,5...5%. Потери при прокаливании, характеризующие содержание в золе несгоревших углеродистых частиц, составляют 0,5...3%.

Наиболее значительные по содержанию химические компоненты SiO₂ и Al₂O₃ находятся преимущественно в стекловидной фазе, значительная часть SiO₂ – в форме кварца, а Al₂O₃ – муллита (3Al₂O₃ 2SiO₂).

По содержанию CaO можно выделить высококальциевые угли и сланцы, в минеральной части которых содержится более 10 % CaO, и низкокальциевые угли с меньшим количеством CaO. К видам топлива с высококальциевой минеральной частью относятся угли Канско-Ачинского бассейна России, бурые угли месторождений Украины и Урала (Богуславское, Волчанское, Бабаевское), каменные угли некоторых месторождений Средней Азии и Дальнего Востока. Минеральная часть Канско-Ачинских углей содержит 20...40 % CaO, остальных - 10...20 % CaO. Горючие сланцы Эстонского бассейна содержат в минеральной части 25...45 % CaO, Приволжские сланцы - 20...35 % CaO. Близкие по составу к ним горючие сланцы Припятского бассейна Беларуси (Любанское и Туровское месторождения), разработка которых предполагается в ближайшем будущем.

Исходя из представлений о фазовом состоянии вещества совокупность неорганических частиц золы следует рассматривать как сочетание стекловидных и кристаллических компонентов. Подавляющее число их (85...90 % всех частиц) относится к стекловидным компонентам (стеклофаза алюмосиликатного состава в виде шариков, остеклованные с поверхности несгоревшие углеродистые частицы, тонкодисперсная смесь аморфных кремнезёма, глинозёма и других). К кристаллической фазе относятся зерна кварца, полевого шпата, а также выделившиеся из расплава новообразования: иголки муллита, силикаты и алюминаты кальция [76, 77].

Стекло - наиболее активная составляющая зол и шлаков. Его активность начинает проявляться с первой стадии твердения и заключается в гидролизе, для которого необходима щелочная или сульфатно-щелочная среда. Затем образуются гидросиликаты и алюминаты кальция с основностью, зависящей от концентрации CaO в жидкой фазе. Известно [77], что гидравлическая активность стекла

в золе и шлаке определяется содержанием в нем кремнезёма и глинозёма: чем больше глинозёма, тем быстрее и при меньшей температуре протекают гидролиз и гидратация.

Для золы характерно значительное содержание частиц, имеющих мелкие замкнутые поры. Они являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Поры могут достигать 60 % объёма частиц золы. Высокое содержание микропор в золе обуславливает и высокое значение её удельной поверхности, которая может быть на порядок выше удельной поверхности цемента. С высокой удельной поверхностью золы связаны такие её свойства, как адсорбционная способность, гигроскопичность, гидравлическая активность.

Анализ опубликованных материалов [93, 94, 95, 96] и производственный опыт ряда организаций показывает высокую технико-экономическую эффективность массового применения золы в бетонах. Это обусловлено тем, что зола существенно влияет на некоторые свойства бетонов и позволяет в значительной мере их целенаправленно изменять. Полифункциональность золы состоит в том, что она может быть заполнителем, активной минеральной добавкой, пластификатором и наполнителем.

Требования к золам как активным минеральным добавкам обусловлены физико-химическим механизмом их влияния на процессы структурообразования и твердения бетона.

Гидравлическая активность зол, как и других веществ пуццоланового типа, в значительной мере обусловлена химическим взаимодействием входящих в них оксидов кремния и алюминия с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе клинкерных минералов, с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. На гидравлическую активность зол существенно влияет скрытая теплота их расстекловывания, обнаруживаемая при дифференциально-термическом анализе. Гидратации зол способствует их стекловидная фаза, кристаллическая является практически инертной. Химическая активность зол непосредственно связана с их дисперсностью.

Различные факторы, в том числе дисперсность золы, содержание стекла и др., влияют постольку, поскольку они ускоряют поверхностную коррозию зольных частиц, добавленных в цементный камень.

Анализ литературных данных и производственный опыт заводов ЖБИ показывает, что зола ТЭС в силу специфических свойств (высокой дисперсности, содержания реакционно-способного кремнезёма, особенностей минералогического состава и др.), а также массовости, доступности, близости по минералогическому составу к сырьевым продуктам используемым в бетонах и растворах, занимает приоритетное место среди других известных минеральных добавок. Зола-унос и золошлаковые отходы после некоторой предварительной обработки (активизации) могут успешно применяться в производстве бетонов и растворов, для приготовления безусадочных вяжущих и комплексных химических модификаторов бетона.

1.6 Задачи исследований

Современные бетонные технологии немыслимы без химических добавок. Как показывают научные исследования и практика применения с помощью добавок можно целенаправленной регулировать свойства бетонной смеси и затвердевшего бетона.

Как отмечалось на конференции по суперпластификаторам (Сорренто, Италия, 2006), потенциал добавок ускорителей-электролитов исчерпан. Все доступные соединения многократно испытаны, эффективность, обеспечиваемая такими ускорителями, ограничена. Выход видится в разработке полимерных соединений заданной структуры, обладающих пластифицирующим эффектом, но не замедляющих гидратацию даже на самых ранних стадиях.

В результате анализа действующего вещества известные нам добавки пластификаторы могут быть классифицированы как вещества, состоящие из молекул, имеющих неполярную гидрофобную и полярную, возможно ионизированную функциональную группу (табл. 1.1) [97].

Является ли структура этих веществ оптимальной для управления коллоидно-химическими характеристиками цементных систем – эта проблема в последние годы являлась предметом многочислен-

ных исследований.

Таблица 1.1 — Активные группы добавок пластификаторов

Наименование пластификатора	Продукт, обуславливающий пластифицирующий эффект	Ионогенные группы	Неионогенные группы
Сульфитно-дрожжевая барда, лигносульфонаты технические модифицированные	лигносульфонаты щелочных и щелочноземельных металлов	Ph-O^- , R-COO^- , $\text{R-CH}_2\text{-SO}^-_3$	Ar-R
Упаренная последрожжевая барда	аминокислоты	$-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$	R-
Оксифенолы	полиоксифеноляты	Ph-O^-	Ar-
Аминофенолы	арилоксиды в щелочной среде ароматические аминогруппы	Ph-O^- Ar-NH_2	Ar-
Сульфонаты фенолоформальдегидной смолы	фенолят-анионы алкилсульфонаты	Ph-O^- $\text{R-CH}_2\text{-SO}^-_3$	Ar-R
Суперпластификаторы С-3, С-4, СМФ	арилсульфонаты, алкилнафталинсульфонаты	Ar-SO^-_3	Ar-
Суперпластификаторы 10-03, 30-03, М-1	арилсульфонаты меламинасульфонаты	Ar-SO^-_3 R=SO^-_3	Ar-
Карбоксилаты фенолоформальдегидной смолы (ПО-2)	фенолят-анионы арилкарбоксилаты щелочных металлов	Ph-O^- Ar-COO^-	Ar-
Пластификатор адипиновый щелочной ПАЩ	карбоксилаты щелочных металлов	R-COO^- R-COOH	R-
Нитросоединения ароматические и нитроспирты щелочные	щелочные соли нитроновой кислоты, нитроэфир	R-CH=NO^-_2 $\text{R-CH}_2\text{-ONO}^-$	R-
Гиперпластификаторы	карбоксилаты	Ar-COO^- R-COO^-	Ar-R

Примечание — Ar– ароматический радикал; Ph– фенил; R – органический радикал.

При разработке основных направлений модифицирования цементных систем поверхностно-активными веществами доказана важность учёта следующих основных характеристик их строения:

- вид и положение функциональных групп в молекуле;
- природа радикала и его строение, конформационное состояние макромолекулы цепи, характеризующее сплошность плёнки продуктов взаимодействия в поверхностном слое гидратирующегося цемента;
- значение гидрофильно-липофильного баланса в молекуле, характеризующих принадлежность к соединениям, обуславливающим преимущественно образование адсорбционной пленки или объемных гелеобразных слоёв на поверхности твёрдой фазы;
- характер продуктов взаимодействия с жидкой фазой гидратирующегося цемента;
- влияние молекулярно-массового распределения как составляющих компонентов, так и самой добавки на её свойства;
- энергия связи различных функциональных групп добавки с продуктами гидратации цемента;
- величина и характеристика электростатической составляющей в механизме пластификации.

Ясности в понимании указанных вопросов до сих пор нет. А без ясного понимания механизма действия указанных добавок в цементных системах невозможен целенаправленный синтез более эффективных аналогов и, соответственно, выход на новый уровень качества строительных материалов.

До настоящего времени в процессе «формулизации» технологии бетона учёт влияния химических добавок ведётся с помощью различных эмпирически подобранных коэффициентов, без учёта их свойств и химической структуры. Это приводит к тому, что многие формулы оказываются лишёнными всякой логики. Установление количественной связи между структурой химдобавок и свойствами цементных композиций необходимо для прогнозирования их влияния на цементные системы, поэтому эта проблема является актуальной в технологии бетона.

Известные теории механизма пластификации не дают объяснения факту усиления пластификации при увеличении степени сульфирования полимера, а также не объясняют пластификацию це-

ментных систем низкомолекулярными добавками. Предлагаемые в литературе механизмы являются по сути описательными, т.е. пытаются воспроизвести последовательность процессов на молекулярном или коллоидном уровне, происходящих при введении суперпластификаторов в цементные системы.

Неясны причины увеличения деформативности бетонов с добавками пластификаторов-олигомеров.

Актуальной является проблема разработки комплексных химических добавок на базе пластификаторов и суперпластификаторов для целенаправленного регулирования свойств бетонов, например, пластификаторы – ускорители твердения, пластификаторы – замедлители схватывания бетонной смеси, пластификаторы, обеспечивающие повышенную сохраняемость бетонных смесей, добавки для получения высокопрочных бетонов, органоминеральные и другие.

Вопросы же разработки добавок пластификаторов, органических ускорителей твердения являются по-прежнему мало изученными; на рынке Республики Беларусь преобладают добавки пластифицирующего действия зарубежного производства (фирм Германии, Чехии и др.). Поэтому задача расширения номенклатуры добавок, разработки новых органических добавок пластификаторов является несомненно актуальной.

Несмотря на самостоятельные вяжущие свойства, высококальциевые золы Прибалтийских горючих сланцев, как показывает производственный опыт [92], могут лишь в небольших количествах и при соблюдении определённых требований применяться взамен части цемента при производстве железобетонных изделий, так как обладают неравномерным изменением объёма при твердении. Для утилизации все возрастающего количества высококальциевых зол необходима разработка эффективных способов устранения этого отрицательного явления, позволяющих использовать золу в качестве сырьевого компонента в производстве строительных материалов. В то же время, опыт гродненских заводов железобетонных изделий Беларуси подтверждает, что при соблюдении определённых условий высококальциевая сланцевая зола может успешно применяться при производстве сборного железобетона со значительным техническим и экономическим эффектом.

Кроме того, высокое содержание в сланцевых золах сернистых и серноокислых соединений вызывает опасность коррозии арматуры в железобетонных конструкциях. Не исследованы прочностные и деформационные свойства конструкционных бетонов с содержанием золы 20 % и более, неясен механизм упрочнения бетонов на цементно-зольном вяжущем. На основании изложенного задачами исследований в области применения сланцевой золы являются:

- разработка рационального способа подготовки золы и введения в бетонную смесь;
- исследование структурно-механических свойств цементных композиций на смешанном вяжущем;
- выяснение механизма упрочнения бетонов на смешанном вяжущем;
- исследование состояния арматуры в цементно-зольных бетонах;
- определение номенклатуры показателей и требований для оперативного контроля качества золы при производстве железобетонных изделий.

Более ясному пониманию и решению указанных проблем и посвящена настоящая работа.

Глава 2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ И БЕТОНА С ХИМИЧЕСКИМИ ПРОДУКТАМИ НА ОСНОВЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ, ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ И ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ И КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

2.1 Методика исследований

2.1.1 Характеристика материалов и опытных образцов

В качестве вяжущего в опытах был применён портландцемент белорусских заводов, украинский и российский, отвечающий требованиям [98] (табл.2.1). Крупным заполнителем служил щебень РУПП «Гранит» фракции 5-20 мм, содержащий пылевидных, илистых и глинистых частиц 0,6 % по массе, а мелким – природный песок Заславльского карьера с модулем крупности $M_k=2,44$ и со-

держанием пылевидных, илистых и глинистых частиц 1,8 % по массе [98, 100] , а также мытый песок $M_k=2,65$ (табл.2.2).

Таблица 2.1 —Физико-механические свойства цементов для испытаний

Маркировка	Вид цемента и его марка	Нормал. густота, %	Сроки схватывания, час-мин		Активность, МПа	Завод изготовитель	Содержан. C_3A , %
			начало	конец			
Ц-1	ПЦ-500-Д20	28,5	3-40	4-45	49,9	ОАО «Красносельск-стройматериалы»	<6
Ц-1а	ПЦ-500-Д20	28,5	3-20	4-25	51,3	То же	<6
Ц-2	ПЦ-500-Д0	26,5	3-05	4-20	51,5	То же	<6
Ц-3	ПЦ-500-Д0	24,0	-	-	52,8	То же	<6
Ц-4	ПЦ-600-Д20	26,5	4-28	6-21	56,0	ЗАО «Мальцовский портландцемент», г.Фокино, Брянская обл	<6
Ц-5	ПЦ-600-Д20	27,5	2-34	4-22	57,8	Здолбуновский цементно-шиферный комбинат (ОАО Вольнь-цемент)	6-10
Ц-6	ШПЦ-400	24,0	-	-	40,8	ПРУП «Кричев-цементошифер»	<6
Ц-7	БТЦ 400	25,0	-	-	42,0	Балаклейский цементно-шиферный комбинат ОАО Евроцемент-Украина	<6,5

Таблица 2.2 — Физические характеристики заполнителей

Заполнители	Средняя плотность, кг/м ³	Плотность зерен, кг/м ³	Пустотность, %	Количество фракций в %, крупностью, мм									
				>20	20-10	10-5	5-2,5	2,5-1,25	1,25-0,63	0,63-0,315	0,315-0,16	<0,16	
Щебень	1350	2670	49,3	4,2	66,8	2,6	3,0	-	-	-	-	-	-
Песок	1610	2620	38,6	-	-	-	6,4	15,0	24,0	29,9	20,2	4,5	-

Для затворения бетонных смесей использовалась водопроводная вода, отвечающая требованиям [101].

В качестве добавок в бетоны и для синтеза новых добавок применялись эпоксидные смолы ДЭГ-1 и ТЭГ-1 производства Уфимского химического завода со следующими характеристиками (табл.2.3).

Таблица 2.3 – Характеристики эпоксидных смол

Показатели	ДЭГ-1	ТЭГ-1
Содержание эпоксидных групп, %	25,2	24,35
Содержание летучих веществ при температуре 120 °С, %	1,85	1,415
Содержание общего хлора, %	1,49	0,788
Содержание иона хлора, %	0,0545	0,0198
Динамическая вязкость, МПа*с при температуре 25 °С	57,7	44,6

Кроме того, для синтеза химических добавок использовались различные химические реактивы квалификации «ч», «ч.д.а» и «х.ч.», фенолоформальдегидные смолы Орехово-Зуевского комбината «Карболит», удовлетворяющие [102]. В качестве добавок в бетоны применяли также реактивы квалификации «тех.».

Составы бетонов, назначенные с учётом рекомендаций [32, 103], приведены в таблице 2.4.

Бетонную смесь для изготовления образцов приготавливали в лабораторной бетономешалке. Подвижность бетонных смесей определяли по осадке стандартного конуса согласно [104], а прочность бетона определяли на образцах-кубах с ребром 10 см [105],

которые формовали с использованием лабораторной виброплощадки. После изготовления образцы твердели в принятых условиях (табл.2.5).

Таблица 2.4 —Составы бетонов для испытаний

№ состава	Расход компонентов, кг/м ³				Осадка конуса, см	f _{c,cube} В 28 сут, МПа
	Цемент	Песок	Щебень	Вода		
1.	350	730	1120	190	3	42,0
2.	450	700	1070	205	3	49,5
3.	595	630	1000	225	3	56,0

Тепловая обработка образцов, изготовленных с применением шлакопортландцемента производилась при температуре изотермической выдержки (90±2)°С.

Таблица 2.5 – Режимы твердения образцов цементного камня и бетона

Маркировка	Режим твердения
НВ	Нормально-влажностный: 1 сутки в формах, далее 27 суток в камере нормально-влажностного твердения при температуре (20±3)°С и относительной влажности (95±5) %.
ТО	Тепловая обработка по режиму: выдержка в камере при температуре (20±3)°С – 3 часа; подъем температуры до 80 °С – 3 часа; изотермическая выдержка при температуре (80±2)°С – 6 часов; остывание образцов в камере до температуры не более 40 °С – не более 3 часов.

Влияние добавок на свойства цементного теста определяли в соответствии с требованиями [106], а прочность при сжатии определяли испытанием образцов размерами 20х20х20 мм, которые изготавливали из теста нормальной густоты на лабораторной виброплощадке и твердели по режимам табл. 2.5.

2.1.2 Средства измерений и испытательное оборудование

Для проведения исследований использовались средства измерений и испытательное оборудование, приведённые в табл. 2.6.

Таблица 2.6 – Средства измерений и испытательное оборудование, применяемые для проведения исследований

Наименование и обозначение средств измерений или испытательного оборудования	Метрологические характеристики (диапазон, погрешность, класс точности и т.д.)	Определяемая величина, характеристика, свойство и т.д.
1	2	3
1 Средства измерений		
Штангенциркуль ШЦ-1-160	(0-160) мм; $\pm 0,1$ мм	Линейные размеры образцов
Линейка металлическая	(0-500) мм; ± 1 мм	То же
Весы лабораторные ВЛКТ-500	(0-500) г; $\pm 0,01$ г	Масса образцов
Секундомер СОСпр	(0-60) мин; $\pm 0,2$ с	Контроль времени перемешивания и уплотнения, определение жесткости бетонной смеси
Весы аналитические АДВ-200	(0-200) г; $\pm 0,001$ г	Масса навески
Весы лабораторные ЕОД-110	(0-4000) г; $\pm 0,1$ г	Масса образцов бетона, взвешивание составляющих для приготовления цементных растворов
Тензометры Гугенберга	(0-5) мм; $\pm 0,1$ мм	Измерение деформаций бетона
Индикаторы часового типа ИЧ-10	(0-10) мм; $\pm 0,01$ мм	Измерение размеров и деформаций бетона

1	2	3
Весы технические LD	(0-30000) г; ± 10 г	Взвешивание составляющих для приготовления бетонных смесей
Термометр ртутный	(0-100) °C; ± 1 °C	Контроль температуры при тепловой обработке и сушке образцов
Термометр ртутный	(0-50) °C; $\pm 0,5$ °C	Контроль температурных режимов выдерживания образцов
Термометр ртутный	(-60...30) °C; ± 1 °C	Контроль температурных режимов замораживания и оттаивания образцов
Ареометр		Контроль плотности раствора добавки
2 Испытательное оборудование		
Пресс гидравлический ПСУ-10	(0-100) кН; $\pm 1,0$ %	Определение разрушающей нагрузки при испытании цементных образцов
Пресс гидравлический ПСУ-125	(0-1000) кН; $\pm 1,0$ %	Определение разрушающей нагрузки при испытаниях бетонных образцов
Климатотермокамера	(-70...90) °C; ± 3 °C	Замораживание образцов, сушка образцов
Сушильный шкаф СНОЛ	(0-350) °C; ± 2 °C	Сушка образцов и навесок

1	2	3
Муфельная печь	(0-1000) °С; ±10 °С	Прокаливание навесок
Мерные цилиндрические сосуды	(100-1000) дм ³ ; ±0,01 дм ³	Определение насыпной плотности, дозирование составляющих
Формы для изготовления образцов 18ФК-20	20x20x20 мм; ±0,5 мм	Изготовление образцов из цементного теста
Формы для изготовления образцов 2ФК-100	(100x100x100)мм; ±1 мм	Изготовление образцов из бетонной смеси
Формы для изготовления образцов ФБС	40x40x160 мм; ±0,5 мм	Изготовление образцов для определения активности цемента
Прибор для определения удельной поверхности ПСХ	(500-5000) см ² /г	Определение удельной поверхности вяжущих
Встряхивающий столик		Уплотнение цементного теста
Камера нормально-влажностного твердения	Температура (20±3) °С, относительная влажность (95±5) %	Твердение образцов
Лабораторная пропарочная камера ПК	Температура (0-100) оС; погрешность поддержания температуры ±3 °С	Тепловая обработка образцов
Прибор Вика в комплекте	Масса погружающейся части (300±2) г	Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста

1	2	3
Лабораторный бетоносмеситель	Частота вращения вала (60±10) об/мин	Изготовление образцов из бетонной смеси
Виброплощадка СМЖ-435А	Частота вибрации (50±5) Гц; амплитуда (0,6±0,1) мм	Уплотнение образцов из бетонной смеси
Прибор Краснова	-	Определение жесткости бетонной смеси
Конус и штыковка	Высота (300±5) мм; диаметр (18±1) мм	Определение подвижности бетонной смеси

2.1.3 Оценка достоверности экспериментов

В качестве критерия достоверности полученных результатов был принят коэффициент вариации, как достаточно объективная и широко применяемая характеристика в технологии бетона [107, 108].

При количестве единичных значений (n) в опыте менее 7 коэффициента вариации определяли по формуле

$$V = \frac{x_i^{\max} - x_i^{\min}}{d} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

где $V_x = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100, \%$ - максимальное значение показателя (проч-

ность цементного камня, бетона и т.п) в опыте;

x_i^{\min} - минимальное значение показателя в опыте;

d – коэффициент, принимаемый по таблице 2.7 в зависимости от числа единичных значений в опыте.

Таблица 2.7 – Коэффициент d

Число единичных значений	2	3	4	5	6
Значение коэффициента d	1,13	1,69	2,06	2,33	2,50

Если же число единичных значений (n) равно 7 и более, то вначале рассчитывали среднее значение оцениваемого показателя

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.2)$$

затем среднее квадратичное отклонение

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (2.3)$$

и наконец, коэффициент вариации

$$V_x = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100, \% \quad (2.4)$$

Оценку достоверности полученных формул и моделей проводили сравнением фактических результатов показателя ($x_i^{\text{факт}}$), полученными экспериментально, либо заимствованными из литературных источников с рассчитанными ($x_i^{\text{расч}}$). Среднее квадратичное отклонение определяли по формуле

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{\text{факт}} - x_i^{\text{расч}})^2}{n - 1} \quad (2.5)$$

а коэффициент вариации по формуле

$$V_x = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100, \% \quad (2.6)$$

За допустимые значения коэффициента вариации (критерий достоверности) можно принять величину относительной погрешности определения прочности бетона неразрушающими методами [109], которая должна составлять не более 12 % при определении прочности серии образцов и 15 % для отдельных образцов. Так, допусти-

мое значение коэффициента вариации 12 % может быть принято при оценке достоверности расчета прочности бетона, водоредуцирующей эффективности добавки по собственным экспериментальным данным, а 15 % - по данным других авторов.

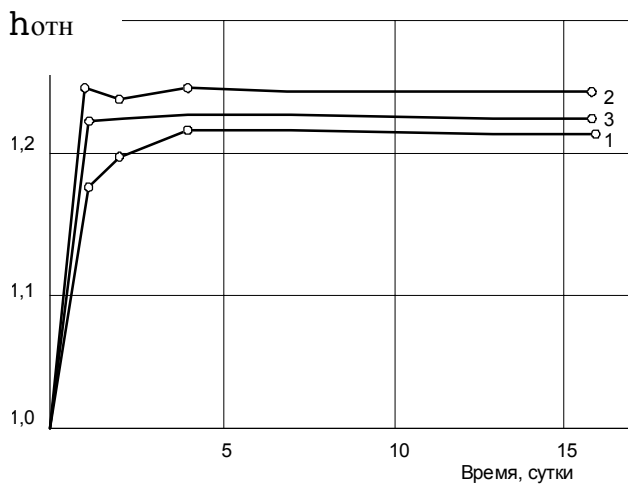
2.2 Взаимодействие эпоксидных смол на основе ди- и триэтиленгликоля с нитритами

Реакции раскрытия эпоксидного цикла нитрит-ионами исследованы мало. Известны [110, 111] реакции взаимодействия оксида этилена с нитритами неорганических ионов в водных растворах. Установлено, что раскрытие эпоксидного цикла приводит к образованию смолообразных продуктов неопределенного состава. При проведении реакции с оксидом этилена в токе углекислого газа образуется нитроэтанол с большим выходом [111].

Структурная формула смолы ДЭГ-1 приведена в табл.2.8. Для смолы ДЭГ-1, применённой в экспериментах, по методу [112] был определён процент эпоксидных групп, оказавшийся равным 24,8, что соответствует $n=0,8$ в формуле смолы.

При смешении смолы ДЭГ-1 или ТЭГ-1 с водными растворами нитритов металлов (натрия, калия или кальция) в соотношении эпоксидные группы смолы : ионы $NO_2^- = 1:1, 1:2$ и $1:4$ через 3 часа наблюдалось появление коричневой окраски, смесь становилась прозрачной, эмульсия смолы разрушалась. За 1-2 суток вязкость смесей смолы с нитритами резко возрастала и практически не изменялась в дальнейшем (рис. 2.1). Соотношение нитритных групп с эпоксидными и природа катиона мало влияли на зависимость вязкости от времени контакта. При отсутствии отвода тепла реакционная смесь разогревается. Реакция сопровождается выделением некоторого количества газа; рН раствора повышается с 11,5 до 13 через 2 ч и затем медленно уменьшается до значения 11,2 (рис.2.2).

Для анализа продуктов взаимодействия смесь смолы ДЭГ-1, нитрита натрия и воды (соотношение эпоксигруппы : ионы $NO_2^- = 1:1$) после выдержки 32 часа разделяли смесью растворителей и для исследований применяли нижний темно-окрашенный вязкий раствор [47].



Соотношение эпоксидных групп к нитритным: 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:4

Рисунок 1.2 – Изменение относительной вязкости $h_{отн}$ растворов ДЭГ-1 с $NaNO_2$ от времени

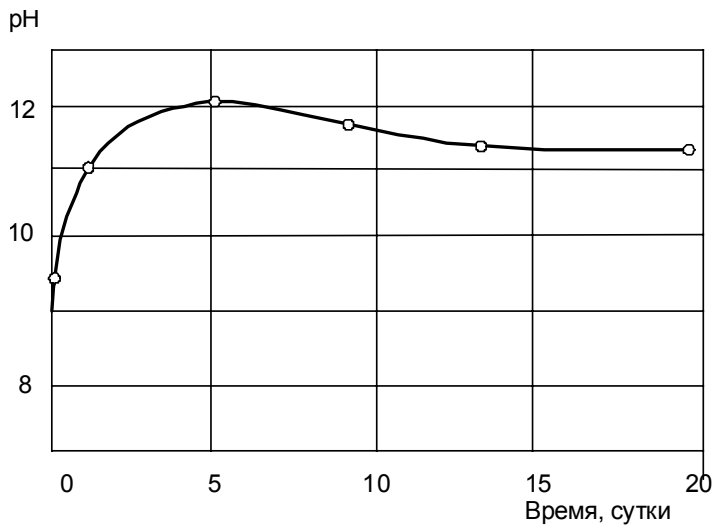
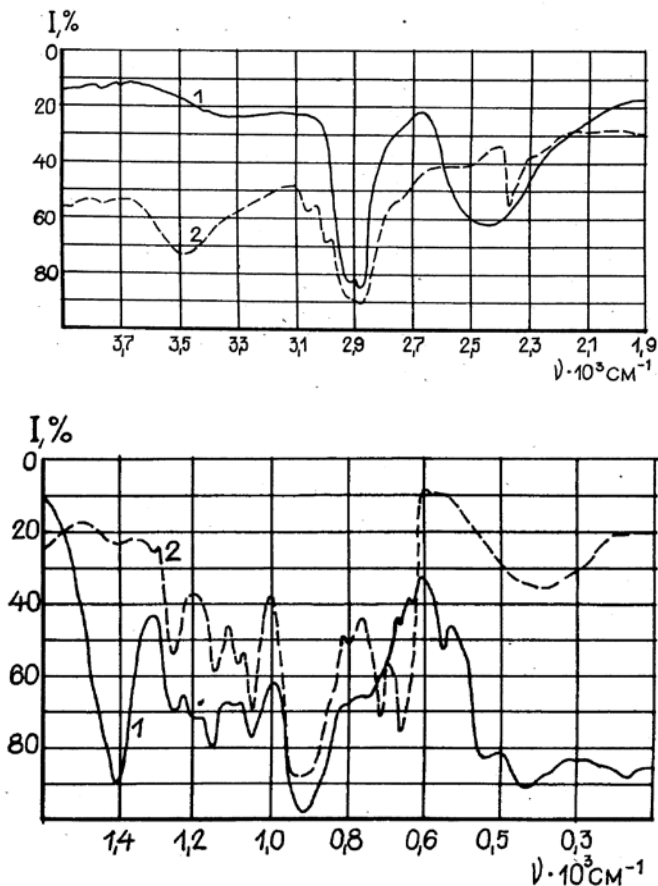


Рисунок 2.2 – Изменение pH смеси водной эмульсии ДЭГ-1 с нитритом натрия

В ИК-спектрах смеси отсутствуют полосы, характерные для эпоксидных групп, присутствующие в исходной смоле (3060, 3005 см^{-1} [113], 870, 920, 1100-1150 см^{-1} [114], рис.2.3). В спектре смеси продуктов взаимодействия обнаруживается интенсивная полоса поглощения с максимумом 1605 см^{-1} с плечами при 1710 и 1650 см^{-1} . Первая из этих полос, по-видимому, соответствует $\text{C}=\text{N}$ колебанию соли аци-формы нитрогруппы $>\text{C}=\text{NO}_2^- \text{Na}^+$ [115].



1 – смола ДЭГ-1 исходная; 2 – то же, после реакция с нитритом натрия
Рисунок 2.3 – Инфракрасные спектры смолы ДЭГ-1

Колебания с максимумом 1710 и 1650 см^{-1} указывают на возможное присутствие нитритных групп, дающих дублет (за счет наличия цис- и транс-изомеров) при 1681-1610 см^{-1} [115]. В УФ-спектрах водного раствора продукта четко обнаруживаются максимумы поглощения при 47,4 и 28,8 см^{-1} , характерные для нитритов [116] (рис.2.4). Надёжное доказательство присутствия нитритных групп было получено путём анализа продуктов щелочного гидролиза, в результате которого образовывался нитрит-ион [47]. Кроме того, в ИК-спектрах продукта увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих ОН-группам.

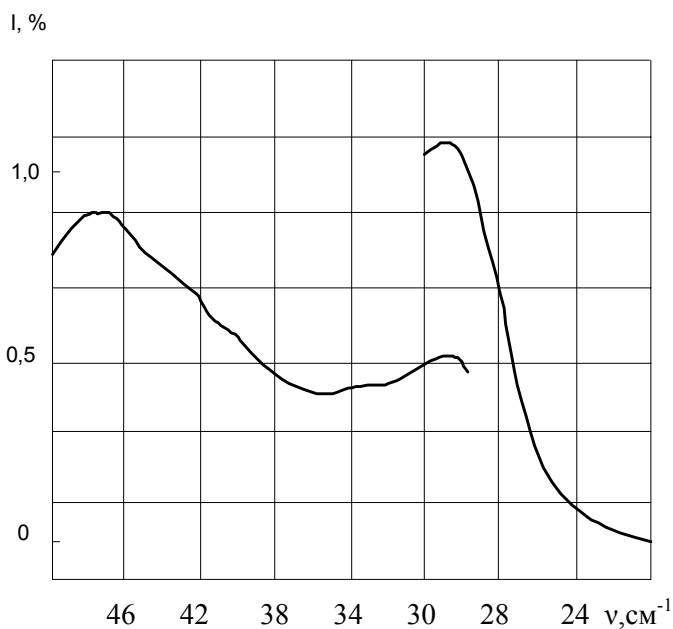
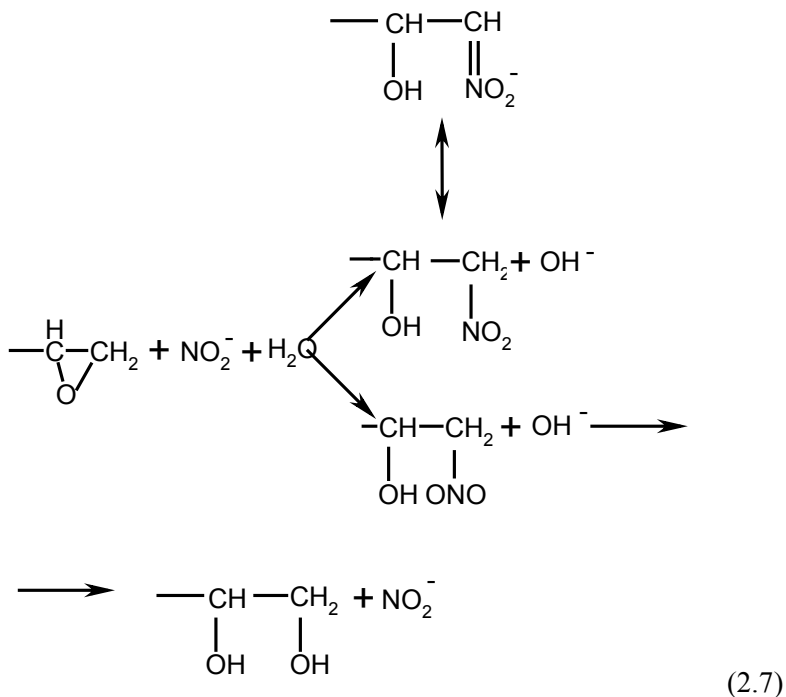


Рисунок 2.4 – Ультрафиолетовый спектр продукта взаимодействия смолы ДЭГ-1 с нитритом натрия

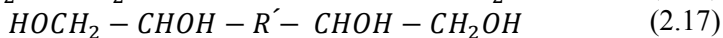
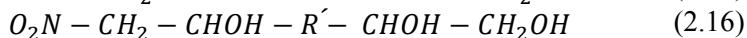
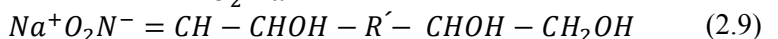
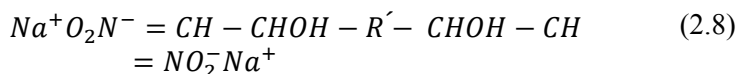
Таким образом, было установлено, что в продукте взаимодействия эпоксидной смолы с нитритами в водном растворе отсутствуют эпокси-группы, имеются нитро- и нитритные группы и уве-

личивается содержание OH-групп. На основании этих данных схему взаимодействия можно представить следующим образом:



Эта схема объясняет возрастание pH в начале реакции и последующее его уменьшение до 11,6 расходом OH^- на гидролиз эфира азотистой кислоты, протекающий довольно медленно. Об этом же свидетельствует обнаружение этих соединений в продуктах реакции. При образовании диола по этой реакции нитрит фактически выступает в роли гомогенного катализатора. Присоединение NO_2^- — и ONO — групп, вероятно, идет в α -положение.

Дальнейшими исследованиями [47] было установлено, что продукт взаимодействия эпоксидной смолы ДЭГ-1 с нитритами содержит следующие соединения:



При этом водная фракция продукта содержит ионизированные соединения 2.8 - 2.11, а органическая – неионизированные 2.12 – 2.17 и частично ионизированные 2.10 – 2.11.

Таким образом, взаимодействие эпоксидной смолы на основе диэтиленгликоля с нитритом натрия в водном растворе приводит к раскрытию эпоксидного цикла с образованием солей нитроновых кислот, эфиров азотистой кислоты и продуктов их гидролиза, что позволяет сделать предположение о высокой активности получаемого продукта к минералам портландцементного клинкера.

По химическому составу продукт взаимодействия диэтиленгликолевой эпоксидной смолы с нитритами является смесью производных полиспиртов (полиолов), поэтому ему было дано название ПО-1. В дальнейших исследованиях добавку ПО-1 получали смешиванием смолы ДЭГ-1, воды и нитрита натрия или калия в массовом соотношении 1 : 1: 0,5. Поскольку реакция идёт с саморазогревом, температуру реакционной смеси поддерживают на уровне 40-45 °С.

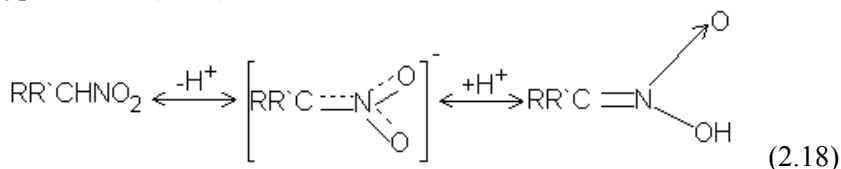
Смола ТЭГ-1 взаимодействует с солями азотистой кислоты аналогично ДЭГ-1 тем более, что структурные формулы их разнятся лишь остатком гликоля.

В развитие данной работы нами исследовано влияние других нитроновых солей, полученных путем раскрытия эпоксицикла или обработкой нитросоединений.

2.3 Общая характеристика солей нитроновых кислот и ион-радикалов семихиноновой структуры

Нитроновые кислоты или аци-нитросоединения $R^1R^2C=NO_2H$ представляют собой группу органических кислот. Особенностью этих кислот является то, что их химические свойства тесно связаны со свойствами веществ стабильной таутомерной формы – исходных нитроалканов.

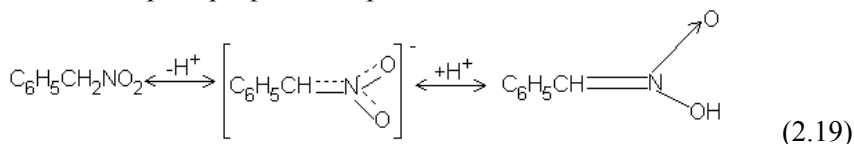
Таутомерия – это существование двух изомерных форм, находящихся в равновесии и способных самопроизвольно переходить друг в друга [115, 117]. Первичные и вторичные нитроалканы находятся в таутомерном равновесии с нитроновыми кислотами согласно уравнению (2.18) в общем виде



C-форма

O-форма

или на примере фенилнитрометана



Из нитросоединения (фенилнитрометана) при обработке водным раствором щелочи образуется соль, а затем при добавлении кислоты получается фенилнитрометановая кислота.

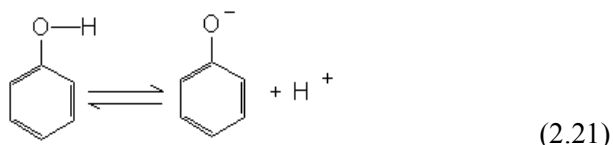
При этом нитрогруппа



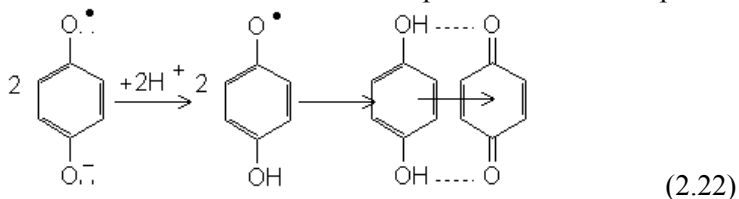
имеет семиполярную связь (разновидность координационной связи), обусловленную ковалентной связью (за счёт смещения пары электронов от азота к кислороду) и ионной связью (взаимодействием противоположных зарядов).

Известны различные производные нитроновых кислот: соли нитросоединений формулы $RR' C=N(O)O^-M^+$, нитроновые эфиры $RR'-ONO$ и другие. Структурные формулы исходных продуктов приведены в табл.2.8.

Химические свойства фенолов определяются гидроксильной группой и связанным с ней бензольным ядром. Сопряжение неподелённой пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с π -электронной системой бензольного кольца приводит к смещению электронной плотности в сторону кольца. В результате связь O-H становится настолько ослабленной, что атом водорода гидроксильной группы может отщепляться в виде протона с образованием фенолят-иона:

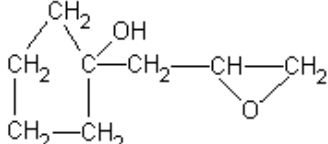
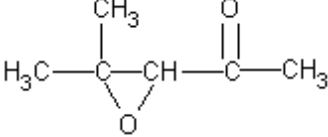
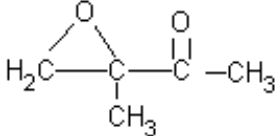
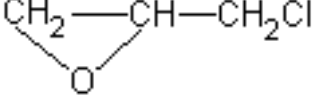
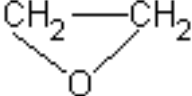
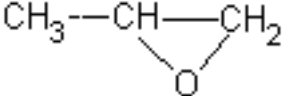
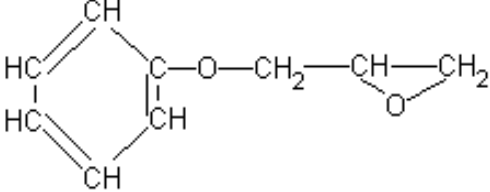


В кислой среде семихиноны присоединяют протон с образованием гидроксифеноксильных радикалов, диспропорционирующих в молекулярный комплекс бензохинона и гидрохинона – хингидрон.

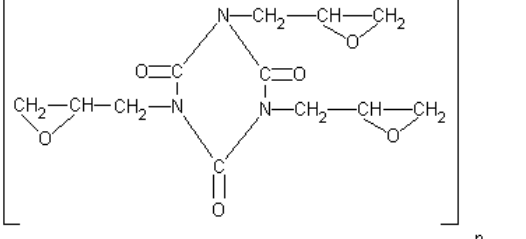
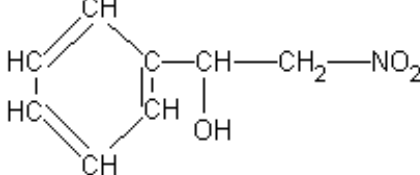
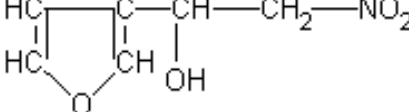


При обработке щелочью хингидрон теряет два протона. Образующийся при этом дианион гидрохинона сразу же окисляется выделяющимся в свободном состоянии *p*-бензохиноном. В результате два фрагмента, входившие в состав хингидрона, как бы усредняются, образуя одинаковые анион-радикалы семихиноны [127].

Таблица 2.8 — Структурные формулы химических продуктов

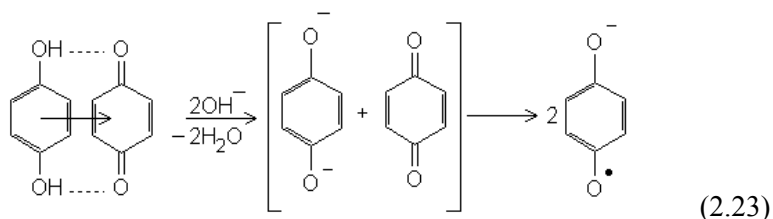
Наименование продукта	Структурная формула
1	2
1-(2,3 – эпоксипропил)- циклопентан-1-ол	
Окись окиси мезитила	
Окись метилизопропенил-кетона	
Эпихлоргидрин	
Этиленоксид	
Пропиленоксид	
Фенилглицидиловый эфир	

Продолжение таблицы 2.8

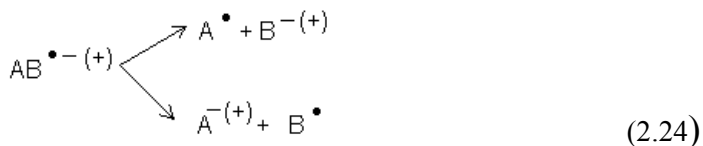
1	2
Эпоксисиануратная смола	
Алифатическая эпоксидная смола ДЭГ-1	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \left[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_n \text{O}-$ $-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ <p>где: R —CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-</p>
Фенилнитроэтанол	
Фурилнитроэтанол	
3-нитро-2,4-пентандиол	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
Нитроэтанол	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
Нитропентанол	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
Нитробутанол	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
Нитропропанол	$\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$

Продолжение таблицы 2.8

1	2
Нитрометан	$\text{CH}_3\text{—NO}_2$
2-нитробутан (вторичный нитроалкан)	$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
Нитромочевина	$\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH—NO}_2 \end{matrix}$

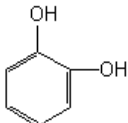
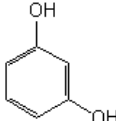
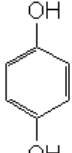
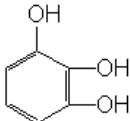
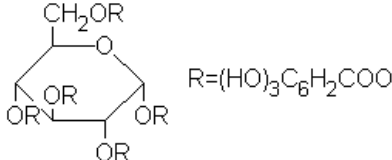
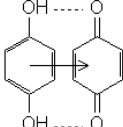
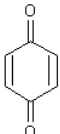


Ион-радикалы обладают двойственными реакционными свойствами – радикала и иона. Как радикалы они могут вступать в реакции димеризации (соединение одинаковых радикалов), рекомбинации (соединение двух различных радикалов) и диспропорционирования (передача фрагмента от одного радикала к другому), как заряженные частицы ион-радикалы будут взаимодействовать с противоположно заряженными ионами либо распадаться на ион и радикал

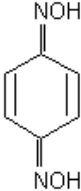
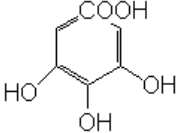
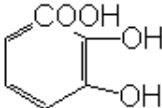


Структурные формулы исходных продуктов приведены в табл. 2.9

Таблица 2.9 — Структурные формулы исходных продуктов

Название продукта	Структурная формула
Пирокатехин	
Резорцин	
Гидрохинон	
Пирагаллол	
Таннин	<p data-bbox="423 839 948 896">Например, в виде эфира галловой кислоты с глюкозой</p> 
Хингидрон	
Хинон	

Продолжение таблицы 2.9

1	2
Диоксим <i>p</i> -хинона	
Галловая кислота	
Пирокатеховая кислота	

2.4 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами обработки нитросоединений

На данном этапе работы ставилась задача выявления влияния вида функциональных групп, их местоположения в органической молекуле и размеров органического радикала на свойства цементных композиций.

Нами исследовано несколько видов нитроновых солей (нитронатов) с различными органическими радикалами в составе полученных продуктов на свойства цементного геля и бетона.

При этом многие исходные продукты (смолы ДЭГ-1, ЭЦН, ЭЭТ-1, этиленоксид) известны как добавки для цементного бетона [118]. Вводятся в больших количествах и оказывают очень слабое влияние на свойства цементных композиций. Продукты обработки являются нитроновыми солями (содержат группы NO_2^-) и оказывают более сильное влияние [46, 47, 119, 120,121]. Теперь сравним влияние различных нитроновых солей (табл.2.10).

Нитронат-анионы смолы ДЭГ-1 при большей пластифицирующей способности в меньшей степени замедляют твердение цемента,

чем нитронат-анионы эпихлоргидрина. Смола ДЭГ-1 содержит большой органический радикал (гидрофобная часть молекулы), слабополяризованные спиртовые группы $R-\overset{-}{O}\overset{+}{H}$, способные заменять H^+ на Ca^{2+} и обратно.

Таблица 2.10 — Свойства цементного геля и камня с добавками

Продукт обработки вещества	Кол-во, % от массы цемента	Нормальная густота, %	f _{c, cube} в возрасте, сутки			Воздуховлечение, %
			1	14	28	
1	2	3	4	5	6	7
Без добавки	-	25,75	- /7,8	- /40,5	-52,0	-
Смола ДЭГ-1	0,2	23,0	- /9,0	82,5 /60	103,2/65, 0	-
Смола ЭЦН	0,2	24,0	8,0	45,0	55,0	-
	0,6	23,0	6,0	49,5	59,5	
Эпоксигтриольная смола	0,2	24,0	-	35	4536	2,8
	0,6	23,0	6	30		8,0
Эпоксидиануратная кристаллическая смола	0,6	23,0	8,0	53,2	62,0	-
Эпихлоргидрин	0,2	23,0	6,0	51,0	60,5	-
	0,4	22,5	1,0	40,2	54,2	
Этиленоксид	0,3	23,00	8,0	49,75	66,0	-
Пропиленоксид	0,2	23,25	8,0	50,5	60,0	-
Окись окиси мезитила	0,2	23,5	6,0	49,0	59,0	-
	0,6	23,75	2,0	37,5	41,5	
Окись метилизопропенилкетона	0,2	23,5	4,5	51,0	62,0	-
	0,35	23,25	2,0	41,5	51,0	
Эпоксипропилциклопентанол	0,2	23,75	8,0	47,0	49,0	2,5
	0,5	-	11, 0	48,2 5	56,0	2,0
Фенилглицидиловый эфир	0,2	24,5	2,8	20,0	25	11,2
	0,6	23,0	1,0	20,0	21,5	11,0
Нитрометан	0,2	24,0	9	40	56	-
	0,35	23,5	10	56,5	62	-
	0,75	22,75	12,2	58	70	-
нитропентанол	0,4	24,25	8,0	48,5	53,5	-
нитрозтанол	0,2	23,0	9,0	55,0	65,0	-
нитропропанол	0,2	23,0	8,0	53,5	65,5	-

Продолжение таблицы 2.10

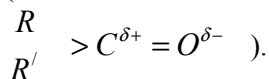
1	2	3	4	5	6	7
фенилнитроэтанол	0,4	24,0	-	25,0	27,0	5,2
нитробутан	0,6	24,0	8,0	45,0	60,0	-
фурилнитроэтанол	0,2	24,0	-	22,5	30,5	4,5
нитрооктан	0,6	24,25	5,0	23,0	30,0	-
нитропентандиол	0,3	24,25	7,0	56,0	64,0	-

Примечания:

1. Портландцемент Ц-2
2. Над чертой f_c цементного камня, в остальных случаях – $f_{c, cube}$ бетона
3. Состав бетона, кг/м³: Ц=450; П=690; ЦЦ=1040; В=190. ОК=2 см
4. Характеристики заполнителей приведены в п.2.1

Нитронат-анионы эпихлоргидрина имеют меньший размер молекулы, что при одинаковом массовом расходе обеспечивает большее содержание ионизированных групп, содержат электрофильную группу $R^+ -Cl^-$ и адсорбируются на поверхности частиц цемента другим образом, что увеличивает блокирующее действие на процессы гидратации частиц цемента.

Похожее действие с нитронатами эпихлоргидрина оказывают нитронаты окиси окиси мезитила и окиси метилизопропенилкетона (имеют дополнительно электрофильную карбонильную группу



Как видно из литературы по применению исходных продуктов [118], спиртовые группы и карбонильные слабо влияют на процессы гидратации вяжущего, несколько способствуя пластификации цементного геля. Интерес представляет сравнение результатов влияния продуктов на основе нитроспиртов и нитроалканов (табл.2.10)

[122]. Спиртовые группы $R-OH$ способствуют дополнительной пластификации цементного геля и бетонной смеси (продукты на основе нитроэтанола и нитропропанола) по сравнению с нитронатами на основе окисей этилена и пропилена, где таковые группы отсутствуют.

Нитронаты смолы ЭЦН по сравнению с нитронатами смолы ДЭГ-1 в меньшей степени пластифицируют и замедляют твердение цемента. При этом исходная смола ЭЦН пластифицирует цемент-

ный гель сильнее, чем смола ДЭГ-1. Исходная смола ЭЦН и ее нитронаты имеют плоскостно-сетчатые фрагменты (гетероциклы), содержащие сильнополяризованные группы $\frac{R}{R'} > C^{\delta+} = O^{\delta-}$. Последние увеличивают эффект пластификации для исходной смолы и не замедляют твердение цемента, так как способны сорбироваться обратимо.

Включение в состав продукта карбонильных групп $\frac{R}{R'} > C^{\delta+} = O^{\delta-}$ в большей степени пластифицирует цементный

гель по сравнению со спиртовыми группами $R-OH^{\delta- \delta+}$. В то же время, дополнительное введение спиртовых групп увеличивает пластифицирующую способность продукта (табл. 2.10, составы – нитропентанол и нитропентандиол).

Содержание в органическом радикале карбоциклических соединений (алициклических типа эпоксипропилциклопентанол или ароматических – фенилглицидовый эфир, фенилнитроэтанол) способствует воздухоовлечению, причем в большей степени вовлекают воздух нитронаты фенилглицидилового эфира – с ароматическим кольцом (по структуре молекула близка к многочисленным представителям неионогенных ПАВ типа ОП-7, ОП-10 и др.).

Как следует из теории ионогенных ПАВ, вещества с разветвленной алкильной цепью лучше понижают поверхностное натяжение, чем их гомологи нормального строения [117]. Это можно отнести и к нитронатам на основе эпоксиэтриольной смолы ЭЭТ-1 (табл. 2.10). Продукты неплохо пластифицируют цементный гель и бетонную смесь, однако снижают прочность бетона из-за значительного воздухоовлечения. При этом на темп твердения цемента добавка влияет слабо.

Значительный интерес представляет влияние нитроната метана (табл. 2.10). Продукт представляет собой молекулу-анион с очень малым органическим радикалом. При введении в эквивалентных количествах (0,2 % от массы цемента) заметно слабее пластифицирует цементный гель, но при введении в количестве 0,75 % уже обладает сравнимой пластификацией и при этом не замедляет, а даже

ускоряет твердение цементного камня. Продукт не содержит других функциональных групп кроме NO_2 и видимо способен к обратимой сорбции поверхностью гидролизующихся частиц цемента.

Как было отмечено выше, нитроновые кислоты и их соли способны к таутомерии, т.е. к самопроизвольному переходу в исходные нитроалканы. Условия для такого превращения существуют в цементном тесте под действием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (слабощелочная среда). Скорость изомеризации и константы ионизации для разных кислот сильно различаются. По данным [115] соль метаннитроновой кислоты имеет константу ионизации соли в нитрометан $K_{-2} = 4,1 \cdot 10^4$, что значительно выше чем у соли этаннитроновой кислоты $K_{-2} = 9,0 \cdot 10^2$ или пропаннитроновой кислоты $K_{-2} = 4,5 \cdot 10^3$. Возможное влияние аниона метаннитроновой кислоты на твердение портландцемента обусловлено десорбцией продукта с гидролизованных частиц цемента в слабощелочной среде, вследствие изомеризации в исходный нитрометан. Это еще раз подтверждает ионсорбционный механизм влияния органических добавок.

Более слабое пластифицирующее действие на цементный гель оказывают нитронаты бутана и октана (табл.2.10). Вероятно, это обусловлено положением нитрогруппы в молекуле продукта (в боковой цепи) и связанным с этим способом ее закрепления на гидролизованных частицах цемента (нитробутан – это вторичный нитроалкан). Как будет показано позже [123], в зависимости от положения молекулы добавки на поверхности минералов цемента в процессе адсорбции, зависит её пластифицирующая способность.

В дальнейшем мы исследовали влияние нитроновых солей известной структуры на пластификацию бетонной смеси и интенсификацию твердения бетона в естественных условиях и при тепловой обработке, а также на другие физико-технические свойства затвердевшего бетона (табл.2.11, 2.12) [97].

В качестве вяжущего в опытах был применен портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы» (Ц-1 и Ц-2), составы бетонов приведены в табл.2.4., режим твердения – табл.2.5.

Исследованные химические продукты существенно изменяют технологические свойства бетонной смеси, а именно её подвижность, сроки схватывания и интенсивность твердения (табл. 2.12). Эффект пластификации возрастает с увеличением осадки нормаль-

ного конуса. Уменьшение расхода воды при равной подвижности (жёсткости) бетонной смеси повышает физико-механические свойства бетона.

Таблица 2.11 — Влияние продуктов на подвижность бетонных смесей

№ состава	Продукт обработки вещества	Кол-во, % от массы цемента	Подвижность бетонной смеси, ОК, см	$f_{c, cube}$, МПа	
				после ТВО	через 28 сут
1.	Смола ДЭГ-1	0,05	9	-	43,5
2.	То же	0,2	17	35,5	43,0
3.	То же	0,45	22	-	42,5
4.	Смола ЭЦН	0,2	6	-	46,0
5.	То же	0,6	12 ^{*)}	32,0 ^{*)}	52,5 ^{*)}
6.	Эпихлоргидрин	0,2	11	-	43,5
7.	То же	0,35	15	-	35,0
8.	То же	0,75	19	-	1,5
9.	Этиленоксид	0,2	10	-	42,5
10.	То же	0,35	-	-	40,5
11.	То же	0,75	-	-	15,0
12.	Окись окиси мезитила	0,4	13	-	36,5
13.	Нитрометан	0,2	8	34,0	48,5
14.	То же	0,5	12,5	-	47
15.	То же	1,0	18	-	42,5
16.	Смола ЭЭТ	0,2	6	28,0	37,5
17.	То же	0,6	16	22,5	27,5
18.	ФГЭ	0,5	12	-	18,5
19.	Без добавок	-	3	32,5	44,0

Примечание - ^{*)} расход цемента составляет 450 кг/м³.

Исследованные продукты оказывают влияние на бетонную смесь и бетон аналогично их воздействию на цементный гель. При введении в смеси с целью повышения её подвижности хорошо проявляется эффект воздухововлечения от нитронатов ФГЭ, смолы ЭЭТ и в значительно меньшей степени – от нитронатов окиси окиси мезитила и метилизопропенилкетона. В этом случае снижение прочности бетона происходит частично как за счёт замедления твердения, так и за счёт дополнительного воздухововлечения.

Нитронат-анионы смолы ДЭГ-1 по сравнению с нитронатами эпихлоргидрина (ЭХГ) несколько лучше пластифицируют бетонную смесь и в меньшей степени замедляют твердение бетона (табл. 2.11), что обусловлено структурой молекулы и различиями в функциональных группах, изложенными ранее.

Интересно, что бетон с добавкой 0,75% нитронатов ЭХГ на высокоподвижной смеси практически не твердеет ($f_{C,CUBE}^{28} = 1,5 \text{ МПа}$), в то же время при снижении В/Ц (на равноподвижной смеси) достигает марочной прочности в 28 суток ($f_{C,CUBE}^{28} = 51,0 \text{ МПа}$, табл. 2.12). Вероятно, при снижении В/Ц и существенном сближении гидратированных частиц цемента растут силы взаимодействия, в т.ч. между ионизированными группами химических добавок и гидратированными ионами цемента. В результате усиливается десорбция химических добавок с одних фаз гидратированного цемента и перераспределяется на другие фазы. В итоге блокировка цементных частиц уменьшается и процесс твердения ускоряется.

Нитронаты этилен-пропиленоксидов не содержат других функциональных групп и при введении в одинаковом количестве (0,2 %) оказывают меньшее влияние на цементный гель и бетонную смесь по сравнению с продуктами на основе ДЭГ-1 или ЭХГ. С увеличением количества последних сказывается влияние других ионизированных групп и различия во влиянии на свойства бетонной смеси и бетона усиливаются.

Нитронаты смолы ЭЦН на подвижных смесях не только не снижают, но даже повышают марочную прочность бетона (табл. 2.12). При меньшем эффекте пластификации по сравнению с продуктами на основе ДЭГ-1 или ЭХГ нитронаты ЭЦН в большей степени повышают прочность бетона из равноподвижных смесей. Вероятно, это обусловлено механизмом ее влияния на цементный гель, изложенным выше. Как видно на примерах воздействия исходных продуктов – смол ДЭГ-1 и ЭЦН, включение в состав молекулы карбо-

нильных групп $\frac{R}{R'} \cdot > C^{\delta+} = O^{\delta-}$ в большей степени пластифициру-

ет цементный гель и бетонную смесь по сравнению со спиртовыми группами $R-\overset{\delta-}{\delta+}OH$.

Таблица 2.12 — Влияние химических продуктов на свойства бетонов из равноподвижных смесей

№ состава	Продукт обработки вещества	Кол-во, % от массы цемента	Расход цемента, кг/м ³	Эффект во-доредуцирования, %	f _{c,cube} , МПа	
					после ТВО/1 сут	в 28 сут
1.	Смола ДЭГ-1	0,05	350	6	33,0/-	43,0
2.	То же	0,15	350	13	33,5/-	45,5
3.	То же	0,45	350	17	-	53,5
4.	То же	0,15	595	18,6	-	80,0
5.	То же	0,45	595	22,3	-	75,0
6.	Смола ЭЦН	0,2	350	-	-	47,5
7.	То же	0,6	350	18,0	-	53,0
8.	Эпихлоргидрин	0,2	450	-	-	58,5
9.	То же	0,35	450	-	-	53,5
10.	То же	0,75	450	31,5	-	51,0
11.	Этиленоксид	0,2	450	-	-	53,0
12.	То же	0,35	450	-	-	53,0
13.	То же	0,75	450	26,0	-	49,5
14.	Окись окиси мезитила	0,4	450	15,7	-	40,5
		0,2	450	-	-	59,0
15.	Нитрометан	0,2	450	-	-	55,0
16.	То же	0,5	450	-	-	58,0
17.	То же	0,5	350	-	-	52,0
18.	То же	1,0	450	21	-	65,0
19.	Смола ЭЭТ	0,6	450	20	34,5/-	49,5
20.	ФГЭ	0,5	450	10,5	-	19,5
21.	То же	0,2	450	5	-	25,0
22.	ЭПЦП	0,5	450	15,7	-	55,0
23.	ОМиК	0,2	450	14	-	58,0
24.	То же	0,35	450	15,7	-	50,0
25.	Без добавок	-	450	-	-7,8	52,0
26.	Без добавок	-	350	-	-	42,0
27.	Нитромочевина	0,4	450	12	-8,0	62,0
28.	То же	0,9	450	17	-14,5	68,0
29.	То же	1,6	450	22	-10,5	58,0
30.	Исходная нитромочевина	1,0	450	12	-6,0	51,0

Примечание - подвижность смесей составляла ОК=2-3 см

Нитронат метана в меньшей степени пластифицирует бетонную смесь, меньше и эффект водоредуцирования (21 % против 26 – 32% и других продуктов). Согласно [31] он может быть отнесен к классу среднепластифицирующих добавок. Вместе с тем, вследствие ранее отмеченных особенностей продукта (способность к таутомерии) он не замедляет, а даже ускоряет твердение бетона из высокопластичной и повышает его марочную прочность (табл. 2.12). Добавка является эффективной для бетонов, подвергаемых тепловлажностной обработке.

Положительное влияние на твердение цементного бетона оказывают нитронаты мочевины – подобно нитронатам метана: вводятся в большем количестве и не оказывают замедляющего действия на твердение цементного геля. Вероятнее всего это обусловлено их способностью к изомеризации исходный продукт. Последний оказывает на цементный гель очень слабое действие, обусловленное

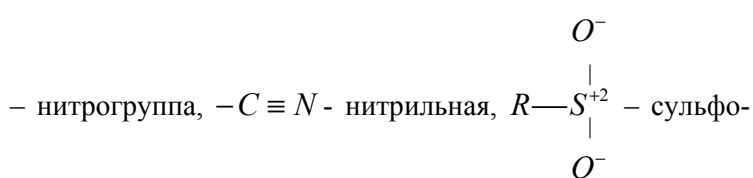
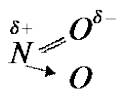
влиянием группы $-\overset{\delta-}{N}\overset{\delta+}{H}_2$, способной заменять H^+ на Ca^{2+} и обратно.

Реакционная способность и химические свойства органических соединений определяются функциональными группами, которые могут обладать электронодонорными свойствами (анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами: HO , RO , Cl , $RCOO$, CN , R , NH_2 , H_2O , NH_3 , C_2H_5OH и др.) или электроноакцепторными (катионы H , Cl , NO_2 , SO_3H , R , $R-C=O$ [117]). Соответственно заместители первой группы способны отдавать электронную пару для образования новой связи (их называют нуклеофильными), а второй группы – используют чужую пару электронов (электрофильные). При этом свойства этих реагентов могут усиливаться в зависимости от природы радикалов, связанных с ними.

Взаимное влияние атомов в молекуле связано прежде всего с перераспределением в ней электронной плотности. Это перераспределение может осуществляться при помощи двух электронных эффектов – индуктивного эффекта и эффекта сопряжения [117]. Индуктивный эффект обусловлен смещением электронной плотности в молекуле в сторону атома (группы) с большей электроотрицательностью. При этом по мере удаления от атома, вызывающего смеще-

ние электронной плотности, влияние индуктивного эффекта быстро ослабевает.

Заместители с дипольными двойными или тройными связями



В литературе [126] показано, что фенолы с электронодонорными заместителями замедляют начало схватывания, а фенолы с электроноакцепторными заместителями ускоряют начало схватывания цементного раствора.

Электронодонорными заместителями являются соли нитроновых кислот (анионы NO_2^-), галогенопроизводные предельных углеводов $R - Cl$, для фенола $[C_6H_5O]$ H. Для радикала фенила C_6H_5 группа OR смещает электронную плотность в сторону кольца $[C_6H_5O] R$.

Таким образом, взаимным влиянием атомов (или групп атомов) в молекуле обуславливаются электронодонорные или электроноакцепторные свойства соединения и возможность образования нерастворимых соединений с цементом, в значительной степени обуславливающих его темп твердения.

Таким образом, взаимным влиянием атомов (или групп атомов) в молекуле обуславливаются электронодонорные или электроноакцепторные свойства соединения и возможность образования нерастворимых соединений с цементом, в значительной степени обуславливающих его темп твердения.

2.5 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами обработки замещённых бензолов

Из литературы [20, 124, с.28] известно применение к цементному бетону с целью улучшения его удобоукладываемости солей щелоч-

ных и щелочно-земельных металлов оксикислот (салициловой, винной, глюконовой и др.) и продуктов конденсации их с формальдегидом – ВРП-1. Для повышения водонепроницаемости бетонов вводят мономеры резорцина и формальдегида [125], замещённые фенолы и водорастворимые полимеры. Вместе с тем пока ещё мало теоретических исследований, связывающих химическое строение добавок с их действием на цементные композиции. Выбор новых добавок делается методом подбора.

Нами исследовано [97] влияние химического строения анион-радикалов семихинона, полученных из одно-, двух- и трех-атомных фенолов, оксикислот и хинонов [128] на свойства бетонной смеси и бетона (табл. 2.13). Структурные формулы исходных продуктов приведены в таблице 2.9.

Исходные продукты типа пирокатехина, резорцина, гидрохинона и пирогаллола являются двух- или трехатомными фенолами, различаются только положением и количеством функциональных групп в молекуле, в то время как анион-радикалы их оказывают весьма различное действие на свойства цементного геля и бетона.

При примерно одинаковой пластифицирующей способности анион-радикалы продуктов по-разному влияют на темп твердения цементного бетона. Так, продукт обработки резорцина (содержит функциональную группу в *m*-положении) не снижает прочность бетона в 1 суточном возрасте, а на равноподвижных смесях даже ускоряет темп твердения бетона и повышает прочность при сжатии. Продукт обработки гидрохинона (функциональная группа в *n*-положении) наиболее сильно замедляет твердение бетона: до возраста 3-5 суток прочность при сжатии менее 2-5 МПа. Продукты обработки пирокатехина (функциональная группа в *o*-положении) и пирогаллола (две группы в *o*- и *m*-положениях) занимают промежуточное положение. Наибольшую прочность в возрасте 28 сут имеют бетоны с добавками на основе резорцина и гидрохинона (только в количестве 0,2%).

Вероятнее всего подобное влияние семихинонов обусловлено их способностью образовывать комплексы с продуктами гидратации цемента с одновременным переносом заряда. Известно [127], что анион-радикалы способны образовывать комплексы со многими солями металлов и самими металлами.

Таблица 2.13 — Свойства бетонов с добавками

№ состава	Анион-радикал вещества	Кол-во, % от массы цемента	Нормальная плотность, /подвижность, см	f _{c,cube} , МПа в возрасте, сутки		
				1	14	28
1.	Без добавок	-	25,75	7,8	40,5	52,0
2.	Хинон	0,1	-	7,5	47,5	57,5
		0,25	-	1,0	57,5	63,0
		0,5	-	0	43,0	68,0
3.	Пирокатехин	0,05	-	3,0	42,5	52,0
		0,2	-	4,0	53,5	64,0
		0,4	-	3,0	59,0	64,0
4.	Резорцин	0,05	-	7,0	52,0	63,0
		0,2	23,25	10,0	62,5	73,5
		0,4	-	11,5	67,5	73,5
		0,8	-	12,0	67,0	70,0
5.	Гидрохинон	0,05	24,25	5,0	43,0	65,0
		0,2	23,25	0	60,5	73,5
		0,5	-	0	14,0	24,5
6.	Пирогаллол	0,05	-	5,0	45,5	57,5
		0,25	-	0	45,0	62,0
7.	Таннин	0,1	-	8,0	55,0	63,0
		0,25	-	0	64,0	71,0
		0,5	-	0	20	45,0
8.	Хингидрон	0,1	-	1,0	47,5	53,5
		0,25	-	0	55,0	68,0
		0,5	-	0	3,0	10,5
9.	Диоксим п-хинона	0,05	-	5,0	47,5	57,0
		0,2	-	6,0	52,0	61,5
		0,5	-	15,5	63,5	65,5
10.	Пирокатеховая кислота	0,05	-	3,5	57,5	65,0
		0,2	-	2,0	50,0	53,5
		0,4	-	2,5	43,5	60,0
11.	Галловая кислота	0,1	-	3,0	43,5	58,0
		0,25	-	0	55,0	63,0
		0,5	-	0	5,0	8,0
12.	Без добавок*)	-	-/3,0	-	-	42,0
13.	Хингидрон*)	0,25	-/23,0	-	-	42,5
14.	Диоксим п-хинона*)	0,25	-/19,5	-	-	46,5

Примечания:

1. Состав бетона Ц=450 кг, П=690 кг, Щ=1040 кг, В=190 л, ОК=2 см

2. *) Ц=350 кг, П=720 кг, Щ=1130 кг, В=205л ОК=3 см

Из полученных результатов видно, что влияние продуктов обработки на основе двух- и трехатомных фенолов на свойства цементных композиций не зависит от количества функциональных групп, а определяется только положением их в молекуле. Это же в полной мере относится и к продуктам обработки оксикислот (пирокатеховой и галловой).

Продукт обработки хинона (*n*-бензохинона) отличается хиноидной структурой и несколько замедляет твердение и снижает прочность бетона в 1 сут возрасте, однако в меньшей степени, чем продукт на основе хингидрона (молекулярного комплекса на основе *n*-бензохинона и гидрохинона), что вполне согласуется с вышеприведенными результатами.

Согласно правилу ориентации для бензольного кольца, если два заместителя, принадлежащих к одному роду, находятся в *мета*-положении друг к другу или если заместители, относящиеся к различным родам, занимают друг относительно друга *орто*- или *пара*-положения, то наблюдается согласованная ориентация и увеличение плотности в одних местах.

Если же оба заместителя одного и того же рода находятся в *орто*- или *пара*-положении или если они принадлежат к разным родам и находятся в *мета*-положении друг к другу, то они увеличивают электронную плотность в разных местах – несогласованная ориентация.

Значительному увеличению энергии связи с гидролизованными частицами цемента в этом случае способствует сильная делокализованная электронная система бензольного кольца с высоким мезомерным эффектом и смещение электронной плотности вдоль кольца под влиянием функциональных групп. Продукты обработки гидрохинона, где наблюдается не согласованная ориентация по изменению π -электронной плотности, создают наиболее устойчивый σ -комплекс и в наибольшей степени замедляют твердение цементного геля. Вероятнее всего в этом случае происходит плоское закрепление молекул на поверхности частиц цемента. Горизонтальное расположение молекул на поверхности твердой фазы приводит к перекрытию большего количества активных центров, способных взаимодействовать с водой. Этот фактор будет усиливаться с ростом толщины адсорбционного слоя и по мере увеличения числа функ-

циональных групп, обеспечивающих многоанкерное закрепление молекул.

2.6 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами взаимодействия смолы ДЭГ-1 и нитронатов, ДЭГ-1 и анион-радикалов

Выше были приведены результаты исследований нескольких видов нитроновых солей (нитронатов) с различными органическими радикалами в составе полученных продуктов на свойства цементного геля и бетона.

Установлено, что нитронат-анионы смолы ДЭГ-1 при введении в большем количестве (0,4 % и более) сильно пластифицируют бетонную смесь, однако при этом растёт эффект замедления твердения цемента [48]. Смола ДЭГ-1 содержит большой органический радикал (гидрофобная часть молекулы), слабополяризованные спиртовые группы $R-\overset{\delta-}{O}\overset{\delta+}{H}$, способные заменять H^+ на Ca^{2+} и обратнo.

Также было установлено, что увеличение в добавках количества спиртовых групп, как и разветвленности молекулы повышает эффект пластификации.

Как известно [47], эпокси группы алифатической смолы ДЭГ-1 способны к взаимодействию с нитрит-ионами с раскрытием эпоксицикла. В этой связи представляло интерес исследовать влияние продукта нитронметинирования смолы ДЭГ-1 на свойства цементных композиций. Продукт представляет собой смесь солей нитросоединений (аци-форма) и нитрон-3-олов. Добавку приготавливали следующим образом [129].

С другой стороны, при смешивании ион-радикалов замещенных бензолов со смолой типа ДЭГ-1 также происходит раскрытие эпоксидных циклов и сшивка молекул смолы с образование гелеобразного полимерного продукта. Как уже было установлено ранее, повышение молекулярной массы продукта улучшает его пластифицирующие свойства. Добавку приготавливали следующим образом [130].

Результаты исследований свойств цементного геля и бетона с добавками приведены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 — Свойства цементного геля и бетона с продуктами конденсации ДЭГ-1 и нитрометана, ДЭГ-1 и замещенного бензола

№ состава	Продукт обработки вещества	Кол-во, % от массы цемента	Нормальная густота, %	f _{c,cube} , МПа в возрасте, сутки			Ползучесть смеси, ОК, см
				1	14	28	
1.	-	-	25,75	7,8	40,5	52,0	-
2.	Смола ДЭГ-1	0,2	23,0	9,0	60	65,0	-
3.	Нитрометан	0,2	24,0	9	40	56	-
4.		0,35	23,5	10	56,5	62	-
5.		0,75	22,75	12,2	58	70	-
6.	Гидрохинон	0,2	23,25	0	60,5	73,5	-
7.		0,5	-	0	14,0	24,5	-
8.	ДЭГ-1+НМ	0,2	23,0	9,0	58,5	64,0	-
9.		0,4	21,75	9,2	62,4	66,0	-
10.		0,4	21,75	8,3	40,2	53,0	18
11.	Гидрохинон + ДЭГ-1	0,5	21,5	7,5	-	52,3	19
12.		0,8	21,0	5,0	-	48,5	23

Примечания

1. Портландцемент типа Ц-1

2. Состав бетона, кг/м³: Ц=450; П=690; Щ=1040; В=190. ОК=2-3 см

3. Составы 1-9 изготовлены из равноподвижных смесей как у бетона без добавки с ОК=2-3 см.

Как видно из полученных результатов, продукт конденсации анион-радикала гидрохинона и алифатической смолы на первой стадии сильнее пластифицирует бетонную смесь, по сравнению с нитронатами смолы ДЭГ-1, а на второй стадии переходит в нерастворимый полимерный продукт и его влияние на твердении вяжущего сказывается незначительно (прочность бетона в суточном возрасте с добавкой 7,5 против 7,8 МПа для бетона без добавки).

В свою очередь, продукт нитронитрования смолы также несколько больше пластифицирует смесь по сравнению с нитронатом нитрометана, а форма солей нитроновых кислот в меньшей степени замедляет твердение вяжущего. Как было показано ранее, возможное влияние аниона метанитроновой кислоты на твердение портландцемента обусловлено десорбцией продукта с гидролизованых

частиц цемента в слабощелочной среде, вследствие изомеризации в исходный нитрометан.

В результате исследований установлено, что:

- в процессе нитронитринирования смолы ДЭГ-1 получены продукты с большим содержанием спиртовых групп $R-OH^{\delta- \delta+}$ и новыми свойствами группы NO_2^- , что позволяет вводить добавку в большем количестве и повысить её пластифицирующую способность;

- продукты с функциональными группами, способными образовывать нерастворимые соединения с ионами Ca^{2+} в меньшей степени способны к десорбции с частиц цемента и в большей степени замедляют его гидролиз и твердение;

- ещё раз подтверждён тезис о том, что влияние нитроновых солей на свойства цементного геля тесно связано с их способностью к изомеризации в исходное нитросоединение;

- продукты, имеющие плоскостно-сетчатое строение обладают большей пластификацией на цементный гель, чем продукты линейного строения (алифатические соединения);

- регулированием свойств химической добавки на стадиях её приготовления и введения в бетонную смесь удаётся планировать и процессы её воздействия на свойства цементных композиций (продукт конденсации анион-радикалов гидрохинона с алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1). Такой вид взаимодействия может быть положен в основу при разработке комплексных добавок полифункционального действия.

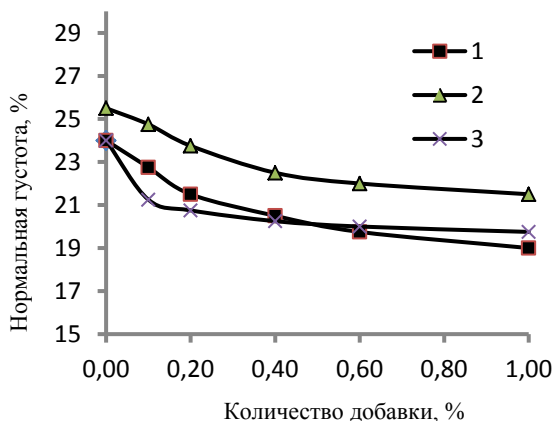
2.7 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами окисления, карбоксилирования и сульфирования фенолоформальдегидных смол

Поскольку с ростом молекулярной массы добавки растёт эффект пластификации и снижается способность к замедлению твердения (подраздел 2.4), нами были приготовлены и исследованы полимерные продукты на одной основе, но с различными функциональными группами. Для синтеза добавок применялись широко распростра-

нённые фенолоформальдегидные смолы (новолачные и резольные), которые окисляли в щелочной среде перекисью водорода. В результате обработки образуются ди-, три- или полиоксибензоидные ион-радикальные конденсированные полимерные продукты, получившие условное название ПО-2 [131]. С целью выявления влияния вида функциональных групп в молекуле добавки фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3014 карбоксилировали в щелочной среде [132]. Полученный продукт (условное название ПО-3) включал карбоксигруппы на ароматическом ядре в 1-пара-, 2-орто- и 1,3-положениях по отношению к активной оксигруппе ароматического ядра. Кроме того, смолу СФЖ-3014 сульфировали бисульфитом натрия [133], а полученный продукт получил условное название М-1 [49].

Характеристика использованных цементов приведена в табл. 2.1, а заполнителей – табл.2.2.

Добавки типа ПО-2 и ПО-3 оказывают значительное пластифицирующее действие на цементный гель и бетонную смесь (рис. 2.5 и 2.6, табл. 2.15).



1 – добавка ПО-2; 2 – М-1; 3- ПО-3

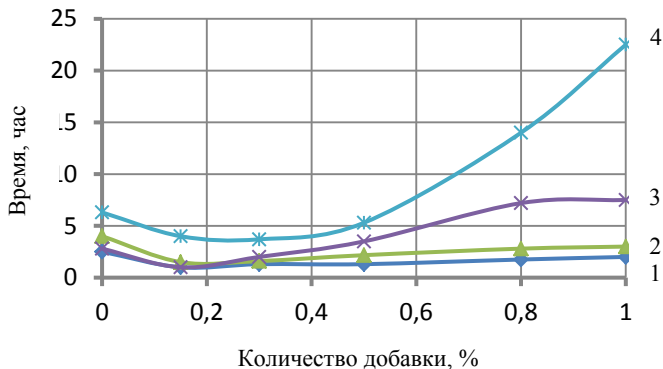
Рисунок 2.5 – Влияние добавок на нормальную плотность цементного теста (БТЦ, Ц-2)

Таблица 2.15 — Свойства бетонной смеси и бетона с продуктами обработки фенолоформальдегидных смол

№ состава	Вид цемента	Добавка, % от массы цемента	Состав бетона, кг/м ³				Осадка конуса, см	f _{c,cube} , МПа	
			Ц	П	Щ	В		после пропар.	через 28 суток
1.	БТЦ, Ц-3	-	660	560	1070	228	3	46,3	58,5
2.	То же	0,3 ПО-2	660	560	1070	228	9,5	43,0	-
3.	То же	0,5 ПО-2	660	560	1070	228	15	38,0	-
4.	То же	0,6 ПО-2	660	560	1070	228	19,5	31,0	56,0
5.	То же	0,8 ПО-2	660	560	1070	228	22	-	45,0
6.	То же	0,6 ПО-2	660	560	1070	190	1,5	65,0	73,5
7.	То же	0,6 ПО-2	660	560	1070	200	4	62,0	68,2
8.	БТЦ, Ц-7	-	660	560	1070	226	5	55,0	67,0
9.	То же	0,6 ПО-2	660	560	1070	226	23	45,0	63,0
10.	То же	0,4 ПО-2	660	560	1070	188	1	64,0	71,5
11.	То же	0,6 ПО-2	660	560	1070	197	3,5	61,0	68,0
12.	П/ц, Ц-1а	-	660	380	1256	245	3	-	57,5
13.	То же	0,4 ПО-2	660	560	1070	214	8,5	-	56,0
14.	БТЦ, Ц-2	-	660	490	1020	217	2,5	50,5	57,5
15.	То же	0,4 ПО-3	660	490	1020	217	11	48,0	57,0
16.	То же	0,6 ПО-3	660	490	1020	217	15	42,0	53,5
17.	То же	0,8 ПО-3	660	490	1020	217	19	-	55,0
18.	БТЦ, Ц-3	-	550	700	1070	205	1,5	51,5	65,0
19.	То же	0,4 М-1	550	700	1070	205	18	45,5	63,0
20.	То же	0,6 М-1	550	700	1070	205	22	43,0	59,0
21.	То же	0,4 М-1	550	700	1070	177	4,5	62,0	69,0
22.	То же	0,6 М-1	550	700	1070	171	4,5	47,0	73,0
23.	То же	0,8 С-3	550	700	1070	205	25	42,5	52,5

Примечание – Режим тепловлажностной обработки: 3 ч – предварительная выдержка; 3 ч – подъем температуры до 80 °С; 7 ч – изотермическая выдержка; 2 ч – охлаждение

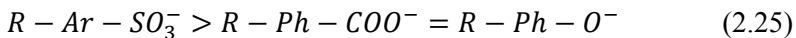
Добавка ПО-2 является хорошим пластификатором бетонной смеси; при этом эффект пластификации не зависит от вида цемента.



1,3 – начало схватывания, 2,4 – конец схватывания.
 Рисунок 2.6 – Влияние добавок ПО-2 (кривые 3 и 4) и М-1 (кривые 1 и 2) на сроки схватывания цементного теста нормальной густоты

При введении в оптимальном количестве (0,4-0,8 %) осадка конуса смеси возрастает с 3 см до 19-22 см, а прочность бетона после ТВО при этом снижается на 7-30 %. Эффект пластификации позволяет снизить водоцементное отношение и повысить прочность бетона из равноподвижной смеси, однако в этом в этом случае эффективность добавки выше на быстротвердеющем цементе. Так, на быстротвердеющем цементе ОАО Красносельскстройматериалы добавка ПО-2 повышает прочность бетона на 35 % после пропаривания и на 16,5 % в возрасте 28 суток. Вместе с тем, если ПО-2 хорошо пластифицирует смеси и на цементе М400 Балаклеевского завода (Ц-7), то прироста прочности в 28 суток на этом цементе она не даёт.

Добавка типа ПО-3 (карбоксилированная фенолоформальдегидная смола) при примерно одинаковой пластифицирующей способности с ПО-2 в меньшей степени замедляет твердение бетона (таблица 2.15). Несколько большим пластифицирующим эффектом при одинаковом количестве обладает добавка М-1 (сульфированная фенолоформальдегидная смола). Поскольку эффективность пластификации обусловлена видом функциональной группы, влияние последних на пластификацию можно представить следующим образом



Одновременно по влиянию на прочность бетона после ТВО (степень снижения прочности) добавки можно выстроить в ряд: ПО-2 (7-30 %), ПО-3 (5 – 17 %) и М-1 (7 – 12%), т.е продукт, содержащий сульфогруппы в наименьшей степени снижает прочность бетона после ТВО, а с ион-радикальными – в наибольшей степени. Аналогично добавки влияют и на сроки схватывания портландцемента: М-1 изменяет сроки схватывания в наименьшей степени, ПО-2 – в наибольшей.

Поскольку М-1 при введении в количестве 0,4 % и более замедляет твердение бетона и снижает прочность после пропаривания (табл.2.15), нами исследована комплексная добавка М-1К (М-1 в комплексе с сульфатом натрия) (табл.2.16).

Таблица 2.16 – Свойства бетона после пропаривания с добавкой М-1К

№ состава	Режим ТВО, ч	Добавка, % от массы цемента	Состав бетона, кг/м ³				Осадка конуса, см	f _{c,cube} после ТВО, МПа, через	
			Ц	П	Щ	В		12 час	28 суток
1.	4+3+6+2	-	400	735	1150	177	2,5	28,6	41,8
2.	4+3+3+2	-	400	735	1150	177	2,5	22,8	39,7
3.	4+3+0+2	-	400	735	1150	177	2,5	19,3	36,8
4.	4+3+6+2	0,3М-1+0,8СН	400	750	1190	150	2,5	34,1	45,3
5.	4+3+3+2	0,3М-1+0,8СН	400	750	1190	150	2,5	27,3	40,7
6.	4+3+0+2	0,3М-1+0,8СН	400	750	1190	150	2,5	29,4	38,9
7.	4+3+6+2	-	550	700	1070	210	3,5	28,7	52,1
8.	4+3+3+2	-	550	700	1070	210	3,5	24,9	49,7
9.	4+3+0+2	-	550	700	1070	210	3,5	19,5	41,8
10.	4+3+6+2	0,4М-1+0,8СН	550	750	1130	168	4,0	36,8	56,3
11.	4+3+3+2	0,4М-1+0,8СН	550	750	1130	168	4,0	30,2	54,7
12.	4+3+0+2	0,4М-1+0,8СН	550	750	1130	168	4,0	38,1	53,6

Примечания:

1. Портландцемент Ц-1а, табл.2.1

2. Режим тепловлажностной обработки: предварительная выдержка, подъем температуры до 80 °С, изотермическая выдержка, охлаждение до 25 °С.

Как видно из полученных данных, введение М-1 в комплексе с сульфатом натрия уменьшает разуплотняющий эффект в период подъёма температуры. Более интенсивный набор прочности бетона с комплексной добавкой приводит и к более высокой конечной его прочности, что позволяет сократить режим тепло-влажностной обработки (табл.2.16): для бетона класса $C^{25}/_{30}$ режим изотермической выдержки сокращается на 6 ч, а для класса $C^{32}/_{40}$ – на 3 часа при обеспечении отпускной прочности бетона.

Отличительной особенностью М-1 является простота синтеза, которая была осуществлена в условиях строительного предприятия [49]. На применение добавок была разработана необходимая техническая документация - «Добавка для бетонной смеси М-1. Технические условия» ТУ 69 БССР 350-85, линия химических добавок, техническое описание и инструкция по эксплуатации ВН 1019-00.00.000ТО и Рекомендации по применению суперпластификатора М-1 и комплексной химической добавки М-1К в бетоне.

Выводы к главе 2

1. Максимальное пластифицирующее и диспергирующее действие в цементных композициях свойственно лишь олигомерным соединениям с функциональными группами анионного типа.

2. Наличие в молекуле продукта сильно ионизированных нитрогрупп $R-NO_2^-$ способствует большей пластификации по сравнению с карбонильными

$R' \cdot > C^{\delta+} = O^{\delta-}$ группами; спиртовые груп-

пы $R-OH$ и аминные $R-\overset{\delta-}{N}\overset{\delta+}{H}_2$ в составе продукта обладают наименьшей пластифицирующей способностью.

3. Продукты, имеющие плоскостно-сетчатое строение (гетероциклы) обладают большей пластификацией на цементный гель, чем продукты линейного строения (алифатические соединения).

4. Вид связей в молекуле добавки пластификатора определяет конформацию ее молекулы и способ закрепления на поверхности частиц твёрдой фазы, а в конечном итоге влияет на скорость гидра-

тации частиц цемента. Олигомеры с одинарными связями в большей степени замедляют твердение цемента, чем добавки пластификаторы, содержащие двойные связи.

5. Включение в органический радикал карбоциклических молекул способствует воздухововлечению в бетонной смеси.

6. Объёмные алкильные боковые заместители, создающие геометрические затруднения при адсорбции, снижают пластифицирующее действие добавок.

7. Влияние нитроновых солей на свойства цементного геля тесно связано с их способностью к изомеризации в исходное нитросоединение.

8. Ароматические соединения для проявления высокой пластифицирующей способности должны находиться в солевой форме с сильно заряженными функциональными группами, способными к ионно-электростатической адсорбции.

9. В зависимости от положения функциональных групп в молекуле добавки происходит смещение электронной плотности вдоль бензольного кольца, что приводит к изменению способа закрепления молекулы на поверхности цементных частиц и влияет на его скорость гидратации.

10. С увеличением молекулярной массы продукта увеличивается её оптимальное количество в бетонной смеси, растёт пластифицирующее действие и снижается степень замедления твердения цемента.

11. Среди продуктов обработки фенолоформальдегидных олигомеров наибольшей пластифицирующей способностью обладают добавки на основе сульфированных смол; в наибольшей степени замедляют твердение бетона в процессе ТВО ион-радикальные продукты окисления смол. Таким образом, эффективность добавки определяется видом функциональной группы.

Приведённые положения позволяют понять влияние молекулярно-массового распределения добавок суперпластификаторов, а также механизм ускорения твердения при введении комплексных добавок пластификаторов и ускорителей твердения.

Глава 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СТРУКТУРЫ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ И СВОЙСТВАМИ БЕТОНОВ

3.1 Численные характеристики электронной структуры молекул органических веществ для корреляционного анализа

Широко распространённой количественной характеристикой электронодонорных и электроноакцепторных свойств заместителей во взаимодействиях локализованного характера являются электроотрицательности.

Электроотрицательность – величина, характеризующая способность атома к поляризации ковалентных связей. Если в двухатомной молекуле АВ образующие связь электроны притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным, чем атом А.

Развитие концепции электроотрицательности (ЭО) неизбежно привело к появлению представления об ЭО группы (заместителя). Групповая ЭО в соответствии с классическим определением Л.Полинга представляет собой силу, с которой группа притягивает валентные электроны в молекуле [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Из всего разнообразия подходов к количественной оценке групповых ЭО наибольший интерес представляют способы расчёта ЭО групп с использованием значений ЭО составляющих их атомов. Усреднённые значения ЭО различных группировок атомов в молекулах (молекулярных радикалов) по данным [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 — Значения ЭО молекулярных радикалов

Радикал	ЭО	Радикал	ЭО	Радикал	ЭО
H ₃ C	2.6	H ₂ N	3.2	HPO ₄	3.4
F ₃ C	2.8	N ₃	3.3	C ₆ H ₅ O	3.5
SCN	3.1	NC	3.3	HO	3.5
O ₂ N	3.2	HCO ₃	3.4	SO ₄	3.7
-	-	-	-	NO ₃	3.7

Они характеризуют один атом в радикале, а именно тот, который соединён с другим атомом или группой атомов в рассматриваемой молекуле (в таблице этот атом записан в правой части радикала).

ЭО химического вещества с известной формулой можно найти как сумму ЭО радикалов

$$\Sigma \eta = \eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_n \quad (3.1)$$

В работах [**Ошибка! Источник ссылки не найден. Ошибка! Источник ссылки не найден.**] предложен метод определения ЭО атомов и групп, получаемых на основе констант индуктивности заместителей Тафта, прямо связанных с реакционной способностью молекул. Авторами предложена формула для расчёта групповых ЭО для любых групп, заместителей или лигандов при любых реакционных центрах, учитывающая фундаментальные характеристики составляющих их атомов

$$\Delta \chi_g = \frac{\sum_i^n \Delta \chi_i R_i^2 / r_i^2}{\sum_i^n R_i^2 / r_i^2} \quad (3.2)$$

где $\Delta \chi_i$ – разность между ЭО i -того атома и реакционного центра;

r_i – расстояние от атома до реакционного центра;

R_i – ковалентный радиус атома.

Соотношение (3.2) позволяет в аналитическом виде выявить при прочих равных условиях определяющую роль центрального атома заместителя. В этом случае параметр r_i имеет наименьшую величину, а вклад соответствующего слагаемого будет наиболее значимым. Кроме того, уравнение (3.2) учитывает пространственное строение заместителя, дает возможность выявить взаимосвязь между тремя основными характеристиками заместителей – индуктивной (σ^*), стерической (R_s) константами и значением групповой ЭО (χ_g). С использованием этого выражения рассчитаны σ^* константы Тафта и значения групповых ЭО χ_g для многочисленных заместителей [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Вместе с тем, использование понятия электроотрицательностей атомов позволяет определить лишь асимметрию электронного облака связи, не вдаваясь в причины, почему данная связь носит тот или иной характер. Другими словами концепция электроотрица-

тельностью лишь регистрирует результаты химического взаимодействия атомов, оставляя в стороне сам механизм этих явлений.

Различия в электроотрицательности отдельных атомов вызывают смещения электронных пар в соответствующих связях и поляризацию молекулы в целом. Разделить электронные эффекты заместителей в молекулах сложных органических соединений – трудная задача. Тем не менее, взаимодействия, которые были выявлены в ходе развития электронных представлений – индукционный эффект, эффект поля, эффекты сопряжения и пространственное влияние отдельных атомов или фрагментов молекул – получили и количественное описание в рамках $\sigma\rho$ -метода или корреляционного анализа.

Соотношения Гаммета-Тафта. При количественном описании реакционной способности органических соединений в зависимости от особенностей их строения в настоящее время широко используется уравнение Гаммета [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В середине прошлого столетия, благодаря разработке точных методов изучения состояния равновесных систем и скоростей химических реакций, появились работы по установлению количественных соотношений между структурой и реакционной способностью и по влиянию заместителей на изменение констант скоростей k и констант равновесия K в сериях соединений, отличающихся друг от друга только заместителем. Из этих соотношений наибольшее значение имеет уравнение Гаммета [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$\lg(K/K_0) = \sigma \cdot \rho \quad (3.3)$$

или $\lg(k/k_0) = \sigma \cdot \rho \quad (3.4)$

где K_0 и K – константы равновесия незамещенного соединения и содержащего заместитель X;

k_0 и k – константы скоростей реакций незамещенного соединения и имеющего заместитель X.

В гамметовской и аналогичных зависимостях константа σ является характеристикой заместителя, а параметр ρ отражает природу реакционного центра и условия передачи эффекта. Согласно [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] константа σ характеризу-

ет дипольный момент заместителя, а условия передачи индукции – характеризует константа ρ . Иначе, индуктивная константа заместителя – это напряжённость электрического поля, создаваемого им на реакционном центре в стандартной реакционной серии.

Для алифатических соединений используют уравнение Тафта

$$\lg(k/k_0) = \sigma^* \cdot \rho^* \quad (3.5)$$

Считается, что параметр σ^* характеризует чисто индукционное полярное влияние заместителей. В качестве стандартного заместителя избран CH_3 .

Для мета- и пара-замещённых фенолов применяется уравнение Гаммета-Тафта с применением индукционных констант σ^0

$$\lg(k/k_0) = \sigma^0 \cdot \rho \quad (3.6)$$

Наблюдается целый ряд параллельных корреляций различных химических и физических свойств как с σ -константами, так и с электроотрицательностями. Более того, получен ряд уравнений, связывающих величины χ и σ_i (σ^*). В работе **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** индуктивный эффект заместителя определяется суммарным индуктивным влиянием составляющих его атомов

$$\sigma^* = \sum_{i=1}^n \frac{(\sigma_A)_i}{r_i^2}, \quad (3.7)$$

где σ^* - индуктивная константа заместителя в шкале Тафта;

n – число атомов в заместителе;

r_i – расстояние от этого атома до реакционного центра, в качестве которого выбран атом четырехкоординированного углерода.

Эмпирическая величина $(\sigma_A)_i$ определяет способность i -того атома заместителя к проявлению индуктивного эффекта и зависит от химической природы элемента и его валентного состояния. С учётом зависимости σ_A – констант от разности электроотрицательностей данного элемента и углерода (реакционного центра) предложено конечное выражение для индуктивной константы Тафта

$$\sigma^* = 7.840 \sum_{i=1}^n \Delta\chi_i \frac{R_i^2}{r_i^2} \quad (3.8)$$

где $\Delta\chi_i$ – разность электроотрицательностей i -того атома заместителя и реакционного центра;

R_i – ковалентный радиус i -того атома;

r_i – его удалённость от реакционного центра.

Данное уравнение на основе фундаментальных параметров атомов и групп позволяет непосредственно рассчитывать индуктивные константы любых заместителей у любых реакционных центров.

В работе [Ошибка! Источник ссылки не найден.] были получены σ_A – константы заряженных атомов и σ_G – константы заряженных групп, а затем по формуле (3.8) рассчитаны теоретические индуктивные константы заряженных заместителей в σ^* -шкале Тафта. Кроме того, там же приведена итоговая таблица с атомарными (σ_A) и групповыми (σ_G) константами, включающая различные валентные состояния и позволяющая с высокой степенью точности проводить теоретический расчёт индуктивных констант практически любых заместителей – как уже известных, так и тех, σ^* -константы которых пока еще не имеют адекватного количественного выражения.

Дипольный момент молекулы характеризует электрические свойства молекулы как системы заряженных частиц. У полярных диэлектриков внутримолекулярными электрическими полями индуцируется постоянный дипольный момент – векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе. Два одинаковых по величине заряда $+q$ и $-q$ образуют электрический диполь с дипольным моментом

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (3.9)$$

где \vec{r} – радиус-вектор, направленный от центра отрицательных к центру положительных зарядов. Для системы из нескольких положительных q_i и отрицательных q_j зарядов, общий заряд которой равен нулю, дипольный момент записывается в виде

$$\vec{\mu} = -\sum_i q_i \vec{r}_i + \sum_j q_j \vec{r}_j, \quad (3.10)$$

где r_i и r_j - радиусы-векторы точечных отрицательных и положительных зарядов соответственно в произвольной системе координат.

В работе [Ошибка! Источник ссылки не найден.] предложена формула для определения дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе (которые не вступают между собой в химическое взаимодействие)

$$\frac{4}{3}\pi N \frac{\mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2}{3kT} = P_{\bar{\alpha}-\bar{\delta}}^{j\bar{\delta}} = \left[\frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d_{1,2}} \right] \left[\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{8\epsilon_{1,2}} \frac{\epsilon_{1,2}^2 + 2}{\epsilon_{1,2}^2 - 1} - \frac{\epsilon_{1,2}^2 - 1}{8n_{1,2}^2} \frac{\epsilon_{1,2}^2 + 2}{\epsilon_{1,2}^2 - 1} \right] \quad (3.11)$$

где: $\epsilon_{1,2}$, $n_{1,2}$, $d_{1,2}$ - соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и плотность раствора;

M_1 и M_2 - молекулярные массы растворителя и растворимого вещества; x_1 и x_2 - их мольные доли;

$P_{\bar{\alpha}-\bar{\delta}}^{j\bar{\delta}}$ - ориентационная поляризация раствора, являющаяся суммарной величиной ориентационных поляризаций компонентов. Зная величину $P_{\bar{\alpha}-\bar{\delta}}^{j\bar{\delta}}$, можно вычислить ориентационную поляризацию растворенного полярного вещества в полярном растворителе

$$P_2^{j\bar{\delta}} = \frac{P_{\bar{\alpha}-\bar{\delta}}^{j\bar{\delta}} - P_1^{j\bar{\delta}}}{\bar{\alpha}_2} + P_1^{j\bar{\delta}} \quad (3.12)$$

где $P_1^{j\bar{\delta}}$ - ориентационная поляризация полярного растворителя, вычисленная по формуле

$$\left[\frac{\epsilon - 1}{8\epsilon} \frac{\epsilon^2 + 2}{\epsilon^2 - 1} - \frac{\epsilon^2 - 1}{8n^2} \frac{\epsilon^2 + 2}{\epsilon^2 - 1} \right] \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (3.13)$$

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 и в корреляционном анализе.

Многочисленные данные и специально поставленные теоретические исследования показывают, что индуктивный эффект заместителей, описываемый σ -константами, есть электростатическое влияние заряда или диполя заместителя на реакционный центр. При наличии заряда на заместителе (взаимодействие заряд-заряд) изменение электростатической энергии равно

$$\Delta U_e = e^2 / \epsilon \cdot r \quad (3.14)$$

где e – единичный заряд;

r – расстояние между заместителем и реакционным центром;

ϵ – эффективная диэлектрическая проницаемость среды. Если заместитель электронейтрален, но имеет электрический диполь m (взаимодействие заряд-диполь), ориентированный под углом θ к направлению r , в этом случае

$$U = e \cdot m \cdot \cos\theta / \epsilon \cdot r^2. \quad (3.15)$$

Поляризуемостью молекулы называют ее способность к поляризации, т.е. к изменению положения ядер и состояния электронного облака под влиянием внешнего электрического поля; в результате такой деформации в молекуле индуцируется дипольный момент μ_α , пропорциональный напряжённости поля E и поляризуемости молекул α .

В электрическом поле у молекул неполярных соединений центры положительных и отрицательных зарядов расходятся (в молекулах индуцируется дипольный момент). При этом имеет место так называемая деформационная поляризация или поляризация сдвига. В не слишком сильных полях деформационная поляризация молекулы P_d пропорциональна напряжённости поля E [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$P_d = \frac{4}{3} \pi \alpha_d N_A E \quad (3.16)$$

где α_d - деформационная поляризуемость частиц, не зависящая от температуры и имеющая размерность объёма;
 N_A - постоянная Авогадро.

Ориентационная (тепловая) поляризация происходит в полярных диэлектриках из-за ориентации постоянных дипольных моментов молекул или их звеньев вдоль поля. Суммарная поляризация 1 моля вещества P_M для неполярных веществ связана с диэлектрической проницаемостью ϵ уравнением Клаузиуса –Моссотти [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (3.17)$$

где M - молекулярная масса вещества;
 d - плотность вещества.

Для полярных диэлектриков справедливо уравнение Ланжевена-Дебая [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]:

$$P_M = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\epsilon_D + \mu^2 / 3 \cdot k \cdot T \right) \quad (3.18)$$

где k - постоянная Больцмана;
 T -температура;
 μ - дипольный момент молекулы.

В переменном поле каждая из трёх составляющих поляризации проявляется в разных областях частотного спектра. В диапазоне частот видимого света существенна только электронная поляризуемость α_e ; при этом, как установлено Дж.Максвеллом, $\epsilon = n^2$, где n - показатель преломления света, уравнение (3.19) для неполярных диэлектриков преобразуется в уравнение Лорентца-Лоренца для молярной рефракции R [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \alpha_e \quad (3.19)$$

Комбинируя измерения ϵ в радиодиапазоне и n в видимой области спектра, можно, используя уравнения (3.17-3.19), найти значения всех трех составляющих поляризации.

Значения **диэлектрической проницаемости жидкостей** применяются для исследования их структуры. Как известно, полярные молекулы жидкости склонны образовывать ассоциаты в виде цепочек или квадрупольей благодаря электростатическому взаимодействию. Для определения мольной поляризации P наряду с измерениями диэлектрической проницаемости необходимо знать молекулярную массу и плотность. При известной поляризации растворителя по уравнению (3.12) можно определить поляризацию растворенного вещества.

Для неассоциирующихся разбавленных жидкостей наблюдается прямо пропорциональная зависимость между диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом. Определена диэлектрическая проницаемость веществ с одинаковым числом углеродных атомов в зависимости от вида функциональной группы [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Поляризуемость определяет величины дипольных моментов, индуцируемых на связях внутримолекулярными электрическими полями, которые создаются совокупностью зарядов молекулы. Во многих случаях влияние заместителей на физические и химические свойства молекул также обусловлены прежде всего поляризуемостью. Поляризуемость является основным понятием в теории дальнедействующих сил притяжения (дисперсионных и индукционных) между нейтральными атомами и молекулами.

3.2 Корреляционная связь σ -констант Гаммета-Тафта замещённых бензолов, солей нитроновых кислот и кинетики твердения модифицированного бетона

Нами сделана попытка количественно связать прочность бетона в разные сроки твердения в зависимости от электронных свойств добавок на основе замещённых фенолов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Влияние анион-радикалов на основе замещённых фенолов и других продуктов на свойства бетонной смеси и кинетику твердения бетона приведено в табл. 2.12 (подраздел 2.3).

Необходимо отметить, что в литературе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**] значения констант σ приведены для монозамещенных фенолов. Исследованные нами продукты – добавки для бетонов относятся к ди- и тризамещенным фенолам и экспериментальные значения констант σ отсутствуют.

Значения констант σ рассчитывали из условия аддитивности влияния заместителей в одном и том же бензольном ядре. Как показано в работе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], отклонения от аддитивности составляют примерно 0,05 единицы по шкале σ и приводят, как правило, к уменьшению абсолютного значения σ . Если учесть, что такие же отклонения существуют и в значениях самих констант σ по данным разных авторов, то принцип аддитивности влияния заместителей можно считать приемлемым для расчёта констант в полизамещенных фенолах.

Если в состав реакционной серии, кроме соединений с одним заместителем, входят соединения с двумя или более заместителями в ядре, уравнение Гаммета может быть применено к ним в форме

$$\lg(k/k_0) = \rho \sum_{i=1}^n \sigma \quad (3.20)$$

где n - число заместителей.

Константа заместителя σ определяется по уравнению

$$\rho \sigma_x = (pKa)_o - (pKa)_x \quad (3.21)$$

где $(pKa)_o$ и $(pKa)_x$ – соответственно рКа исходного вещества и с заместителем X.

Например, для реакции



Константа реакции $\rho = 2,11$, а константы заместителей σ по данным [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**] и рассчитанные по уравнению (3.21) приведены в таблице 3.2. рКа фенола при 25 °С равно 10.0.

Пирокатеховая и галловая кислоты относятся к оксибензойным (гидроксibenзойным) кислотам общей формулы $HOOC C_6H_{4-n}(OH)_n$.

Для бензойной кислоты рКа составляет 4,20, пирокатеховой – 2,94 и галловой рКа=4,40.

Таблица 3.2 — Значения рКа и констант σ для замещенных фенолов

Продукт обработки замещенного фенола	Заместитель	Константа σ_1	Заместитель	Константа σ_2 или $\sum\sigma$
Резорцина	3—ОН	0.33	3—О—	—0.82
Гидрохинона	4—ОН	— 0.19	4—О—	—1.21
Пирокатехина	2—ОН	0.26	—	—
Пирокатеховая кислота	2,3—(ОН) ₂	1.26	—	—
Галловая кислота	3,4,5—(ОН) ₃	— 0.20	4—(О—), 3,5—(ОН) ₂	—0.94

Взаимное расположение карбоксильной и гидроксильных групп оказывает сильное влияние на кислотность оксибензойных кислот. Особенно это сильно выражено для групп, находящихся в орто-положении относительно друг друга, что определяется наличием сильной внутримолекулярной водородной связи. С одним эквивалентом щелочи оксибензойные кислоты образуют соли по карбоксильной группе, с избытком — также и ацифеноляты.

Схема реакции диссоциации



Константа реакции уравнения Гаммета (вода, 25 °С) $\rho=1$, а значения констант σ групп 2-, 3-ОН (пирокатеховая кислота) $\sigma=1,26$, а для групп 3-, 4-, 5-ОН (галловая кислота) $\sigma=-0,20$.

Используя принцип аддитивности получаем

$$\sum\sigma = \sigma_{\text{соо-}} + \sigma_{2-, 3\text{-ОН}} (\sigma_{3-, 4-, 5\text{-ОН}}) \quad (3.23)$$

Константы σ для групп —О⁻ пирокатехина и пирокатеховой кислоты не приведены в связи с трудностью определения констант *орто* замещенных.

Корреляционные соотношения получены на базе следующей модели. Реакционная способность химической добавки по отношению к цементному вяжущему определяется структурой молекулы (вид и влияние заместителей), количеством добавки и продолжительностью

стью гидратации цемента с добавкой. Чем больше количество добавки в цементном вяжущем и длительность его твердения, тем выше интенсивность связывания химической добавки (больше комплексобразование) и больше падает ее активность.

Прочность бетона с химической добавкой определяется начальной прочностью бетона без добавки (зависит от вида, активности цемента и условий твердения), величиной снижения водоцементного отношения бетона за счёт добавки и интенсивностью комплексобразования химической добавки.

Исходя из этих предпосылок, вначале определяют интенсивность комплексобразования (a) химической добавки по формуле

$$a = m^* e^{(\sigma^* z)} \quad (3.24)$$

где Z – время твердения цемента, сутки;

σ – константа заместителя;

m – количество добавки, доли единицы.

Затем определяют прочность модифицированного бетона с добавкой

$$f_c = f_{c,0}^* (1 + y)^n e^{y^* c} \quad (3.25)$$

где $f_{c,0}$ – прочность бетона без добавки в соответствующем возрасте;

y – снижение В/Ц, доли единицы;

c – некоторая постоянная, характерная для данного заместителя;

n – постоянная, характерная для данной добавки.

Значения прочности бетона, рассчитанные по формулам и постоянные коэффициенты приведены в таблице 3.3.

Работа продолжена для алифатических соединений – продуктов обработки эпоксисоединений (смеси солей нитроновых кислот и диолов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]) и нитросоединений [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Расчёты σ^* - констант Тафта для продукта, содержащего смесь солей нитроновых кислот и диолов, производили при соотношении компонентов и диолов как 1 : 0,5. Значения σ^* - констант и $\Sigma\sigma^*$ для продуктов обработки приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 —Прогнозируемая прочность бетона с добавками на основе замещенных фенолов

Добавка на основе [Ошибка! Источник ссылки не найден.]	Кол-во добавок	f _{c,cube} , в возрасте, сутки			Снижение В/Ц, доли	Константы	
		1	14	28		c	n
Резорцина	0.2	10.0/11.7	62.5/60.6	73.5/77.7	0.06	235.	249.
	0.4	11.5/11.1	67.5/57.7	73.5/74.1	0.08	8	7
	0.8	12.0/10.5	67.0/54.5	70.0/70.0	0.1		
Гидрохинона	0.05	5.0/10.9	43.0/45.0	65.0/73.2	0.05	610.	632.
	0.2	2.0/8.4	60.5/43.4	63.5/55.7	0.07	1	3
	0.5	1.5/3.7	17.5/19.1	24.5/24.5	0.1		
Галловой кислоты	0.1	5.0/9.1	43.5/47.5	58.0/61.0	0.05	366.	379.
	0.20	2.5/7.8	48.5/40.3	63.5/52.2	0.07	3	0
	0.35	1.5/6.8	25.5/35.4	45.5/45.5	0.08		

Примечание — над чертой прочность бетона фактическая, под чертой – расчетная.

Значения σ^* - констант заместителей для групп –ОН, – COR, – CH₂Cl приняты по данным литературы [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Для заряженных групп = NO₂ групповые σ^* - константы рассчитывали по формуле из литературы [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

$$\sigma^* = \sum_{i=1}^n \sigma_{A_i} / r_i^2, \quad (3.27)$$

где σ_{A_i} эмпирически определённая константа, характеризующая способность того или иного атома к проявлению индуктивного влияния на реакционный центр в зависимости от его химической природы и валентного состояния;

r_i - расстояние от этого атома до реакционного центра;

n – число атомов в заместителе.

Таблица 3.4 — Структурные формулы продуктов обработки и значения $\sum \sigma^*$

Исходный продукт	Структурная формула продукта обработки	Значения констант σ^* и $\sum \sigma^*$
Этиленоксид	CH ₂ OHCHNO ₂ ⁻ CH ₂ OH-CH ₂ OH	4,3

Эпихлоргидрин	$\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{NO}_2^-)\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	4,9
Пропиленоксид	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OHCHNO}_2^-$	4,3
Нитрометан	CH_2NO_2^-	2,74
Нитроэтанол	$\text{CH}_2\text{OHCHNO}_2$	4,3
Алифатическая эпоксидная смола ДЭГ-1	$\text{Na}+\text{O}_2^-\text{N}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}'-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{NO}_2^-\text{Na}^+$ $\text{Na}+\text{O}_2^-\text{N}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}'-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{R}'-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (добавка ПО-1 [Ошибка! Источник ссылки не найден.])	7,4

Величины атомных расстояний r_i вычисляли на основе длин связей и значений валентных и торсионных углов в трёхмерных декартовых координатах по данным работы [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Геометрические параметры молекулы нитрометана приняты следующие: угол $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ равен 135° , длины связей $\text{C}-\text{N}$ $-1,485 \text{ \AA}$, $\text{N}=\text{O}$ $-1,224 \text{ \AA}$.

Принцип расчета прогнозируемой прочности бетона с добавками на основе нитросоединений сохранился прежний, т.е. вначале рассчитывали интенсивность комплексообразования вяжущего с добавками:

$$a = c * m * e^{(\sigma * z)} \quad (3.28)$$

где z - время твердения цемента, сутки;

σ – константа заместителя;

m – количество добавки, доли единицы;

c - константа, учитывающая вид и положение активных групп, а затем рассчитывали прогнозируемую прочность

$$f_c = f_{c,o} (1 + y)^n * e^a \quad (3.29)$$

где $f_{c,o}$ - прочность бетона без добавки в соответствующем возрасте;

y - снижение В/Ц, доли единицы;

n – константа, характерная для данной добавки (учитывает влияние органического радикала).

Результаты расчёта приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 —Прогнозируемая и фактическая прочность бетонов с добавками на основе нитросоединений

Добавка на основе продукта	Кол-во добавки	f _{c,cube} в возрасте, сутки			Снижение В/Ц, доли	Константы	
		1	14	28		с	п
Эпихлоргидрин [Ошибка! Источник ссылки не найден.]	0,20 0,40 0,6	6,0/7,9 3,5/7,9 1,0/8,0	51,0/41,1 40,2/41,5 39,0/41,7	60,5/54,2 54,2/55,9 57,5/57,5	0,06 0,1 0,12	3,06 *10 ⁻⁶¹	0,264
Нитрометан [Ошибка! Источник ссылки не найден.]	0,2 0,35 0,75	9/9,2 10/9,8 12,2/10,8	40/47,8 56,5/51,1 58/56,2	56/61 62/64,7 70/70	0,05 0,07 0,1	– 1,95 *10 ⁻³⁵	3,439
Нитропропанол [Ошибка! Источник ссылки не найден.]	0,2 0,35 0,6	8,0/9,4 7,0/10,1 2,0/11,3	53,5/49,1 57,0/52,9 55,0/59,0	65,5/60,2 68,5/62,7 66,0/66,0	0,05 0,07 0,1	– 1,17 *10 ⁻⁵³	3,939
Смола ДЭГ-1 (добавка ПО-1) [Ошибка! Источник ссылки не найден.]	0,15 0,3	9,0/9,4 4,0/11,2	58,0/48,7 56,0/57,9	61,5/58,3 62,5/62,5	0,05 0,10	– 6,03 *10 ⁻⁹¹	3,768
Без добавки	-	7,8	40,5	52,0	-	-	-

Примечание - над чертой прочность бетона фактическая, под чертой – расчетная

Как видно из полученных результатов (табл.3.3 и 3.5), установлена хорошая корреляционная связь σ и σ^* констант заместителей (функциональных групп) химических продуктов с их влиянием на прочностные свойства бетона.

При известных виде функциональных групп, форме и наличии боковых цепей химических добавок, удаётся предсказывать характер их влияния на цементный бетон. Рассчитав значение дескриптора молекулярной структуры (квантовохимическим или другими методами), удаётся прогнозировать свойства модифицированного цементного бетона в зависимости от характеристик электронной структуры химических добавок, сформировать научные принципы подбора новых добавок и прогнозирования их свойств. Кроме того,

обобщённое значение дескриптора молекулярной структуры (дипольный момент, диэлектрическая проницаемость и др.) могут служить в качестве активных компонентов наряду с IR-спектрами для идентификации химических добавок.

3.3 Определение диэлектрических характеристик добавок пластификаторов и методика расчёта дипольных моментов молекулы

3.3.1 Методика испытаний.

Из всех методов получили наиболее широкое распространение методы определения дипольных моментов, основанные на измерении диэлектрической проницаемости (ϵ) вещества. Этими методами измерены дипольные моменты молекул более 10000 веществ. 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 наведённой или индуцированной поляризации P_m и ориентационной поляризации P_{op} и связана с μ уравнением Ланжевена-Дебая [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

$$P = P_i + P_{\text{т0}} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} * \frac{\dot{\lambda}}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.30)$$

где: M - молекулярная масса; d - плотность; α - поляризуемость молекулы; N_A - число Авогадро; k - постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура

или в системе СИ

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} * \frac{M}{d} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \dot{\lambda}^3 / \dot{\lambda} \hat{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \quad (3.31)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная.

Формулу (3.31) можно представить в виде

$$P = a + \frac{b}{T},$$

$$\text{где } a = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \dots \dots b = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k} \quad (3.32)$$

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

Для водных растворов добавок суперпластификаторов использовали формулу для расчёта дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_1^2 * x_1 + \mu_2^2 * x_2}{3 * k * T} = P_{\bar{\alpha}-\bar{\alpha}\bar{\alpha}}^{\bar{\alpha}} = \left[\frac{M_1 * x_1 + M_2 * x_2}{d_{1,2}} \right] * \quad (3.33)$$

$$* \left[\frac{\epsilon_{1,2} - 1 * \epsilon_{1,2} + 2}{8\epsilon_{1,2}} - \frac{n_{1,2}^2 - 1 * n_{1,2}^2 + 2}{8n_{1,2}} \right]$$

где: $\epsilon_{1,2}$, $n_{1,2}$, $d_{1,2}$ – 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; $P_{\bar{\alpha}-\bar{\alpha}\bar{\alpha}}^{\bar{\alpha}}$ – ориентационная поляризация раствора.

Рассчитав $P_{\bar{\alpha}-\bar{\alpha}\bar{\alpha}}^{\bar{\alpha}}$ и переписав левую часть уравнения (3.33) в системе СИ получим

$$\frac{N_A * \mu_1^2 * x_1 + \mu_2^2 * x_2}{3\epsilon_0 * 3kT} = P_{p-pa}^{pp}, \text{ м}^3 / \text{моль} \quad (3.34)$$

где: N_A – число Авогадро, $N_A = 6.022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; k – постоянная Больцмана $k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ ф/м; T – абсолютная температура;

μ_1 , x_1 и μ_2 , x_2 – соответственно дипольные моменты и молярные доли растворенного вещества добавки и растворителя (воды).

Для измерения диэлектрической проницаемости использовали ячейку в виде плоского конденсатора, погружаемого в измеряемую жидкость.

Измерения ёмкости ячейки осуществляли с использованием прибора «измеритель импеданса Е7-15», предназначенного для измере-

ния параметров: ёмкости, индуктивности, сопротивления, проводимости, добротности, тангенса потерь.

Частота измерений - 100 Гц, выбор диапазона – автоматический. Схема измерительной установки приведена на рисунке 3.1.

Последовательность измерений: измерительная ячейка с образцом помещалась в холодильник и охлаждалась до 2-3°С (в течение 2,5-3 часов), после чего извлекалась из холодильника, подключалась к измерителю и плавно нагревалась на воздухе (до 20°С в течение примерно 3 часов). При достижении определённых температурных точек измерялась ёмкость конденсатора.

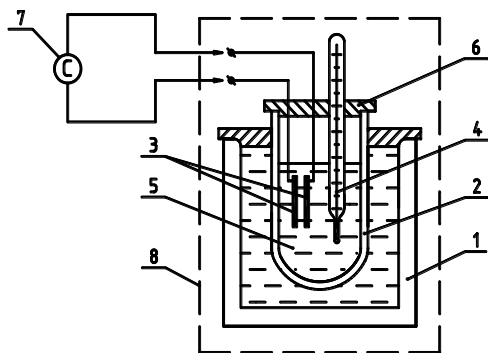
Измерительные ячейки должны калиброваться эталонными жидкостями с точно известной диэлектрической проницаемостью. Использовали метод построения калибровочной кривой в координатах «диэлектрическая проницаемость – ёмкость ячейки».

Калибровку осуществляли с использованием толуола, ацетона и дистиллированной воды (измерения при температуре 20°С).

Результаты калибровки в таблице 3.6. По результатам аппроксимации получено уравнение

$$\varepsilon = 6,895 \cdot N^{0,321} \quad (3.35)$$

где C – ёмкость ячейки в нФ, на основании которого рассчитывали диэлектрическую проницаемость образцов (достоверность аппроксимации 99,8%).



1 – термостат с водой; 2 – кварцевая пробирка диаметром 30 мм; 3 - электроды конденсатора (алюминиевые пластины 15×20 мм толщиной 0,5 мм и расстоянием

между пластинами 3 мм); 4 – жидкостный (спиртовой) термометр с ценой деления 1°С; 5 – образец; 6 – пробка; 7 – измеритель Е7-15; 8 - измерительная ячейка

Рисунок 3.1 – Схема измерительной установки

Таблица 3.6 — Характеристики калибровочных жидкостей

Вещество	Диэлектрическая проницаемость (ε)	Емкость ячейки, нФ
Толуол	2,39	0,034
Ацетон	21,4	42,9
Вода	86,4	2220

Измерение плотности осуществляли путём определения массы раствора известного объёма. В стеклянный стакан с известной массой заливали последовательно 1,2, 3, 4 и 5 см³ раствора, после чего осуществляли взвешивание на электронных весах OHAUS «Adventurer» с точностью ±0,001 г. Раствор отбирали пипетками объёмом 1 см³ 2 класса точности по ГОСТ 1770-61. Плотность растворов измеряли при 20 °С.

Показатель преломления (n) измеряли на рефрактометрах УРЛ модель-1 (рефрактометр Аббе) с точностью ±0,0001. Измерения осуществляли при 21 °С на двух приборах параллельно. Для приведения результатов к температуре 20 °С использовали формулу

$$n^{20} = n_t - 0,0002 \cdot 20 - t \quad (3.36)$$

где: n^{20} и n_t – соответственно показатели преломления при температуре 20°С и t.

Более подробно методика изложена в работе автора [**Ошибка!** **Источник ссылки не найден.**].

3.3.2 Диэлектрическая проницаемость и дипольные моменты молекул добавок пластификаторов

Результаты измерений и расчётов диэлектрической проницаемости образцов химических добавок в разбавленных растворах при различных температурах приведены в таблице 3.7, а порошковых добавок методом прямого измерения – в таблице 3.8.

Таблица 3.7 — Диэлектрические характеристики химдобавок в растворах

Добавка	Температура, °С	Емкость ячейки, мкФ	Диэлектрическая проницаемость, ϵ водных растворов добавок
Стахемент F	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

После решения кубического уравнения и нахождения величины χ , искомая диэлектрическая проницаемость порошка получается из соотношения $\epsilon_1 = \chi^2$.

Метод прямого измерения основан на вычислении диэлектрической проницаемости порошка по измеренной диэлектрической проницаемости гетерогенной смеси порошок – воздух. Расчёт диэлектрической проницаемости порошка осуществляют по формуле Винера [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

$$2v_1\chi^3 + (1 - \epsilon_{12} + v_1\epsilon_{12})\chi^2 + (2 - 2v_1 - 2\epsilon_{12})\chi - v_1\epsilon_{12} = 0 \quad (3.37)$$

где ϵ_{12} – диэлектрическая проницаемость смеси порошок-воздух (в таблицах);

v_1 – объёмная доля порошка от полного объёма образца (может быть определена взвешиванием при известной плотности порошка или каким-либо другим методом).

Таблица 3.8 — Диэлектрические характеристики порошковых химдобавок

Добавка	Темпера-	Ем-	Значе-	Диполь-
---------	----------	-----	--------	---------

	тура, °С	кость ячейки, нФ	ние ϵ_{12}	ный мо- мент мо- лекулы, D
Мельмент L 10 (сухой)	5	0,046	2,566	10,33
	20	0,047	2,584	
Суперпластифика- тор С – 3 (сухой)	5	0,047	2,584	9,74
	20	0,050	2,636	

Данное уравнение может иметь три рациональных корня, для нахождения диэлектрической проницаемости надо брать наименьший положительный.

Так как формулы для расчётов диэлектрической проницаемости смесей носят аддитивный характер

$$f \epsilon_{1,2} = v_1 f \epsilon_1 + 1 - v_1 f \epsilon_2, \quad (3.38)$$

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

Поскольку плотность порошковых добавок при незначительном нагреве не изменяется, множитель M/d в уравнении (3.31) не учитывали, а строили зависимость $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)=f(1/T)$ и по ней определяли угол наклона прямой к оси абсцисс (β). Величину дипольного момента рассчитывали по формуле

$$\mu = \sqrt{\frac{9 \operatorname{tg} \varphi * \epsilon_o * k}{N_A}} \quad (3.39)$$

Результаты расчётов приведены в таблице 3.8. Плотность растворов химдобавок, показатель преломления и дипольный момент приведены в таблице 3.9.

Учитывая то, что добавка С-3 по данным **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** содержит до 10 % натриевой соли β -нафталинсульфо кислоты, содержание активного вещества должно быть не менее 69 %, а в нем разное содержание легких и тяжелых фракций (различной степени поликонденсации), а

Таблица 3.9 — Физико-химические показатели химических добавок

Наименование	Плотность,	Показатель	Дипольный
--------------	------------	------------	-----------

добавки	г/см ³	преломления при 20 °С, $n_{1,2}$	момент молекулы, D ¹
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

также дополнительно добавка содержит сульфат натрия, то полученные экспериментальным способом значения дипольных моментов хорошо согласуются с расчётными (дипольный момент молекулы добавки С-3 от $\mu=6,50$ D при $n=1$ до $\mu=20,92$ D при $n=7$, n – степень поликонденсации), полученными нами для модельной молекулы С-3 квантовохимическим методом (разд.4.2).

Макромолекулы добавок суперпластификаторов содержат ионогенные группы или группы резко различающейся полярности и могут приобретать различные конформации. Благодаря электростатическому отталкиванию между одноименно заряженными группами макромолекула добавки стремится развернуться и приобрести более асимметричную форму по сравнению с формой статистического клубка, характерной для незаряженных цепей. Поэтому в растворах такие молекулы имеют значительно большие размеры и асимметрию, чем макромолекулы той же химической природы, но лишенные заряда. В свою очередь введение в раствор низкомолекулярных электролитов приводит к экранированию зарядов полииона, уменьшению электростатического отталкивания между ними, а следовательно, и к уменьшению степени разворачивания; способствует снижению дипольного момента (добавка Стахемент F).

Зависимость дипольного момента от температуры указывает на изменение в молекуле потенциальной энергии внутреннего враще-

¹ Расчеты выполнены для молекулярной массы: над чертой - ГП-03 50000, Стахемент 2000 – 15000, Стахемент F – 10000 г/моль, под чертой – ГП-03 20000, Стахемент 2000 – 30000, Стахемент F – 15000 г/моль.

ния и о потенциальной неравноценности всех возможных конформеров.

Применительно к химическим добавкам значение дипольного момента молекулы позволяет оценить долю электростатической составляющей в величине основного эффекта действия добавки пластификатора. В перспективе дипольные моменты молекул могут использоваться в качестве одного из параметров для идентификации химических добавок.

3.4 Определение корреляционной связи электростатической составляющей пластифицирующего эффекта добавок олигомеров со свойствами цементных бетонов


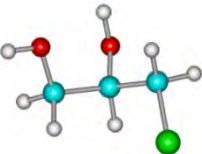
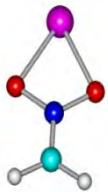
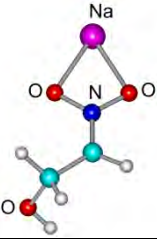

Степень влияния добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органоминеральной адсорбционной плёнки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционной плёнке и различиями в энергии связи функциональных групп добавки с гидратированной поверхностью частиц цемента.

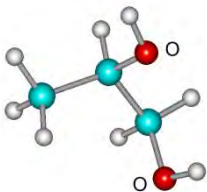
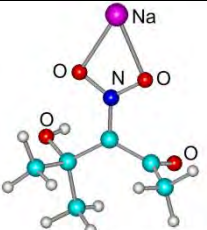
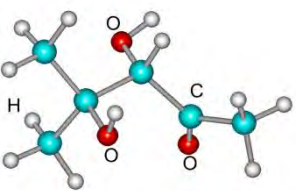
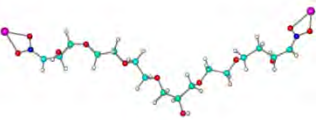
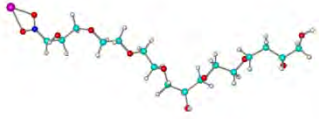
Электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки должна определяться величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы добавки с гидратированной поверхностью цемента.

Для установления корреляционной связи между величиной дипольного момента молекулы и пластифицирующим действием добавки мы рассчитали дипольные моменты ранее исследованных продуктов обработки нитросоединений. Структурные формулы и модели молекул продуктов обработки приведены в таблице 3.10, а структурные и энергетические характеристики продуктов — в таблице 3.11. Для построения молекулярных моделей использовался

Таблица 3.10 — Структуры молекул продуктов обработки

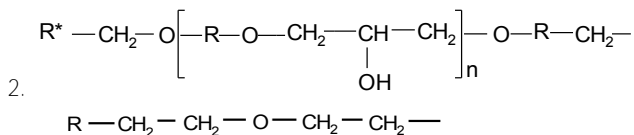
Шифр продукта	Продукт обработки	Структурная формула	Модель молекулы
1	2	3	4

ЭХГ-1	эпихлор-гидрина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{OH} \\ \parallel \\ \text{N}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{O}^- \quad \text{O} \end{array}$	
ЭХГ-2		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	
НМ	нитро-метана	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{CH}_2 = \text{N}^+ = \text{O} \end{array}$	
ЭО	этилен-оксида	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \parallel \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	
ОП-1	пропи-лен-оксида	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \parallel \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	
1	2	3	4

ОП-2	То же	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	
ОМ-1	окси- ме- зити- ла	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O}=\text{N}^+\text{O}^- \end{array}$	
ОМ-2		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	
ПО-1	смо- лы ДЭГ- 1	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{R}^* - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{N}^+\text{O}^- \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \quad \text{ONO} \end{array}$	
ПО-1*	То же	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{R}^* - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{N}^+\text{O}^- \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	

Примечания:

1. По теплоте образования были выбраны более устойчивые конформации молекул продуктов.



метод молекулярной механики в приближении силового поля ММ+ [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Далее проводились квантовохимические расчёты с использованием полуэмпирического модельного Гамильтониана MNDO(d). Расчёты проводились с помощью программного пакета PCGAMESS [Ошибка! Источник ссылки не найден.] (принципы расчёта изложены в разд.4.1). Проводилась полная градиентная оптимизация всех геометрических параметров модельных молекулярных систем до достижения минимума поверхности потенциальной энергии. Водоредуцирующее действие добавок определялось по формуле:

$$\Delta W = (V_n - V_d) / V_n, \quad (3.40)$$

где V_n и V_d - соответственно расход воды в бетонной смеси без добавок и с добавкой и приведено на рисунке 3.2.

Макромолекулы добавок-пластификаторов содержат ионогенные группы или группы резко различающейся полярности и могут приобретать различные конформации. Применительно к химическим добавкам значение дипольного момента молекулы определяли для наиболее выгодной конформации пластификатора, которую определяли по теплоте образования соединения. Продукты, содержащие только гидроксильные группы, обладают очень малым дипольным моментом (ОП-2) и, соответственно, очень слабо влияют на цементные композиции. Введение дополнительно карбонильной группы (ОМ-2) повышает дипольный момент молекулы. Наименее устойчивым соединением (по теплоте образования) является нитро-нат нитрометана, что подтверждает ранее высказанные предположения (подразд.2.3) о его изомеризации в исходный нитрометан.

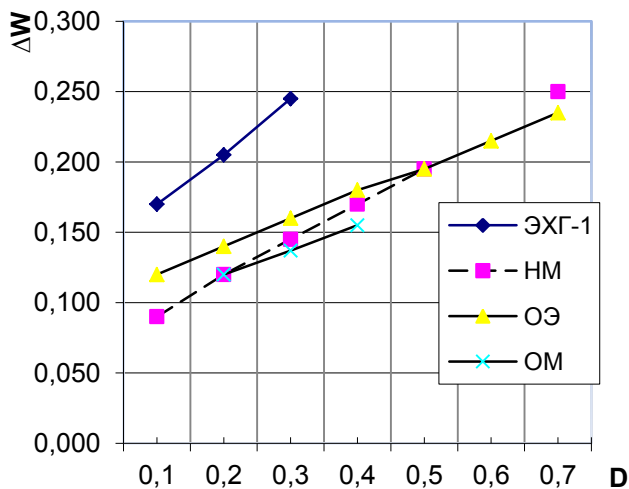
Для исследованных добавок олигомеров при расходе их в бетонной смеси в количестве 0,1...0,35 % от массы цемента снижение

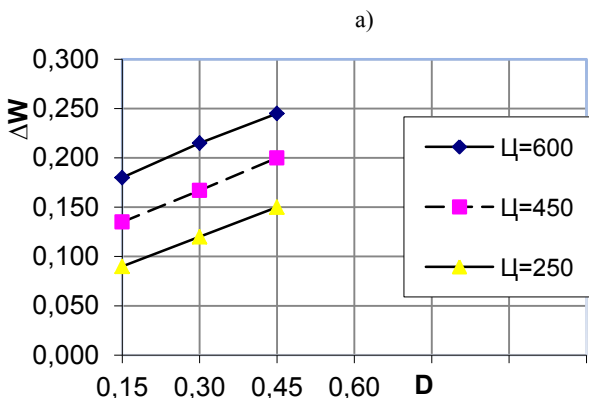
водосодержания линейно зависит от дозировки пластификатора. В зависимости от вида добавки при расходе более 0,35...0,7 % такой

Таблица 3.11 — Структурные и энергетические свойства химических добавок

Шифр продукта	Дипольный момент, D	Теплота образования, Hf кДж/моль
ЭХГ-1	8,768	-301,868
ЭХГ-2	1,746	-475,62
НМ	5,096	-27,6329
ЭО	6,048	-249,533
ОП-1	6,036	-255,813
ОП-2	1,941	-459,292
ОМ-1	7,124	-385,186
ОМ-2	3,688	-561,869
ПО-1	10,05	-1493,43
ПО-1*	7,206	-1694,82

Зависимость водоредуцирующего действия добавок от расхода их в бетонной смеси приведена на рисунке 3.2.





б)

ΔW – водоредуцирующий эффект, D – дозировка добавки, % от массы цемента

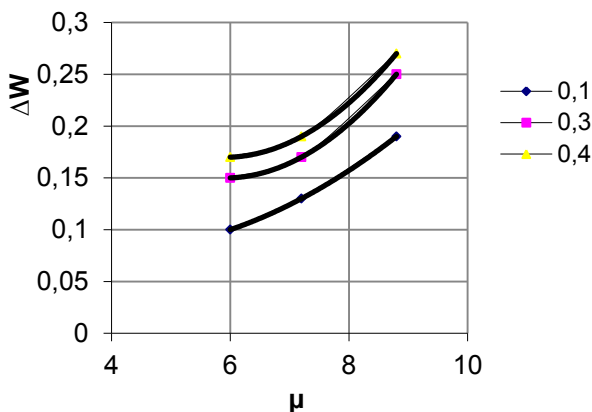
Рисунок 3.2 – Снижение водопотребности равноподвижных бетонных смесей (подвижность П1): а) с расходом цемента 450 кг/м³ и различными добавками; б) с различным расходом цемента и добавкой ПО-1

характер зависимости изменяется и величина снижения водосодержания уменьшается. Кроме того, водоредуцирующий эффект растёт с увеличением расхода цемента в бетонной смеси. Аналогичные данные получены и в работах других авторов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Водоредуцирующее действие добавок в зависимости от дипольного момента молекулы приведено на рисунке 3.3. При малом расходе добавки водоредуцирующее действие почти линейно зависит от дипольного момента молекулы, а с увеличением расхода добавки (0,3...0,4 %) зависимость изменяется, темп прироста водоредуцирующего эффекта увеличивается. Возможно, что с увеличением количества добавки сверх оптимального, растёт количество молекул пластификатора в диффузной области сольватного слоя и начинает проявляться стерическая составляющая эффекта пластификации.

Зависимость водоредуцирующего эффекта добавок пластификаторов (для олигомеров) на среднеалюминатном цементе при данном расходе (450 кг/м³) может быть аппроксимирована уравнением

$$\Delta W = a \cdot \mu^n + b \cdot x \quad (3.41)$$



ΔW – водоредуцирующий эффект, μ – дипольный момент молекулы, D

Рисунок 3.3 – Зависимость водоредуцирующего эффекта добавок пластификаторов от дипольного момента молекулы

где μ – дипольный момент молекулы, D;
 x – количество добавки, % от массы цемента;
 $a=0,0016$; $b=0,2787$; $n=2,04$.

Фактические значения и расчётные приведены в таблице 3.12, максимальное отклонение $\Delta_{\max}=0,01$.

Учитывая то, что снижение водосодержания бетонной смеси линейно зависит от расхода цемента (рисунок 3.2б), нами получена формула для расчёта снижения водосодержания бетонной смеси с добавками олигомеров и различным расходом цемента

$$\Delta W = (0,0028 * \mu^{0,9057} + 0,0341 * D) * Ц^{0,3088} \quad (3.42)$$

где μ – дипольный момент молекулы, D;
D – количество добавки, % от массы цемента;
Ц – расход цемента, кг/м³. Максимальное отклонение расчетных данных от фактических составляет $\Delta_{\max}=0,02$.

Для суперпластификатора С-3 зависимость снижения водосодержания на среднеалюминатном цементе описывается следующим уравнением

$$\Delta W = (0,0028 * \mu^{0,9057} + 0,029 * D) * \rho^{0,28} \quad (3.43)$$

Таблица 3.12 — Фактические и расчётные значения снижения водосодержания с добавками олигомеров

Дипольный момент, D	Количество добавки, % от массы цемента	Снижение водосодержания	
		фактическое	расчётное
6,0	0,1	0,10	0,09
	0,3	0,15	0,15
	0,4	0,17	0,17
7,2	0,1	0,13	0,12
	0,3	0,17	0,18
	0,4	0,19	0,20
8,8	0,1	0,15	0,16
	0,3	0,22	0,22
	0,4	0,25	0,25

Для других добавок суперпластификаторов уравнение имеет тот же вид, изменяются лишь коэффициенты при переменных. Это обусловлено тем, что с изменением структуры молекулы добавки изменяется и доля стерической составляющей пластифицирующего эффекта, учесть влияние которой пока не представляется возможным.

Таким образом, на данном этапе работы удалось полностью подтвердить, что электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки определяется величиной дипольного момента молекулы и установить корреляционную связь между электронным строением химической добавки пластификатора и её влиянием на снижение водосодержания бетонной смеси. Зная дипольный момент молекулы можно определить снижение водосодержания и учесть это при подборе состава бетона, а дипольный момент молекулы, таким образом, может служить идентификационным признаком химической добавки.

Выводы к главе 3

1. Определены численные характеристики молекулярной структуры химических добавок. Показано, что в качестве характеристик могут использоваться электроотрицательности функциональных групп в молекулах добавок, σ - константы Гаммета-Тафта, дипольные моменты и поляризуемость молекулы.

2. Установлена корреляционная связь σ - константы Гаммета-Тафта для молекул химических добавок с их влиянием на свойства цементных композиций. Получены корреляционные соотношения.

3. Разработана методика экспериментального определения дипольных моментов молекул добавок пластификаторов в порошках и в виде растворов. Определены величины дипольных моментов молекул ряда добавок пластификаторов, а экспериментальные значения хорошо коррелируются с данными расчётов квантово-химическими методами.

4. Установлена корреляционная связь между электронным строением химической добавки пластификатора (величиной дипольного момента) и ее влиянием на снижение водосодержания бетонной смеси.

Глава 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ДОБАВКА ПЛАСТИФИКАТОР – ЦЕМЕНТ – ВОДА

4.1 Квантово-химические расчёты в органической химии

Развитие вычислительных методов квантовой химии и появление быстродействующих ЭВМ позволили рассчитывать многие характеристики органических соединений, в том числе и нестабильных, а также переходных состояний. Точность этих расчётов получается вполне удовлетворительной по термодинамическим стандартам. Поэтому квантовохимические расчёты в настоящее время используются в качестве одного из физико-химических мето-

дов исследования для получения данных, необходимых для установления механизмов сложных органических реакций.

За последние годы благодаря быстрому развитию квантовой химии были разработаны достаточно эффективные полуэмпирические и неэмпирические варианты метода молекулярных орбиталей (МО), которые можно использовать для изучения реакционной способности больших молекул. С их помощью удаётся установить, какие факторы определяют направление и относительный выход продуктов реакции, а также получить недоступную для эксперимента информацию о геометрии и электронной структуре переходных состояний.

Подробное описание теории МО можно найти в целом ряде монографий [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В настоящем разделе дадим лишь краткое описание теории МО и приведём сокращённые названия методов, которые наиболее широко используются в отечественной и зарубежной литературе в области органической химии.

В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шрёдингера для стационарных состояний. Его обычно решают в адиабатическом приближении, т.е. в предположении, что ядерную и электронную волновые функции можно разделить и решать уравнения для движения ядер и электронов отдельно. В этом приближении уравнение Шрёдингера для электронной волновой функции записывается следующим образом:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4.1)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы, т.е. сумма операторов кинетической и потенциальной энергий;

$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ — волновая функция для системы из n частиц, которая зависит от их расположения в пространстве и спинов;

E — полная электронная энергия.

Однако точно решить это уравнение удаётся лишь в случае одноэлектронных систем. Поэтому в квантовохимических расчётах используются приближенные методы. Среди них наиболее широкое распространение получил метод Хартри—Фока [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], или метод самосогласованного поля (ССП). В приближении Хартри—Фока уравнение Шрёдингера переходит в систему интеграль-

но-дифференциальных уравнений для движения каждого отдельного электрона:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (4.2)$$

где F — фокиан (гамильтониан в приближении ССП), ε_i — энергии МО.

Молекулярные орбитали $\varphi_i(\mu)$ обычно ищут в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) $\chi_i(\mu)$

$$\varphi_m(\mu) = \sum C_{mi} \chi_i(\mu), \quad (4.3)$$

где C_{mi} — искомые коэффициенты.

Для определения коэффициентов C_{mi} используется вариационная процедура минимизации полной электронной энергии молекулы.

Одна из наиболее существенных трудностей при рассмотрении химических объектов с точки зрения квантовой механики заключается в том, что решения уравнения Шредингера являют собой интегральную форму. Первыми были разработаны полуэмпирические методы, в которых для интересующих нас интегралов можно составить уравнения, где входят параметры, взятые из эксперимента. На практике обычно пользуются как полуэмпирическими, так и неэмпирическими методами. Они различаются методикой вычисления матричных элементов, описывающих взаимодействие электронов между собой и электронов и атомных ядер. В полуэмпирических методах для этой цели используются приближенные эмпирические формулы и известные из эксперимента параметры атомов. Это до некоторой степени роднит их с методами молекулярной механики (следует отметить, что последние не являются квантово-химическими методами). В неэмпирических методах (методы *ab initio*, в переводе с латинского означает “из первых принципов”) проводится непосредственный аналитический расчёт матричных элементов. Неэмпирические методы также являются приближенными, прежде всего из-за неполноты использованного базиса. Большинство неэмпирических расчётов проводят в базисах небольшого и среднего размеров. Это вносит существенную ошибку в результаты расчёта, так как такие базисные наборы не могут передать некоторые особенности распределения электронной плотности в молекулах. В результате все без исключения параметры молекул вычисляются с некоторой ошибкой. Полуэмпирические расчёты в настоящее время чаще всего проводят в валентных приближениях

ППДП (ППДП — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (в зарубежной литературе CNDO)), ЧПДП (ЧПДП — частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (в зарубежной литературе INDO)) и ПДДП (ПДДП — пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием (в зарубежной литературе NDDO)) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Для расчёта свойств основного состояния органических молекул в настоящее время широко используются следующие полуэмпирические методы: ППДП/2 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] и ППДП/БУ [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], ЧПДП [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] и различные варианты метода МЧПДП [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] (приближение ЧПДП), МПДП и AM1 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] (приближение ПДДП). Параметры в методах ППДП/2 и ЧПДП подобраны так, чтобы воспроизвести распределение электронной плотности в малых молекулах, которое даёт неэмпирический расчёт в минимальном слейтеровском базисе. Эти методы позволяют рассчитать геометрию и дипольные моменты молекул. Их можно использовать для расчёта индексов реакционной способности, а также для вычисления поверхностей потенциальной энергии органических реакций и параметров переходных состояний данные методы не годятся.

В неэмпирических методах все матричные элементы взаимодействия электронов и атомных ядер и электронов между собой вычисляются с помощью аналитического расчёта необходимых интегралов в некотором базисе АО.

Волновую функцию уравнения (4,1) было принято рассматривать в качестве линейной комбинации достаточно простых функций (например, функции Гаусса), называемой базисом или базисным набором [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Каждая функция характеризуется некоторым числом подгоночных коэффициентов, обеспечивающих гибкость базиса. В соответствии с вариационным принципом, чем больше базисных функций, тем более точные решения могут быть получены.

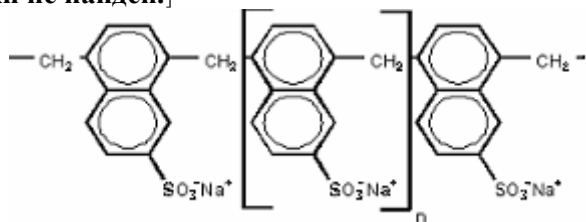
В настоящее время для изучения реакционной способности и строения органических соединений наиболее широко используются базисы, предложенные Поплом с сотр.: минимальный базис ОСТ-

3ГФ, валентно-расщепленные базисы 3-21ГФ, 4-31ГФ, 6-31ГФ, валентно-расщепленные базисы с поляризационными орбиталями 6-31ГФ* и 6-31ГФ**, валентно-расщепленные базисы с диффузными s- и p-орбиталями 3-21+ГФ и 4-31+ГФ [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Наиболее распространёнными и доступными пакетами квантово-химических программ являются GAMESS, HyperChem и MOPAC. Каждый из этих пакетов включает набор различных неэмпирических и полуэмпирических методов. Пакет программ HyperChem позволяет проводить неэмпирические и полуэмпирические расчёты электронных, спектральных и магнитных характеристик молекул и межмолекулярных комплексов, а также вычислять энергию переходных состояний комплексов, характеристики гидратной или сольватной оболочки, производить простейшие расчёты кристаллов, расчёты электронных и колебательных спектров.

4.2 Квантовохимические расчёты свойств молекул добавок пластификаторов ЛСТ и С-3 в зависимости от степени поликонденсации

Примерно половину объёма производства и применения от всех добавок составляет выпуск полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 и комплексных добавок на его основе. Добавка С-3 представляет собой смесь полиметиленафталинсульфонатов натрия (ПНС), строение которых может быть представлено формулой [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]

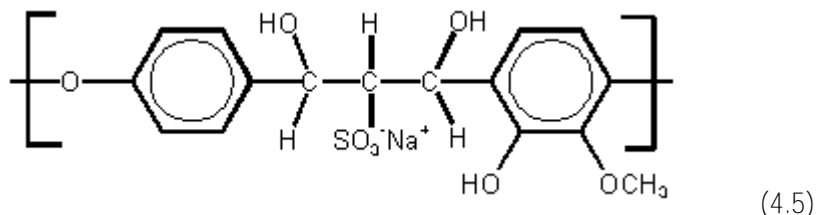


(4.4)

где: n – степень поликонденсации.

Как показано в работах [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.], при введении добавки С-3 в зависимости от состава возможно снижение прочности цементного бетона, при постоянном В/Ц - снижение модуля упругости и рост ползучести бетона. Все олигомеры ($n=2-9$) обладают слабым пластифицирующим действием; их применение, как правило, приводит к снижению прочности в возрасте 28 суток. Полимерные фракции ($n \geq 10$) обеспечивают более высокий пластифицирующий эффект и прирост прочности затвердевшего бетона. Во всех случаях отрицательное влияние оказывает «переконденсация» полиметиленафталинсульфонатов – подвижность смеси вначале растёт, а затем она быстро падает. По мнению авторов [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.], это объясняется как особенностями строения высоко конденсированных полимеров, так и «мостиковым» эффектом [Ошибка! Источник ссылки не найден.], обусловленным адсорбцией длинной полимерной молекулы ПНС одновременно на двух или нескольких гидратирующихся цементных частицах, что приводит к флокуляции последних.

Добавка ЛСТ является отходом целлюлозно-бумажного производства и представляет собой сложную смесь лигносульфоновых кислот с различными молекулярными массами. Структурная формула наиболее стабильных ЛСТ по данным [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.] выглядит следующим образом



В работе [Ошибка! Источник ссылки не найден.] приведён анализ данных различных авторов о влиянии состава и строения лигносульфонатов на свойства цементных систем. Воздухововлекающая и диспергирующая способность ЛСТ существенно зависит

от молекулярной массы [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]: наибольшим воздухововлечением характеризуются низкомолекулярные фракции, а ЛСТ с молекулярной массой более 15 000 не приводят к снижению поверхностного натяжения на границе «вода-воздух» и практически не вовлекают воздух. Пластифицирующая способность добавки слабо зависит от молекулярно-массового состава ЛСТ, а адсорбционная способность и стабилизирующее действие на структурообразование вяжущего для высокомолекулярных фракций сильно возрастает [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Фракции с молекулярной массой выше 12 000 адсорбируются на цементе полностью, что повышает подвижность и замедляет твердение цементных систем.

Кроме того, экспериментально установлено, что добавки адсорбируются только на гидратированных минералах портландцемента, а характер адсорбции зависит от молекулярно-массового распределения [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В процессе адсорбции 95-98 % вещества добавки С-3 связывается химически, однако состав новообразований и механизм адсорбции не установлены. Не смотря на то, что механизм действия добавок имеет ионно-электростатическую природу [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], электростатические силы не являются определяющим фактором пластификации [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Без ясного понимания механизма действия добавок в цементных системах невозможен целенаправленный синтез более эффективных аналогов и, соответственно, выход на новый уровень применения их в технологии бетонов.

Нами [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] проведены квантово-химические расчёты² структурных, электронных и энергетических характеристик макромолекулы полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 и пластификатора ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации.

Для построения молекулярных моделей использовался метод молекулярной механики в приближении силового поля ММ+

² Расчёты проведены в ГНУ ИФОХ НАН Республики Беларусь с участием докт.хим.наук В.М.Зеленковского

[**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Далее проводились квантовохимические расчёты с использованием полуэмпирического модельного Гамильтониана MNDO(d). Расчёты проводились с помощью программного пакета PC GAMESS [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Проводилась полная градиентная оптимизация всех геометрических параметров модельных молекулярных систем до достижения минимума поверхности потенциальной энергии. В качестве начальных использовались фрагменты с максимальным расстоянием между концевыми атомами углерода. Полученные расчётные характеристики для полиметиленафталинсульфонатов и лигносульфонатов приведены в таблице 4.1, а структуры молекул добавок – на рисунках 4.1 и 4.2.

Расчёты показали, что при небольших значениях степени поликонденсации $n=5-7$ для полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора наиболее энергетически выгодными являются линейные фрагменты с максимальными размерами молекул между концами цепи. При этом все функциональные группы являются стерически доступными для взаимодействия с поверхностью. В то же время расчёты показывают, что при увеличении n , увеличивается вероятность реализации «изогнутых» систем, со значительно меньшими расстояниями между концевыми атомами углерода. В этом случае электростатическое отталкивание противоионов может, в определенной мере, компенсироваться дополнительным взаимодействием ионов натрия одного отрезка цепи с атомами кислорода сульфогрупп и нафталиновым радикалом, принадлежащих другим отрезкам цепи. Оптимизированная геометрия молекулы добавки С-3 с указанием длин связей и углов приведена на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 — Свойства добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации

Полиметиленафталинсульфонатный суперпластификатор С-3				Лигносульфонаты ЛСТ		
Степень поликонденсации, n	Теплота образования, Кдж/моль, Нф	Размер молекулы, R нм	Дипольный момент, D	Теплота образования, Кдж/моль, Нф	Размер молекулы, R нм	Дипольный момент, D

1.	-510,91	0,590	6,50	-1363,05	1,256	4,701
2.	-942,61	0,965	7,77	-2356,75	2,400	15,94
3.	-1368,80	1,529	9,36	-3495,89	3,270	21,51
4.	-1788,70	1,953	16,00	-4637,8	4,147	22,77
5.	-2187,31	2,229	15,93	-5786,28	4,953	30,33
6.	-2611,74	2,354	25,23	-6923,29	5,599	32,08
7.	-3051,06	2,906	20,92	-8053,6	6,406	31,78
8.	-3480,34	3,093	27,97	-9301,19	6,812	32,03
9.	-3904,43	3,474	29,69	-10547,1	7,358	30,23
10.	-4235,00	4,033	29,09	-11648,4	7,348	40,51
11.	-4634,74	4,009	22,77	-12582,2	9,249	43,11
12.	-5182,68	4,157	25,97	-	-	-
13.	-5620,00	5,393	27,78	-	-	-
14.	-6032,16	5,932	26,19	-	-	-
15.	-6479,26	6,109	22,81	-	-	-
16.	-6903,22	6,540	23,93	-	-	-
17.	-7502,12	5,140	25,80	-	-	-

При больших значениях (начиная с $n=12$) размерах этих молекулярных фрагментов вероятность реализации изогнутых систем возрастает. В этом случае электростатическое отталкивание противоионов компенсируется дополнительным взаимодействием ионов натрия одного отрезка цепи с атомами кислорода сульфогрупп, которые принадлежат другим отрезкам. Однако в этом случае способность к связыванию добавки с продуктами гидратации цемента значительно уменьшается, что обусловлено снижением числа функциональных групп, способных взаимодействовать с новообразованиями цементного камня. Число таких «скрученных» фрагментов сильно увеличивается с увеличением длины цепи. На рисунке 4.2 приведён фрагмент молекулы с $n=12$. Из рисунка видно, что ряд функциональных групп вступают во внутримолекулярное

6-7 = 2,354 nm

3-9 = 0,867 nm

1-2 = 0,225 nm

1-5 = 0,224 nm

2-3 = 0,155 nm

3-4 = 0,150 nm

3-5 = 0,155 nm

Angle

3-2-1 = 96,16

3-5-1 = 96,47

8-3-2 = 108,39

8-3-2-1 = -119,66

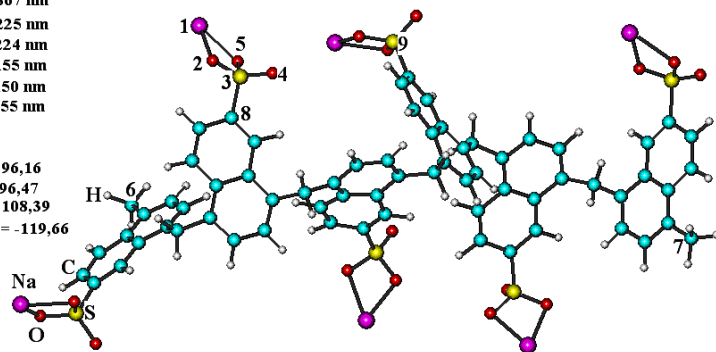


Рисунок 4.1 – Структура добавки С-3, степень поликонденсации n=6

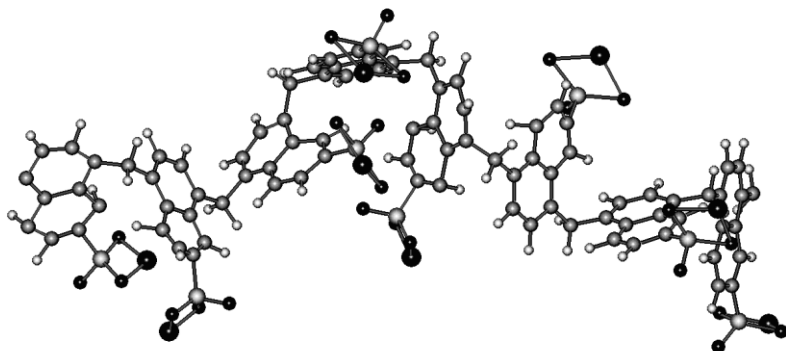


Рисунок 4.2 – Структура молекулы добавки С-3 со степени поликонденсации n=12

взаимодействие. Точное определение количества скрученных фрагментов весьма трудоёмко и не внесёт качественно новых результатов. Рассчитанный дипольный момент таких фрагментов сильно уменьшается, что также свидетельствует об уменьшении вероятных взаимодействий с поверхностными атомами (табл. 4.1). Для линейных фрагментов заряды на атомах кислорода сульфогрупп и на ато-

мах натрия остаются практически неизменными независимо от их положения в цепи.

Теплота образования – это тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ. Как видно из таблицы 4.1, реакция образования полиметиленаполинафталин-сульфонатов натрия является эндотермической и затраты теплоты с увеличением степени поликонденсации уменьшаются. Тепловой эффект ΔH^0 реакции образования ПНС относительно небольшой, что говорит об устойчивости данного соединения.

Дипольный момент молекулы добавки с увеличением степени поликонденсации вначале растёт, а затем начинает падать (табл. 4.1). Так как он характеризует влияние отдельных функциональных групп и распределение электронной плотности в молекуле в целом, а также долю электростатической составляющей в основной эффект действия добавки, то как видно из результатов расчётов, полученные данные хорошо согласуются.

Таким образом, увеличение степени поликонденсации ($n > 11$) полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 приводит к развитию скрученной глобулярной структуры молекулы, снижению дипольного момента и, как следствие, пластифицирующей способности добавки, снижению прочности бетона в раннем возрасте.

Для лигносульфонатов наблюдается похожая картина. Однако расстояния между функциональными группами в этом случае заметно больше: примерно в два раза больше по сравнению с добавкой С-3 для одинаковой степени поликонденсации (рис.4.3). Поэтому развитие глобулярной структуры молекулы у добавки ЛСТ начинается заметно раньше. Так уже при степени поликонденсации $n=5-6$ замедляется увеличение дипольного момента молекулы (табл.4.1); расчётная молекулярная масса составляет 2400, а при $n=12$ молекулярная масса составляет 5000.

Как известно [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], лёгкие фракции ЛСТ с молекулярной массой до 5000 не снижают прочности цементного бетона. Фракции с молекулярной массой от 11 000 до 40 000 сильно замедляют твердение и снижают прочность бетона. Средняя молекулярная масса лиг-

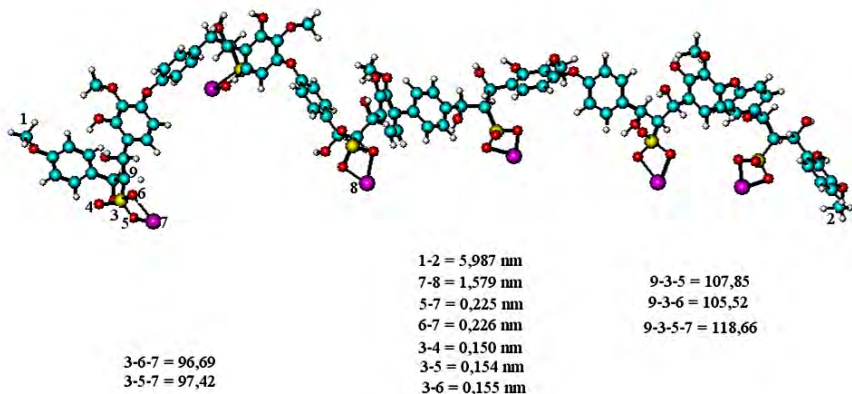


Рисунок 4.3 – Структура добавки ЛСТ, степень поликонденсации $n=6$

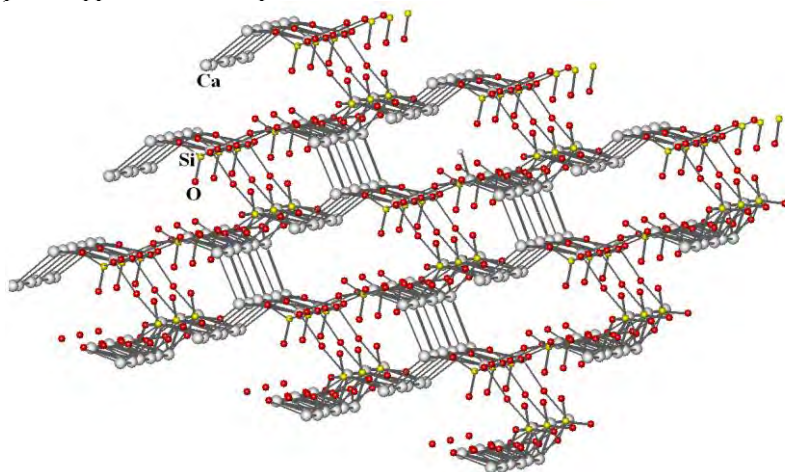
носульфонатов зависит от метода варки древесины, вида основания и условий их выделения. При этом с увеличением молекулярной массы растёт разветвлённость структуры молекулы ЛСТ, а формированию глобулярной структуры способствует взаимодействие ионов Na^+ с атомами кислорода сульфогрупп разных частей молекулы.

Увеличение молекулярной массы полимера повышает свернутость цепи и поэтому длинные макромолекулы обладают большей кинетической гибкостью по сравнению с короткими макромолекулами [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. По мере увеличения молекулярной массы возрастает число конформаций, которое может принимать макромолекула и гибкость цепей увеличивается. Это усиливает блокировку зерен гидратирующегося цемента и как следствие – сильнее замедляет его твердение.

Как видно из полученных результатов, увеличение степени поликонденсации полиметиленафталинсульфонатов (как и ЛСТ) приводит к взаимодействию заряженных групп, способствует развитию глобулярной структуры молекулы добавки пластификатора, увеличению гибкости цепей, что приводит к снижению пластифицирующей способности и замедлению набора прочности цементно-го бетона.

4.3 Квантовохимические расчеты характеристик структуры и энергии взаимодействия молекул в системах трехкальциевый силикат – вода, трехкальциевый силикат – вода – добавка C-3

Для моделирования структуры алита использовано кластерное приближение [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Кристаллическая структура низкотемпературного Ca_3SiO_5 триклинная, пространственная группа R_{3m} , элементарная ячейка содержит девять молекул, размеры элементарной ячейки – $a=7$; $c=25\text{Å}$ [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Ее можно представить как набор изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и отдельных ионов Ca^{2+} и O^{2-} . Основной структурный мотив [- Ca – O – Si – O – Ca]. Межатомные расстояния Ca – O составляют $2,35\text{Å}$. Для этой структуры характерна нерегулярная координация ионов кальция и «пустот» между ними. Пример структуры алита, построенной из кристаллографических координат, приведённых в [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.], показан на рисунке 4.4. Этот молекулярный фрагмент содержит 730 атомов.



Кремний –жёлтый, кислород –красный, кальций -серый

Рисунок 4.4 – Структура алита, полученная из кристаллографических данных [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

Для моделирования взаимодействия гидратированной поверхности алита с молекулами воды и пластификатора выбран фрагмент структуры (кластер), состоящий из 58 атомов. Гидратация поверхности осуществляется путём взаимодействия молекул воды с поверхностной ионной парой Ca—O с образованием Ca—OH и O—H—групп, т.е свободные валентности кластера, принадлежащие ионам кислорода замыкаются атомами водорода, а принадлежащие ионам кальция – гидроксильными группами. Это соответствовало гидратированному алиту. Заряд кластера равнялся нулю. Его координаты в процессе расчётов фиксировались. Это равносильно т.н. «приближению жёсткой поверхности» и приводит к переоценке энергий взаимодействия молекул с поверхностью, так как не учитывается её начальная релаксация. В данном случае при отсутствии взаимодействия с добавками ионы кальция будут смещены ниже плоскости ионов кислорода, что частично уменьшает их координационную ненасыщенность. Учёт поверхностной релаксации ионов в рамках данной модели невозможен, из-за недостаточных объёмных размеров кластера. Однако следует отметить, что в процессе взаимодействия, протекающего с большим выигрышем в энергии, происходит обратное перемещение этих ионов в узлы кристаллической решётки [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], что, наряду с использованием неэмпирического метода ССП МО ЛКАО обуславливает корректность полученных структурных результатов.

Расчёты выполнены с помощью базисного набора STO-3G^{*3} [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Данный базисный набор позволяет корректно описывать структурные характеристики сульфатов, силикатов и связей, образованных ионами кальция. Использовалась программа GAMESS [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Все геометрические параметры молекул воды оптимизировались до достижения минимума полной энергии. Схема взаимодействия поверхности алита (3CaO*SiO₂) с молекулами воды, полученная с

³ Базисный набор – набор функций, который используется для построения молекулярных орбиталей. STO-3G* - версия STO-3G с поляризационными функциями

помощью квантово-химических расчётов приведена на рисунке 4.5. Расчёты показали, что на один поверхностный ион кальция приходится одна молекула воды. Рассматриваемый фрагмент поверхности взаимодействует с большим выигрышем в энергии с 4 молекулами воды. При добавлении в систему большего количества молекул воды, они будут связываться с атомами кислорода молекул воды и кластера водородными связями, при этом выигрыш в энергии существенно меньше. Средняя энергия взаимодействия «молекула воды – поверхностный ион кальция» (энергия связывания), приходящаяся на 1 молекулу воды, составляет порядка 190 кДж/моль. Расчёты показали, что наибольшая энергия связывания у первой молекулы воды – порядка 220 кДж/моль. Дальнейшая гидратация поверхности происходит с уменьшением энергии связывания – для четвертой молекулы она составляет 160 кДж/моль. Расстояние между атомами кислорода молекул воды составляет 0,35 нм.

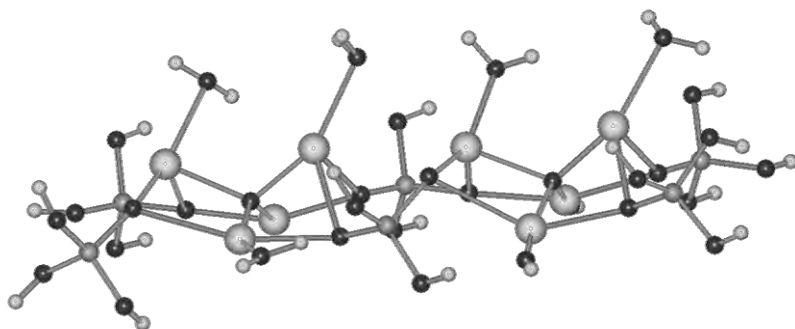


Рисунок 4.5 – Схема взаимодействия трехкальциевого силиката ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) с водой

Далее рассмотрим расчёты взаимодействия пластифицирующей добавки с поверхностью алита. Добавка С-3 моделировалась фрагментом, содержащим два звена нафталинсульфо кислоты в натриевой форме. Предполагалось, и это подтверждается квантово-химическими расчётами, что в водной среде натриевая соль диссоциирует и образовавшиеся гидратированные ионы взаимодействуют с алитом по отдельности. При этом ион натрия гидратируется несколькими молекулами воды и взаимодействует с алитом практи-

чески также, как и свободная вода. Это происходит по ряду причин. Во-первых, положительный заряд гидратного комплекса экранирован образовавшейся гидратной сферой. Во вторых, молекулы воды, образующие данную сферу жёстко структурированы и не могут реализовать наиболее выгодные положения для взаимодействия. В процессе расчётов все геометрические параметры диметиленафталинсульфоната варьировались до достижения минимума на поверхности потенциальной энергии. Полученная в результате расчётов структура приведена на рисунке 4.6.

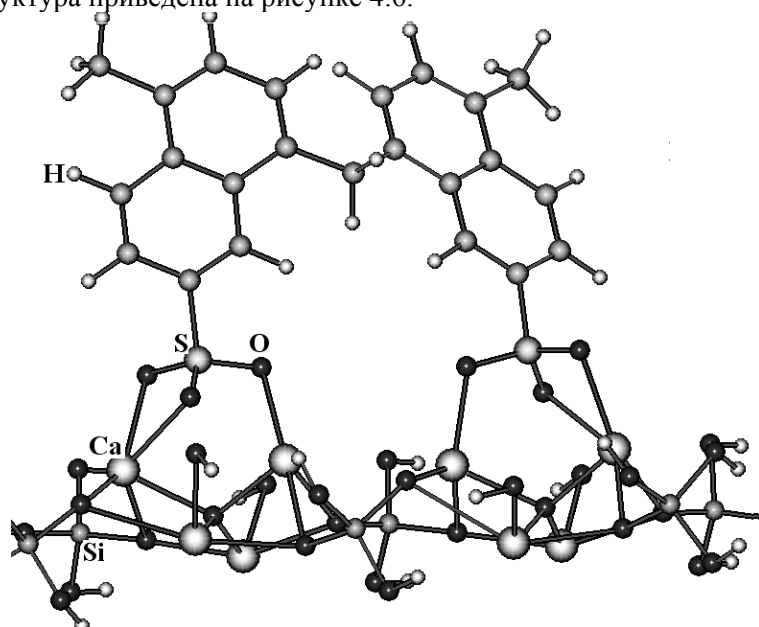


Рисунок 4.6 – Схема взаимодействия гидратированной поверхности трехкальциевого силиката с молекулой полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3

Как видно из рисунка 4.6, одна сульфогруппа взаимодействует с двумя соседними атомами кальция поверхности. При этом один из ионов кальция связан с двумя атомами кислорода сульфогруппы, а соседний с одним. Длины связей составили 0,227-0,245 нм. Заряды на атомах составили: Ca $+0,34$, O – минус 0,24. Отметим, что заряды на атомах кислорода сульфогруппы приблизительно равны тако-

вым на кислородах молекул воды, однако заряды на ионах кальция в случае с молекулами воды существенно меньше. Энергия связывания добавки с поверхностью алита составила 540 кДж/моль на одну функциональную группу, что существенно выше аналогичных величин для 2 молекул воды. Образовавшиеся связи S—O—Ca аналогичны таковым в сульфате кальция, устойчивом к взаимодействию с водой.

Таким образом, квантово-химические расчеты свидетельствуют о том., что добавка С-3 значительно прочнее связывается с поверхностью алита чем молекулы воды и способна вытеснять последние с поверхности.

Сведения о структуре поверхностных соединений образованных атомами добавки позволили провести анализ ее взаимодействия с более протяженными кластерами, моделирующими поверхность. Расчеты показали, что вероятно образование большого количества структур, в которых не происходит связывания всех сульфо-групп гидратированной поверхностью трехкальциевого силиката, отдельные сегменты молекул оказываются ориентированными в объем жидкой фазы. Свободные сульфо-группы молекул добавки создают на поверхности цементных частиц одноименный заряд и за счет электростатического взаимодействия усиливают пластификацию. По мере гидратации, количество свободной воды уменьшается, SO_3^{2-} -ионы связываются и достраивают кристаллическую решетку гидросиликата кальция, наступает процесс твердения.

Как известно [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], при взаимодействии молекул воды с частицами цемента на их поверхности образуется сольватный слой, состоящий из адсорбционного – непосредственно на поверхности частиц и диффузного.

Толщина плёнки сольватной оболочки зависит от минералогического состава цемента, размера и формы частиц, химического состава адсорбированных ионов и внешних условий (атмосферного давления и температуры). Если содержание воды превышает необходимое для образования сольватных оболочек, часть её удерживается между сольватированными частицами и в порах цементного геля.

Молекулы добавок пластификаторов в начальный момент взаимодействия минералов цемента с водой равномерно распределены во всей воде затворения. По мере гидролиза цемента в процессе хемосорбции, молекулы добавки суперпластификатора за счёт не связанных с поверхностью сульфогрупп создают вокруг частиц твёрдой фазы структурированный гидратный слой и вытесняют часть молекул воды за пределы адсорбционного слоя в диффузный, где они удерживаются значительно слабее и располагаются неупорядоченно. Вода выталкивается по той причине, что энергия связей кальция с кислородом сульфогрупп в два раза выше, энергии связей кальция с кислородом воды (см. рисунки 4.5 и 4.6).

Таким образом, электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки, характеризуемая величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы с гидролизованной поверхностью цемента, обеспечивает пластифицирующий эффект как за счёт выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя на зёрнах цемента, так и за счёт электростатического взаимодействия свободных функциональных групп на сегментах добавки в диффузном слое.

С учётом данных [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] о величине адсорбции добавки С-3 на минералах портландцемента произведём теоретический расчёт материально-структурного взаимодействия в системе трёхкальциевый силикат – вода – добавка [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Между адсорбцией (Γ , моль/м²) и площадью, занимаемой одним молекул вещества (ω) в монослое существует зависимость

$$\omega = 1/\Gamma \quad (4.6)$$

или для максимально возможного количества вещества

$$\omega_{\infty} = 1/\Gamma_{\infty} \quad (4.7)$$

Посадочная площадка одной молекулы вещества

$$\omega_m = \frac{1}{\bar{A} * N_A} \quad (4.8)$$

где N_A – число Авогадро $N_A = 6,02 * 10^{23}$

Толщина монослоя добавки

$$\lambda = \frac{M}{\omega * \delta} \quad (4.9)$$

где M - молекулярная масса вещества, г/моль;
 δ - плотность вещества добавки.

Степень гидратации C_3S в начальные часы твердения составляет 7-8%, а удельная поверхность по данным **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** изменяется пропорционально степени гидратации и составляет примерно $0,83 \text{ м}^2/\text{г}$.

При расходе 0,8 % величина адсорбции С-3 на гидратированном C_3S составляет 6,4 мг/г **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** или $0.0043 \text{ ммоль}/\text{м}^2$, а посадочная площадка одной молекулы составляет $38,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. В свою очередь посадочная площадка одной молекулы С-3 при $n=2$ по данным квантово-химических расчетов составляет $S=a*b= 7.4 \text{ \AA} * 6,3 \text{ \AA} = 46,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ или несколько выше. Различия объясняются тем, что добавка С-3 содержит ПНС с различным молекулярно-массовым распределением и соответственно различными размерами молекул. Кроме того, при максимальной адсорбции молекулы СП располагаются не только параллельно поверхности, а закрепляются на ней только отдельными своими фрагментами. При этом часть активных центров поверхности экранируется петлями и хвостами адсорбированных молекул. Так как число активных центров на поверхности минерала ограничено, а количество адсорбированных молекул возрастает, посадочная площадка молекулы уменьшается.

Сегменты молекул добавки, ориентированные в объем жидкой фазы, способствуют формированию пространственной структуры адсорбционного слоя и вносят свой вклад в общую энергию сил взаимодействия в цементно-водной композиции, что подтверждено также в работах **[Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]**. Для объяснения потенциальной энергии латеральных взаимодействий между частицами и количественных расчётов авторы применили термины: эффект смещения – выдавливание молекул растворителя полимерными цепями из зазора между частицами и эффект упругости – взаимодействие боковых цепей адсорбированного ПАВ при дальнейшем сближении частиц твёрдой фазы.

Расчёт для модельной системы негидратированных частиц C_3S размером 1 мкм показал **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, что вклад сил электростатического взаимодействия настолько не-

значителен, что вообще не способен стабилизировать систему. В то же время силы латеральных взаимодействий (электростатические свободных заряженных групп, взаимодействие гидрофобных радикалов, полярных частей молекулы и др.) начинают проявлять себя на расстояниях примерно 11 нм, а эластичность боковых цепей полимера – на расстояниях 5,5 нм.

Таким образом, установлено, что:

а) хемосорбция полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 на гидратированной поверхности трехкальциевого силиката кальция обусловлена взаимодействием одной сульфогруппы с двумя соседними атомами кальция поверхности. При этом один из ионов кальция связан с двумя атомами кислорода сульфогруппы, а соседний с одним. Так как энергия связи сульфогруппы добавки с поверхностью трехкальциевого силиката существенно выше энергии связи молекул воды, последние вытесняются с поверхности цементного минерала, что способствует пластификации системы.

б) в процессе адсорбции не все функциональные группы добавки связываются поверхностью. Часть активных групп и отдельные сегменты добавки ориентированы в диффузный слой и способствуют формированию его пространственной структуры. Боковые цепи и сегменты добавок за счёт латеральных взаимодействий вносят свой вклад в общую энергию сил взаимодействия в цементно-водной композиции и соответственно в эффект пластификации цементных систем.

в) электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки определяется величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы добавки с гидратированной поверхностью цемента.

4.4 Разработка механизма пластификации цементных композиций органическими добавками–пластификаторами в связи со структурой их молекул

В ранних работах авторы [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.] объясняли пластификацию за счёт адсорбции ПАВ на поверхности цементных ча-

стиц, что приводит к изменению их электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). Полагали, что молекулы поверхностно-активных добавок, адсорбируясь на поверхности цементных частиц и наполнителя, экранируют их, изменяя или устраняя электростатическое взаимодействие и снижая поверхностное натяжение жидкости на границе с твёрдыми частицами $\sigma_{\text{дв}}$. Позже было уточнено, что адсорбция происходит только на гидратных новообразованиях и протекает с изменением молекулярно-массового распределения **[Ошибка! Источник ссылки не найден. Ошибка! Источник ссылки не найден.]**.

Однако с накоплением опытных данных стали появляться факты, не соответствующие столь упрощённой схеме. В работе **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** было показано, что введение суперпластификаторов не всегда сопровождается значительным изменением ζ -потенциала, а ряд продуктов существенно снижающих ζ -потенциал не являются пластификаторами **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**. Полученные результаты свидетельствовали о том, что электростатические силы не являются определяющим фактором пластификации.

В конце 80-х годов XX-ого века были синтезированы суперпластификаторы нового типа **[Ошибка! Источник ссылки не найден. Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, существенно различающиеся по своей химической структуре, имеющие привитые боковые длинные цепи и не оказывающие существенного влияния на ζ -потенциал цементных частиц. Если первые добавки этого типа ещё содержали сульфогруппы **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, то последние исследования показали, что высокий пластифицирующий эффект может быть достигнут и с использованием неионогенных ПАВ.

Полагают **[Ошибка! Источник ссылки не найден. Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, что действие гиперпластификаторов базируется на стерическом отталкивании боковых цепей адсорбированных макромолекул. Основная цепь молекулы поликарбоксилата обычно выполняет две функции: место размещения точек связывания (с поверхностью частицы цемента) и предоставление точек закрепления для боковых цепей молекулы. Подвесные боковые цепи являются стерическими или физическими преградами для

повторного группирования рассеянных частиц цемента. По другому мнению [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], полиэфиры формируют на поверхности цемента гели, которые благодаря стерическому эффекту обуславливают эффект типа смазки, увеличивая связность и удобоукладываемость бетонной смеси.

В то же время, в работах [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**] авторы не исключают, что фактор стерического отталкивания в некоторой степени может проявляться и при использовании обычных суперпластификаторов на основе полиметиленафталинсульфонатов.

Расчёт для модельной системы негидратированных частиц C_3S размером 1 мкм показал [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], что вклад сил электростатического взаимодействия настолько незначителен, что вообще не способен стабилизировать систему. В то же время силы стерического отталкивания начинают проявлять себя на расстояниях примерно 11 нм, а эластичность боковых цепей полимера – на расстояниях 5,5 нм. Введение ПАВ увеличивает расстояние, на котором начинают проявляться силы отталкивания между частицами цементной суспензии с 10 нм для чистой воды до 100 нм и более, при этом в точке контакта силы отталкивания составляют 0,16-0,44 нН [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Полученные результаты говорят о том, что химические добавки пластификаторы в сильной степени влияют на свойства и структуру адсорбционного и диффузного слоёв цементных частиц.

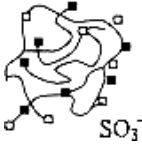
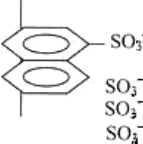
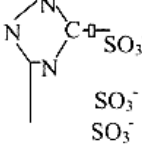
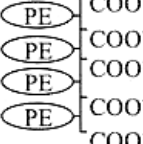
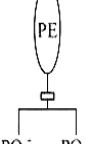
Изменение величины ζ -потенциала является следствием адсорбции добавок, однако его величина не играет определяющей роли в процессе пластификации. Как полагает автор работы [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], помимо стерического отталкивания боковых цепей или несвязанных сегментов основной цепи адсорбированных добавок, основным фактором пластификации является образование вокруг частиц цементного геля структурированного гидратного слоя, стабилизируемого за счёт взаимодействия молекул воды с полярными функциональными группами в боковых цепях или свободных сегментах добавок.

В обобщённом виде представления о добавках пластифицирующего типа, механизмах и эффектах их действия приведены в табли-

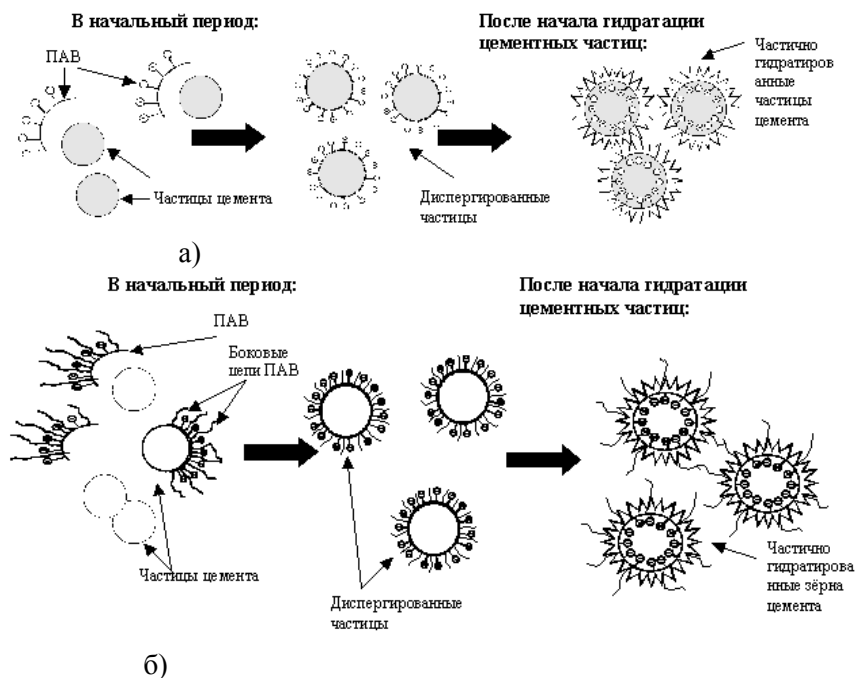
це 4.2 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], а схемы взаимодействия добавок с частицами цемента и влияние сил электростатического и стерического отталкивания на рисунке 4.7 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Известные теории механизма пластификации не дают объяснения факту усиления пластификации при увеличении степени сульфирования полимера [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], а также не объясняют пластификацию цементных систем низкомолекулярными добавками [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Предлагаемые в литературе механизмы являются по сути описательными, т.е. пытаются воспроизвести последовательность процессов на молекулярном или коллоидном уровне, происходящих при введении суперпластификаторов в цементные системы.

Таблица 4.2 —Механизмы и эффекты действия пластификаторов и суперпластификаторов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

Добавка	Пластификатор	Суперпластификаторы			
		Синтетические соединения		Синтетические соединения нового поколения	
Происхождение	Побочный продукт производства бумаги	Синтетические соединения		Синтетические соединения нового поколения	
Химическая основа	лигносульфонат	сульфированный нафталин-формальдегид	сульфированный меламин-формальдегид	полиоксид поликарбонксилат	полиоксид акриловый
Форма молекул					
Механизм действия (отталкивания)	электростатическое	электростатическое и стерическое	электростатическое и стерическое	стерическое и электростатическое	стерическое
Эффекты:					
Адсорбция	++	+++	+++	++	++
Отталкивание	+	+	+	++	+++
Водоредуцирование	+	++	+	+++	++
Сохранность консистенции	+	+	++	+++	+++
Воздуховлечение	++	+	o	+	++
Замедление гидратации	++	+	+	++	++

С учетом данных по конформационной структуре добавок олигомеров и полимерных, а также результатов квантово-химического моделирования взаимодействия добавок суперпластификаторов с минералами цементного клинкера могут быть представлены следующие модели адсорбции их на цементных частицах и механизм пластификации [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

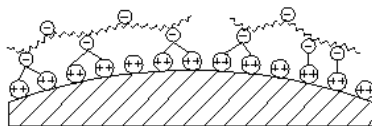


а - для суперпластификаторов; б - для гиперпластификаторов
 Рисунок 4.7 – Схемы действия добавок [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

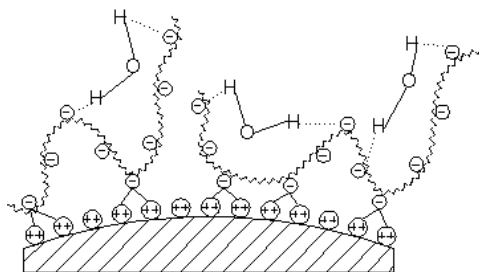
Как уже было показано [Ошибка! Источник ссылки не найден.], начальным процессом взаимодействия является адсорбция химических добавок на гидратных новообразованиях цемента. В случае ионогенных ПАВ наблюдается, как правило, хемосорбция, в результате которой заряженные ионы внедряются в кристаллическую решётку гидратов минералов клинкера. При этом отдельные сегменты добавок, особенно высокомолекулярных, ориентируются нормально к поверхности адсорбента и способствуют формированию пространственной структуры адсорбционного слоя. Вклад сил стерического отталкивания особенно проявляется при низких В/Ц (для высококонцентрированных суспензий), когда при сближении частиц происходит перекрытие диффузных слоёв. Кроме того, этот эффект проявляется и при высоких концентрациях добавок, что свя-

зано со способом их закрепления на поверхности гидратирующихся частиц цемента (рис.4.8).

Слабая замедляющая способность суперпластификатора означает, что продукты гидратации могут расти вне зависимости от наличия сорбированного материала добавки. Это происходит либо вследствие внедрения молекул пластификатора в продукты гидратации, либо из-за слабых связей между сорбентом и сорбатом и возможности замещения добавки ионами, поставляемыми в результате гидратации. «Зарастание» адсорбированной добавки проявляется лишь в том, что её стабилизирующее действие ощущается на меньшем расстоянии. Кроме того, степень влияния добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органо-минеральной адсорбционной плёнки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционном слое (рисунки 4.8, 4.9) [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Добавки, характеризующиеся пространственно-сетчатым строением молекул, как установлено нами ранее, всегда в меньшей степени влияют на процессы твердения, чем добавки пластификаторы с линейной структурой молекул.



а)



б)

а) в виде цепи; б) в виде петель и хвостов. Обозначения:



—функциональные группы добавок



—ионы кальция;

Рисунок 4.8 – Способы закрепления молекул добавок пластификаторов на поверхности частиц цемента

По мере связывания воды гидратированные частицы сближаются, растут силы взаимодействия в системе, в том числе между ионизированными группами химдобавок и гидратированными ионами кальция. В результате усиливается десорбция химдобавок с одних фаз гидратированного цемента и перераспределяется на другие фазы. В итоге уменьшается блокировка цементных частиц и ускоряется процесс твердения. Расчёты показывают, что суммарная посадочная площадка для пластификатора С-3, введённого в количестве 0,6 - 0,8 % от массы цемента значительно меньше удельной поверхности гидратированных зёрен цемента в бетонной смеси, что позволяет говорить об итоговой адсорбции в монослое (для периода формирования кристаллизационной структуры).

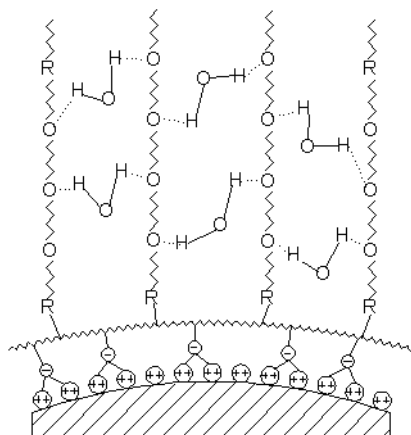


Рисунок 4.9 – Модель взаимодействия добавки гиперпластификатора с поверхностью цемента

Молекулы добавок пластификаторов в начальный момент взаимодействия минералов цемента с водой равномерно распределены во всей воде затворения. По мере гидролиза цемента в процессе хемосорбции, молекулы добавки суперпластификатора за счёт не связанных с поверхностью ионогенных групп создают вокруг частиц цементного геля структурированный гидратный слой, одновременно вытесняют часть молекул воды из адсорбционного слоя в диф-

фузный, где они удерживаются значительно слабее и располагаются неупорядоченно. Вода выталкивается по той причине, что энергия связей кальция с кислородом ионогенных групп (сульфо-, нитро- групп и других), в два раза выше, энергии связей кальция с кислородом воды.

Таким образом, электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки, характеризуемая величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы с гидризованной поверхностью цемента, обеспечивает пластифицирующий эффект как за счёт выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя на зёрнах цемента, так и за счёт электростатического взаимодействия свободных функциональных групп на сегментах добавки в диффузном слое.

По мере гидратации минералов цемента количество свободной воды уменьшается, химводяная адсорбируется поверхностью гидратов, происходит сближение и перекрытие сольватных слоёв цементных частиц.

Для объяснения сил отталкивания, возникающих при сближении частиц и перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек (действие добавок гиперпластификаторов на высококонцентрированных суспензиях при низких В/Ц) применяют теории, основанные на осмотическом давлении при смешении полимерных молекул в зоне перекрытия и теории, основанные на рассмотрении структурно-механических свойств полимерных оболочек частиц, которые перекрываются при сближении частиц и полимерные молекулы в которых не смешиваются в образовавшемся зазоре.

Чаще всего для расчётов стерической энергии отталкивания частиц при их сближении используют уравнение Фишера [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], базирующееся на идее Ленгмюра об осмотической природе сил отталкивания, возникающих при перекрытии стабилизирующих слоёв

$$\Delta^s G^a = 2 \int_0^V RTB_2 C_2 dV = 2RTB_2 C_2^2 V_h \quad (4.10)$$

где V_h – объём перекрытия адсорбционно-сольватных слоёв при сближении частиц на расстояние h ;

B_2 – второй вириальный коэффициент;

C_2 – концентрация полимера в адсорбционном слое;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Для сферических частиц объем перекрытия адсорбционно-сольватных слоёв можно рассчитать по уравнению

$$V_h = \frac{2}{3} \rho D - \frac{h}{2}^2 * 3r + 2D + \frac{h}{2} \quad (4.11)$$

где D – толщина адсорбционно-сольватной оболочки;

h – наименьшее расстояние между поверхностями частиц радиуса r .

Второй вириальный коэффициент необходимо определять экспериментально для растворов полимеров, имеющих концентрацию, соизмеримую с их концентрацией в адсорбционном слое. Его можно также рассчитать по уравнению теории растворов полимеров Флори-Хаггинса [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$B_2 = \frac{0,5 - \chi_1}{\bar{V}_1 \rho_2^2} \quad (4.12)$$

где \bar{V}_1 – парциальный молярный объем растворителя;

ρ_2 – плотность полимера в растворе, которую определяют по величине парциального удельного объёма полимера;

χ_1 – концентрация растворителя, мольные доли.

Для расчёта энергии отталкивания по уравнению (4.10) кроме знания второго вириального коэффициента необходимо экспериментальное определение толщины адсорбционно-сольватных оболочек и концентрации полимера в них, что возможно при изучении адсорбции полимера на частицах и вискозиметрическом исследовании их сольватации.

Для частиц, стабилизированных низкомолекулярными неионогенными ПАВ уравнение Фишера даёт большую погрешность в расчетах стерической энергии отталкивания частиц при их сближении. В этом случае рассчитывают общую потенциальную энергию взаимодействия частиц U_t , включающую энергию притяжения U_m и энергию отталкивания U_s по уравнению [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$U_t = U_S + U_m = 2RT \left\{ \left(\frac{W_e}{W_h M_a} \right) \left(3,5 + 2,5 \frac{W_e}{W_h} \right) - i C_s \right\} V_h + \left(- \frac{A^* r}{12h} \right) \quad (4.13)$$

где W_h – удельная гидратация частиц (г H_2O / г полимера (дисперсной фазы));

W_e – массовая доля стабилизирующего ПАВ в дисперсной фазе;

C_s – концентрация всех видов растворенных веществ в дисперсионной среде (моль/л);

i – изотонический коэффициент, который необходимо учитывать для растворов электролитов;

A^* – постоянная межмолекулярных сил притяжения Гамакера;

r – радиус частиц;

h – наименьшее расстояние между частицами;

M_a – молекулярная масса полимерной добавки.

Для объяснения потенциальной энергии сил стерического отталкивания между частицами и количественных расчетов авторы [Ошибка! Источник ссылки не найден.], применили термины: эффект смещения – выдавливание молекул растворителя полимерными цепями из зазора между частицами и эффект упругости – взаимодействие боковых цепей адсорбированного ПАВ при дальнейшем сближении частиц твердой фазы.

Расчёт для модельной системы негидратированных частиц C_3S размером 1 мкм показал [Ошибка! Источник ссылки не найден.], что вклад сил электростатического взаимодействия настолько незначителен, что вообще не способен стабилизировать систему. В то же время силы стерического отталкивания начинают проявлять себя на расстояниях примерно 11 нм, а эластичность боковых цепей полимера – на расстояниях 5,5 нм.

Как показали наши расчёты [Ошибка! Источник ссылки не найден.], размер молекулы ЛСТ при степени поликонденсации $n=6$ составляет 5,987 нм, а С-3 – 2,354 нм. Если учесть, что в процессе адсорбции образуется несколько монослоев добавки, вклад сил стерического отталкивания является вполне реальным, а по данным

[Ошибка! Источник ссылки не найден.] для ЛСТ и меламинформальдегидных суперпластификаторов это составляет 50 % суммарной энергии сил отталкивания.

На поверхности частицы будут всегда адсорбироваться те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку, или изоморфные им.

Таким образом, механизм действия добавок-пластификаторов по-видимому включает следующие стадии.

1. Адсорбция добавок на гидратных новообразованиях. Предпочтительной является хемосорбция, в процессе которой молекулы добавок выталкивают часть воды из адсорбционного слоя на зернах цемента в диффузный слой, что повышает подвижность системы. Так проявляется электростатическая составляющая эффекта пластификации, характеризуемая величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы с гидролизованной поверхностью частиц цемента.

Низкомолекулярные добавки олигомеры, как правило, адсорбируются в виде цепи, а в случае высокомолекулярных добавок с привитыми боковыми цепями последние ориентируются перпендикулярно поверхности, выходя за пределы диффузного слоя, препятствуя сближению частиц. При низкой концентрации добавок в диффузном слое преобладает первый способ закрепления, при высокой – второй.

2. В процессе адсорбции не все функциональные группы добавки связываются поверхностью. Часть активных групп и отдельные сегменты добавки ориентированы в диффузный слой и способствуют формированию его пространственной структуры. Боковые цепи и сегменты добавок за счет латеральных взаимодействий (электростатические взаимодействия свободных заряженных групп, взаимодействие гидрофобных радикалов, полярных частей молекулы и др.) вносят свой вклад в общую энергию сил стерического отталкивания в цементно-водной композиции и соответственно в эффект пластификации цементных композиций.

На поверхности частиц цемента создаётся структурированный гидратный слой, ослабляющий силы взаимодействия между частицами, растёт подвижность и сохраняемость бетонной смеси. При

этом структура и строение адсорбционного диффузного слоя в сильной степени зависят от строения добавок.

Так проявляется стерический эффект пластификации, величина которого зависит от соотношения энергий латеральных взаимодействий.

3. Степень влияния добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органоминеральной адсорбционной плёнки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционной плёнке и различиями в энергии связи функциональных групп добавки с гидратированной поверхностью частиц цемента.

Такой механизм позволяет объяснить известные закономерности пластификации цементных систем и сформулировать требования к структуре эффективных пластификаторов.

4.5 Комплексообразование в системе «добавка-пластификатор – цементный гель»

Как установлено нами [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] и показано в работах других авторов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], характер влияния органических соединений на свойства цементных композиций определяется природой активных групп. Поэтому изменением вида и количества функциональных групп в молекуле добавки (при смешивании нескольких компонентов или специальной обработкой) изменяют энергию взаимодействия добавок с гидратированными частицами цемента и, соответственно, характер влияния её на свойства цементных композиций. Нами произведён квантово-химический расчёт параметров электронной структуры молекулы химических добавок для различных функциональных групп и энергии образования комплексов с гидратированным трехкальциевым силикатом. Расчёты выполнены с помощью программы MORAC 2009 с использованием полуэмпирического Гамильтониана PM6. Энергию образо-

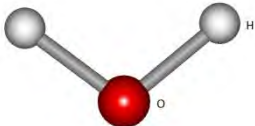
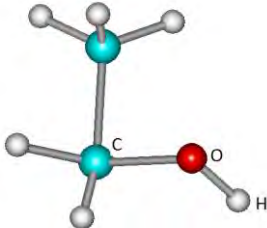
вания комплекса определяли по разности теплоты образования комплекса АВ из простых веществ А и В



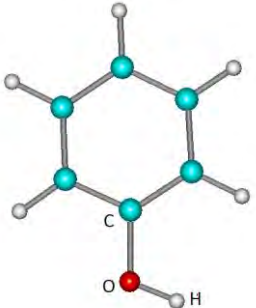
$$\Delta H_f = H_{fAB} - (H_{fA} + H_{fB}) \quad (4.15)$$

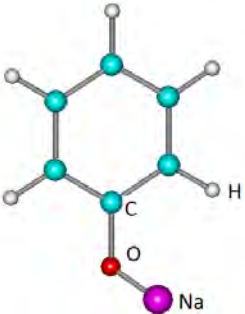
Результаты приведены в таблице 4.3. Добавки содержат ионогенные и неионогенные группы. Поскольку добавки с ионогенными группами взяты в расчётах как не

Таблица 4.3 — Расчётные параметры функциональных групп химических добавок [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

Структурная формула функциональной группы	Структура молекулы	Продукт, обуславливающий пластификацию	Добавка для бетона	Ионизационный потенциал молекулы добавки над чертой, комплекса – под чертой, еВ	Энергия образования комплекса с C_3S , кДж/моль
1	2	3	4	5	7
H—OH		вода	—	11,9/3,6	54,52
R—OH		спиртовые	ЛСТ, УПБ	10,5/3,5	54,18

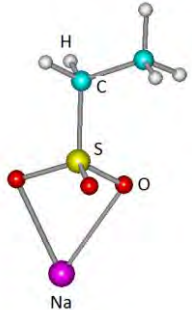
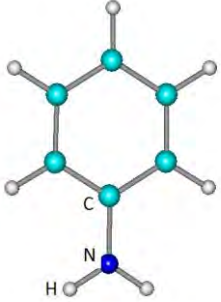
Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5	7
Ph—OH		феноль- ные	то же	9,1/3,6	50,19

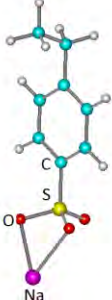
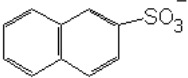
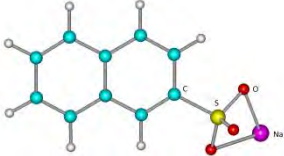
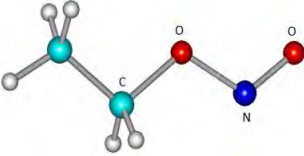
Ph—O ⁻		фенолят-анионы	Сульфонаты фенолоформальдегидной смолы	7,3/3,8	460,95
-------------------	---	----------------	--	---------	--------

Продолжение таблицы 4.3

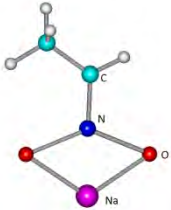
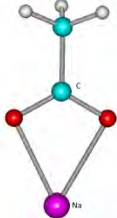
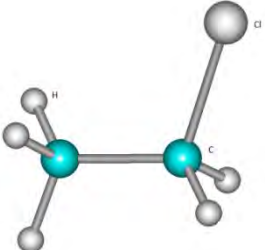
1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

$R-CH_2-$ SO_3^-		алкилсульфонаты	ЛСТ	9,9/3,1	416,20
$Ar-NH_2$		ароматические аминогруппы	УПБ	8,2/3,6	38,46

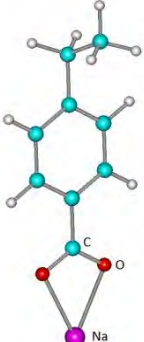
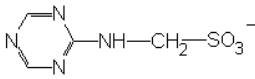
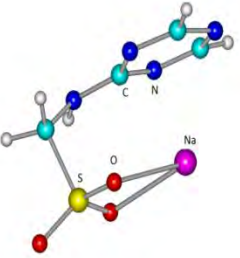
Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6
$R-Ar-SO_3^-$		Алкиларилсульфонаты	-	9,5/3,0	407,16
		алкилнафталин-сульфонаты	С-3, С-4, СМФ	8,9/3,1	414,86
$R-CH_2-ONO$		нитроэфиры	ПО-1	10,0/4,0	250,9

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6
$R-CH=NO_2^-$		щелочные соли нитроновой кислоты	ПО-1	7,9/2,9	474,73
$R-COO^-$		карбоксилаты щелочных металлов	ПАЩ, КОЩ	9,6/3,8	527,85
$R-CH_2Cl$		алкилхлорид	-	10,6/3,8	71,52

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6
$R-Ph-COO^-$		<p>арилкарбоксилаты</p>	<p>карбоксилаты феноло- формальдегид- ной смолы</p>	<p>8,9/3, 3</p>	<p>462,7 2</p>
		<p>Алкилмеламин- сульфонаты</p>	<p>10-03, 30-03</p>	<p>9,7/3, 3</p>	<p>346,8 7</p>

гидратированные, то итоговая величина энергии будет завышена на величину энергии гидратации данной соли. Энергетический эффект отражает взаимодействие единичной молекулы добавки с поверхностью кристаллогидратов C_3S и характеризует прочность образуемого комплекса. Итоговая величина энергии взаимодействия будет зависеть от степени заполнения адсорбционного слоя, степени дефектности поверхности кристалла и других факторов. Энергия химической связи равна работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить молекулу на две части (атомы, группы атомов) и удалить их друг от друга на бесконечное расстояние. В зависимости от частиц, образующих химическую связь, характера взаимодействия между ними (вида связи), кратности связи (одинарные, двойные и тройные связи) энергия связи составляет: для ковалентной связи от 100 до 1000 кДж/моль, для ионной связи – от 100 до 20000 кДж/моль, для водородных связей – 10 – 50 кДж/моль, Ван-дер-ваальсовых взаимодействий – 0,1-1 кДж/моль [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Связь считается прочной, или сильной, если её энергия превышает 500 кДж/моль, слабой – если её энергия меньше 100 кДж/моль. Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие. Таким образом, энергия химической связи важная характеристика, определяющая реакционную способность вещества. Применительно к взаимодействию химических добавок с гидратами минералов цемента она характеризует устойчивость образующихся комплексов, их конкурентоспособность к взаимодействию по сравнению с молекулами воды.

Как видно из таблицы 4.3, энергии взаимодействия функциональных групп химических добавок сильно различаются: от 38 до 527 кДж/моль. Наименьшей энергией связи обладают аминогруппы – 38,46 кДж/моль, что значительно меньше, чем у молекул воды – 54,52 кДж/моль. Сравнимой энергией связи с молекулами воды обладают фенольные (50,19 кДж/моль) и спиртовые ОН-группы – 54,18 кДж/моль. Расчёты показывают, а опыты подтверждают, что добавки, содержащие такие группы (упаренная последрожевая барда), обладают слабым пластифицирующим действием на цементный гель. Наибольшей энергией связи обладают карбоксиль-

ные группы – 527,85 кДж/моль, немного меньшей нитро- 474,73 и сульфогруппы – 416,2 кДж/моль. С увеличением энергии связи молекулы добавки пластификатора более конкурентно способны по сравнению с водой, адсорбируются на гидролизованной поверхности цементных частиц и часть воды выталкивают с её поверхности, что способствует пластификации. Отметим, что химическая природа остатка, связанного с функциональной группой, незначительно влияет на энергию образования комплекса. Например, для сульфогруппы энергия связи составляет в алкиларилсульфонатах – 407, 16 кДж/моль, а в алкилнафталинсульфонатах – 414,86 кДж/моль. Природа остатка с функциональной группой и структура молекулы добавки определяют характер образования адсорбционных слоёв, прочность нового комплекса и, соответственно, степень замедления гидратации цементного вяжущего. Таким образом, прием изменения вида и количества функциональных групп добавки, конформации молекулы, длины привитых цепей позволяет управлять пластифицирующей способностью добавки, изменять стойкость получаемых комплексов и используется при обработке ЛСТ, разработке гиперпластификаторов и других добавок [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

4.6 Критериальная оценка добавок пластификаторов на стадии их разработки

Классификация добавок в бетон предопределяется различными подходами и признаками. Критерии и методы определения эффективности добавок пластификаторов изложены нами ранее в подразделе 1.2. Далее мы попытаемся обосновать критерии оценки эффективности добавок пластификаторов на стадии их создания и связанные непосредственно со структурой и свойствами действующего вещества добавки.

Поскольку эффективность пластификаторов определяется природой активных групп, нами [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] определены энергии образования комплексов с C_3S и величины ионизационных потенциалов для различных функциональ-

ных групп добавок-пластификаторов: спиртовых, фенольных и ароматических аминокрупп – добавки УПБ, ЛСТ; фенолят-анионов – сульфонаты фенолоформальдегидной смолы; алкиларилсульфонатов – добавка М-1; алкилнафталинсульфонатов – добавки С-3, СМФ; нитроэфиров и щелочных солей нитроновой кислоты – продукт обработки смолы ДЭГ-1; нитроната эпихлоргидрина; алкилмеламинсульфонатов – добавки 10-03, 30-03; карбоксилатов щелочных металлов – добавки ПАЩ, КОЩ; арилкарбоксилатов – добавка ВРП-1.

По результатам исследований различных добавок-пластификаторов известной молекулярной структуры (продуктов обработки нитросоединений, продуктов обработки замещенных бензолов, хинонов и фенолов, продуктов окисления, карбоксилирования и сульфирования фенолоформальдегидных смол) разработана блок-схема (рис.4.10) методологического подхода к прогнозированию активности пластифицирующих добавок и предложена система (таблица 4.4) критериальной оценки эффективности добавок пластификаторов по следующим показателям [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]:

- энергия образования комплексов, ΔH_f , кДж/моль;
- дипольный момент молекулы, D;
- концентрационная активность добавки, определяемая по формуле

$$K_a = \frac{\Delta P_{\min}}{D_{\min}} - \frac{\Delta P_{\max}}{D_{\max}} \quad (4.18)$$

где ΔP_{\min} и ΔP_{\max} – соответственно увеличение подвижности смеси (см) от исходной при минимальном D_{\min} и максимальном D_{\max} количестве добавки (%).

Концентрационная активность добавки характеризуется тангенсом угла наклона кривой изменения подвижности смеси с увеличением количества добавки.

Как видно из таблицы 4.4, добавки III-IV группы или слабопластифицирующие обладают энергией образования комплексов и дипольным моментом, сравнимыми с молекулами воды и характеризуются наибольшим значением концентрационной активности. Например, суперпластификатор С-3 характеризуется энергией обра-

зования комплекса с C_3S $\Delta H_f = 414,86$ кДж/моль; ионизационный потенциал молекулы $U = 8,9$ eВ и дипольный момент молекулы $\mu = 9,74$ D. Добавка ЛСТ, как известно, содержит спиртовые группы $\Delta H_f = 54,18$ кДж/моль, $U = 10,5$ eВ, фенольные $\Delta H_f = 50,19$ кДж/моль,

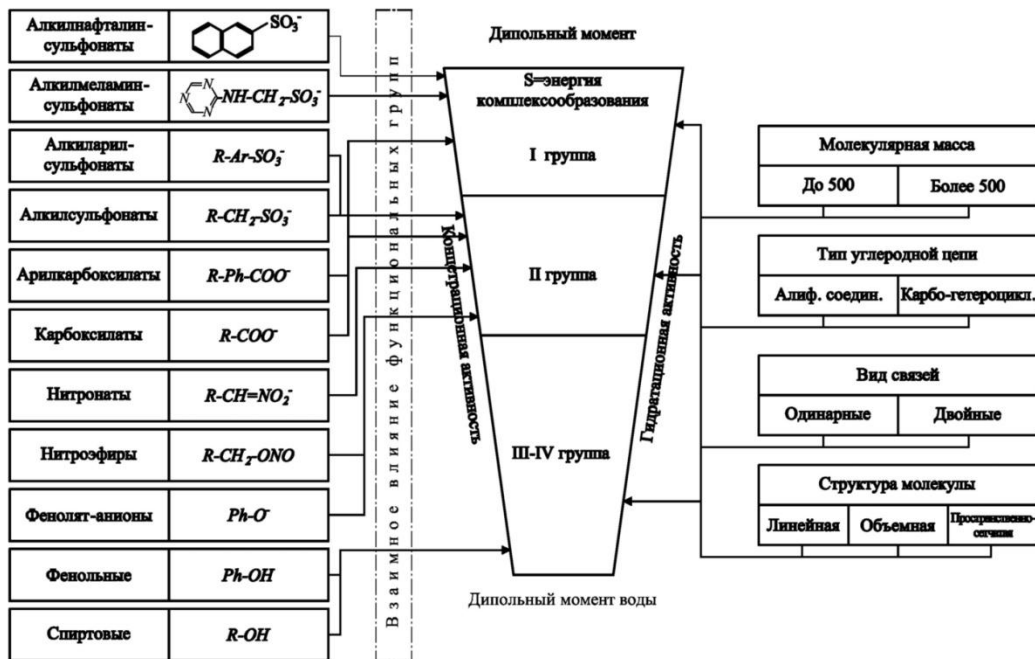


Рис.4.10 - Блок-схема методологического подхода к прогнозированию активности пластифицирующей добавки

Таблица 4.4 — Критерии оценки эффективности добавок пластификаторов

Группа эффективности		Критерии оценки		
по СТБ 1112-98	По ГОСТ 24211-2008	Энергия образования комплекса, ΔH_f , кДж/моль	Дипольный момент молекулы, D	Концентрационная активность
I	суперпластифицирующие	более 400	более 4	не более 15
II	пластифицирующие	200-350	2,5 – 4	15 - 30
III-IV		менее 100	менее 2,2	более 30

$U=9,1$ eВ и алкилсульфонаты $\Delta H_f = 416,2$ кДж/моль, $U=9,9$ eВ. Понятно, что в этом случае прогноз эффективности по критериям усложняется взаимным влиянием различных активных групп.

Пластифицирующая способность химических добавок определяется многими факторами. В первую очередь, пластифицирующий эффект при введении в минеральные вяжущие органических соединений нужно ожидать при наличии в молекуле химического продукта большого углеводородного радикала и активных функциональных групп, способных реагировать с минералами вяжущего или продуктами его гидратации. При этом вид и количество электронооттягивающих групп определяют величину дипольного момента молекулы и, соответственно, долю электростатической составляющей механизма пластификации. Дипольный момент и энергия образования комплексов с продуктами гидратации цементных минералов определяют концентрационную активность добавки. На пластифицирующую способность также влияет молекулярная масса вещества, учитываемая при определении дипольного момента молекулы. Кроме того, взаимным влиянием функциональных групп определяется величина мезомерного эффекта и степень выравнивания зарядов вследствие делокализации и растекания электронов по анионно-активной группе или в целом по молекуле вещества. Последнее в наибольшей степени характерно для окисленных фенолов, где приводит к многоанкерному закреплению, усилению пластификации и снижению гидратационной активности вяжущего.

Конформация молекулы, зависящая от типа углеродной цепи, вида связей, структуры молекулы, помимо влияния на пластифицирующую способность, в большей степени определяет гидратационную активность цемента в присутствии добавки. Соответственно, влияние добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органоминеральной адсорбционной плёнки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционной плёнке, видом и положением функциональных групп и различиями в энергии связи их с гидратированными частицами цемента.

Многоанкерное закрепление молекул добавки на поверхности твёрдой фазы повышает её пластифицирующую способность, так как приводит к перекрытию и менее активных центров, способных адсорбировать воду. В то же время пластифицирующее действие линейно-аннелированных многоядерных продуктов существенно ниже, чем ангулярно-аннелированных (угловых) или соединений с пространственной структурой, вследствие проявления стерической составляющей пластифицирующего эффекта.

Возможность поворота молекулярных групп вокруг простых связей изменяет конформацию молекулы и приводит к локализации большего числа активных центров на поверхности гидратов цемента и тем самым уменьшает его гидратационную активность.

Как видно из блок-схемы (рис.4.10), большинство показателей количественно учтено в табл.4.4, кроме гидратационной активности. Физический смысл показателя – во сколько раз изменяется прочность камня, изготовленного из смеси с СП при неизменной относительно эталонного состава величине В/Ц. Показатель может определяться как в проектном, так и в раннем возрасте, в этом случае выявляется влияние СП на процессы гидратации в ранние сроки твердения, а также для бетона.

В свою очередь, влияние добавки на скорость гидратации цемента зависит от прочности образуемых ею химических связей в процессе адсорбции и может быть связано с потенциалом ионизации. Потенциалом ионизации атома называется минимальная энергия, которую необходимо сообщить нейтральному атому или иону для удаления электрона со стационарной орбиты в бесконечность, измеряемая обычно в электрон-вольтах методом электронного удара.

Особенность ионизации жидких растворов добавок в том, что в них молекулы растворенного вещества распадаются на ионы уже в самом процессе растворения без всякого внешнего ионизатора за счёт взаимодействия с молекулами растворителя.

Взаимосвязь величины ионизационного потенциала молекулы для различных добавок пластификаторов с концентрационной активностью добавки пластификатора приведена на рис.4.11.

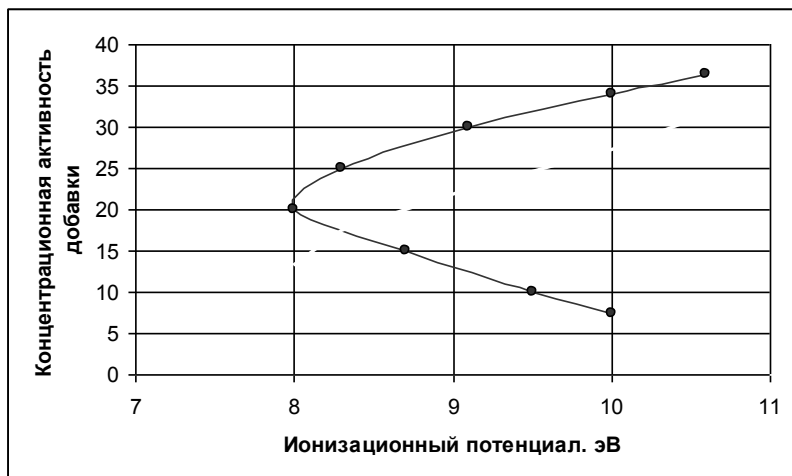


Рисунок 4.11 – Зависимость концентрационной активности добавки пластификатора от значения ионизационного потенциала молекулы: нисходящая ветвь – ионизированные группы, восходящая – неионизированные.

График аппроксимируется выражением

$$Y = a + b \cdot X^m + c \cdot X^3 \quad (4.19)$$

где X – ионизационный потенциал, эВ;

m – вид добавки (3- ионизированные вещества, 5 – неионизированные); $a=31,57$; $b=0,00026$; $c=-0,025$; $\Delta_{\max}=1,56$

Рассчитав теоретически ионизационный потенциал, можно определить концентрационную активность добавки.

Гидратационную активность цемента в присутствии пластификатора можно представить как функцию следующих переменных

$$K_{\tau} = f(P_{\text{оп}}, M, U, \eta, K_{\text{ц}}) \quad (4.20)$$

где $P_{ор}$ - ориентационная поляризация молекулы;

M - молекулярная масса (звена цепи);

U - ионизационный потенциал добавки;

η - приведенная вязкость водного раствора добавки;

K_d - коэффициент, определяющий свойства цемента.

Эти показатели определяют способность пластификатора определённым образом адсорбироваться на поверхности гидратов цемента, определяют прочность комплексных соединений и в конечном итоге скорость гидратации цемента. Если учесть, что ориентационная поляризация молекулы добавки в растворе определяется по формуле (3.34), а ионизационный потенциал молекулы может быть рассчитан теоретически, то наибольшую проблему представляет учёт влияния цемента.

Таким образом, при известной электронной структуре молекулы добавки приближённо её эффективность оценивают пользуясь блок-схемой (рис.4.10). Для количественной оценки эффективности квантово-химическими расчётами определяют энергию образования комплекса с гидратированным C_3S , величину дипольного момента и ионизационный потенциал молекулы. Концентрационную активность добавки рассчитывают по формуле (4.19).

4.7 О модели структуры гидросиликатного геля и влиянии добавок пластификаторов

Считается общепризнанным слоистый характер строения C-S-H, подобный природному минералу тобермориту. Состав гидросиликатов кальция определяется составом жидкой фазы и температурой и включает следующие основные группы [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]:

- воластонит с призматической или волокнистой формой кристалла, некоит, окенит, ксонотлит, фошагит, гиллебрандит;

- тоберморит, присутствующий как в кристаллической, так и в аморфной фазе в форме фольги, пучка, нити;

- C-S-H (I) – неполно закристаллизованная структура с отношением C/S=1-1,5. Эта структура существует в виде фольги или пла-

стинок, образованных в результате реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кремниевой кислотой;

- C-S-H (II) – тоже неполно закристаллизованная структура, образованная гидратацией C_3S с отношением C/S=1.5-2. Существует в виде нитей;

- аморфная тоберморитовая фаза, именуемая гидросиликатным гелем. Имеет вид фольги, нитей, изометрически взаимосвязанных частиц. Площадь поверхности составляет около $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

Известны различные модели структуры геля C-S-H [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В наиболее общем виде фазу C-S-H можно представить в виде скопления частиц размером примерно 5 нм, которые группируются на более высоком масштабном уровне в агрегаты размером 30-100 нм. Каждая из элементарных частиц представляет собой агрегированные субмикрорекристаллы, имеющие слоистое строение. При этом в последнее время стало возможным установление деформативных характеристик твердой фазы геля ($E_{\text{ст}}=63-66 \text{ ГПа}$, $\mu=0.3$). Такое представление структуры геля подтверждается современными методами тонких исследований и способствует реализации коллоидного представления о свойствах C-S-H (рис.4.12). В соответствии с этим, полагают, что реальный C-S-H является слоистым гибридом двух природных минералов-аналогов: 1,4 нм тоберморита $\text{Ca}_4\text{Si}_5\text{O}_6 \cdot 2.7 \text{ H}_2\text{O}$ и жемчужника $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6.8 \text{ H}_2\text{O}$ [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

В работе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] методом компьютерного моделирования (использовали метод GCMC), получена модель геля 1.4 \AA тоберморита (рис.4.13). При этом установлена взаимосвязь между химическим составом и свойствами (плотностью) геля C-S-H. В молекулярной модели изменялось отношение C/S (удалением групп SiO_2) и количество адсорбированной воды. Одновременно замерялись межслоевые расстояния и рассчитывалась плотность структуры. Установлено, что в равновесии адсорбированная вода увеличивает плотность до 2.56 г/см^3 , что близко к экспериментальному значению, определенному с помощью рассеяния нейтронов (2.6 см^3). При этом, если не фиксировать положение слоев, происходит некоторое увеличение межслоевого расстояния с

1.13 нм до 1.19 нм и снижение плотности до 2.45 г/см^3 . Химический состав модели соответствует формуле $1,65 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,75 \text{ H}_2\text{O}$.

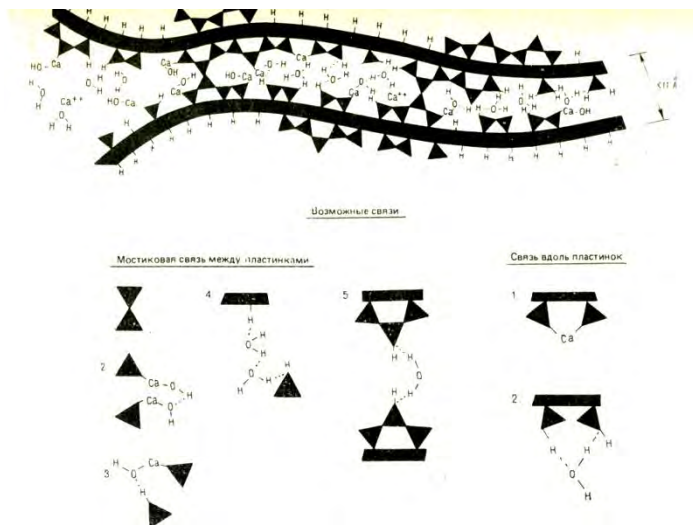


Рис.4.12 - Предполагаемая структура С-С-Н, иллюстрирующая связи между слоями и полимеризацию силикатных цепей [Ошибка! Источник ссылки не найден.]

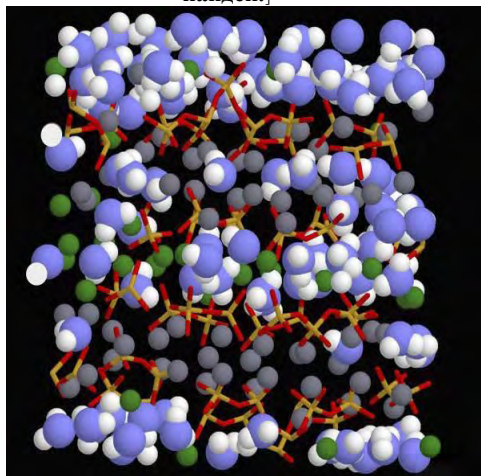


Рис.4.13 - Компьютерная модель геля C-S-H [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

Голубым и белым цветом показаны атомы кислорода и водорода в молекуле воды, зеленым и серым – ионы кальция (межслоевые и внутрислоевые), желтыми и красными палочками – атомы кремния и кислорода в тетраэдрах

Во всех приведенных выше моделях вода оказывает значительное влияние на структуру C-S-H. Влияние воды на свойства гидросиликатного геля исследовалось многими учеными и различными методами [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Значительная часть воды в гидратированном цементном тесте находится между межслоевыми листками, раздвигает эти листки на расстояния, несколько большие, чем одна молекула воды. Измеренные значения модуля упругости показывают, что межслоевая вода ведёт себя как часть твёрдого тела, повышая модуль упругости. При удалении воды из капилляров возникает равнодействующее сжимающее напряжение. Удаление воды из межслоевого пространства влияет на соединение частиц или слоёв.

В большинстве моделей вода находится в трёх составляющих геля: в виде монослоя адсорбированная на поверхности; в межслоевом пространстве и в порах геля. При этом удаление воды из межслоевого пространства приводит по терминологии авторов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] глобулы к краху, а при удалении поровой воды - листы C-S-H претерпевают изменения формы и ориентации по отношению к ближайшим соседям.

При действии напряжений на гидратированный C-S-H гель в области межслоя происходит сдвиг молекул воды; локализация напряжения происходит в форме скольжения, облегчённого смазочным действием молекул воды [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В отсутствие воды релаксация напряжений проявляется в виде необратимой деформации. Присутствие воды, с одной стороны, понижает прочность структуры, а с другой – придает ей упругие свойства. Для расчетной модели C-S-H упругие свойства хорошо согласуются с данными, полученными с применением наноинден-

тора для оценки упругости и твердости наноразмерных кластеров частиц C-S-H.

Известно, что добавки пластификаторы влияют не только на механические свойства бетонов, но и на деформационные. Например, легкие фракции суперпластификатора С-3 существенно повышают ползучесть бетонов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. При повышении прочности бетона, пластификаторы зачастую снижают его модуль упругости (по сравнению с бетоном такого же класса без добавки) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Кроме того, неясно как распределяется добавка пластификатор в гидратированном цементном камне. Представляло интерес определить влияние добавок пластификаторов на структуру геля C-S-H.

Подобного рода информацию позволяет получить методики квантово-химического моделирования. Ранее нами [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты взаимодействия молекул воды и пластификатора – полиметиленафталинсульфоната (ПНС) натрия с поверхностью алита. Было установлено, что добавка С-3 значительно прочнее связывается с поверхностью алита чем молекулы воды и способна вытеснять последние с поверхности: энергия связывания добавки с поверхностью алита составила 540 кДж/моль на одну функциональную группу, что существенно выше аналогичных величин для 2 молекул воды (190 кДж/моль для одной молекулы воды).

Для моделирования взаимодействия добавок с C-S-H нами был построен молекулярный фрагмент тоберморита из кристаллографических данных [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Фрагмент включал 335 атомов и по сравнению со стехиометрическим составом трехсиликата кальция содержал недостаток кальция. То есть граничные атомы кальция заменялись на атомы водорода - оборванные валентности замыкались атомами водорода или гидроксильными группами.

Расчеты выполнены с помощью программного комплекса MORAC 2012 с использованием полуэмпирического метода PM7 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Проводилась полная оптимизация геометрии

молекул добавок. Геометрия фрагмента тоберморита являлась фиксированной. Модель фрагмента тоберморита с водой приведена на рис.4.14, а сводой и добавками – на рис.4.15 и рис.4.16.

Вода в нашей модели адсорбируется не только в областях межслоя, но также и внутри слоя вокруг атомов кремнезема. В итоге примерно 60 молекул воды распределяются на 2 пластинах с 19 атомами кремния. Молекулы воды в межслое связаны между собой водородными связями (энергия связи 10-50 кДж/моль).

Добавки пластификаторы - нитронат на основе смолы ДЭГ-1 (добавка ПО-1) и суперпластификатор С-3 распределяются в межслое тоберморита; при этом ионогенными функциональными группами добавки образуют ионные связи с кальцием, а остальной частью молекулы – водородные связи с молекулами воды. В связи с большим размером молекулы добавка С-3 способна закрепляться одновременно на двух сторонах межслоя (рис.4.16). Поскольку

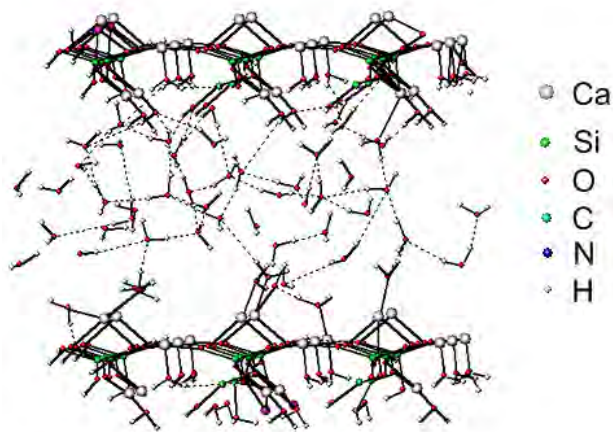


Рис.4.14 - Модель фрагмента 1.4 тоберморита со связанной водой

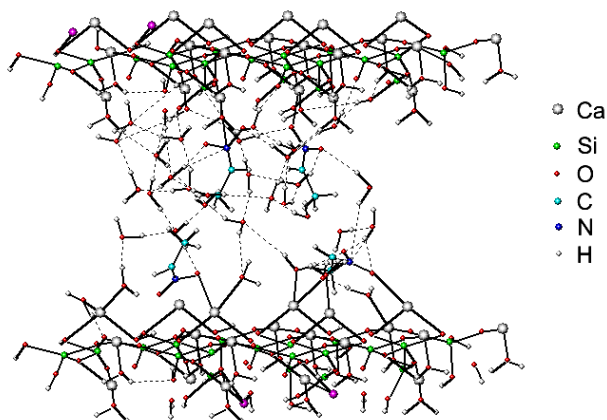


Рис.4.15 - Модель фрагмента 1.4 тоберморита со связанной водой и добавкой ПО-1

энергия взаимодействия функциональных групп добавок более чем в два раза превышает энергию взаимодействия воды с кальцием (для NO_2^- $\Delta H_f=474$ кДж/моль, для $SO_3^- = 415$ кДж/моль, а для воды $\Delta H_f=160-190$ кДж/моль) молекулы добавок выталкивают воду из межслоя тоберморита: для ПО-1 одна группа NO_2^- выталкивает четыре молекулы воды, а для С-3 – на одно мономерное звено вытесняется примерно 30 молекул воды. Поскольку, как было отмечено выше, вода в межслое обеспечивает упругие свойства гидратированного цемента, теперь становится понятен факт снижения модуля упругости и повышения ползучести бетона при введении добавок олигомеров. С увеличением размера молекулы пластификатора затрудняется её проникновение в межслой и, соответственно, снижается влияние на деформационные свойства бетона.

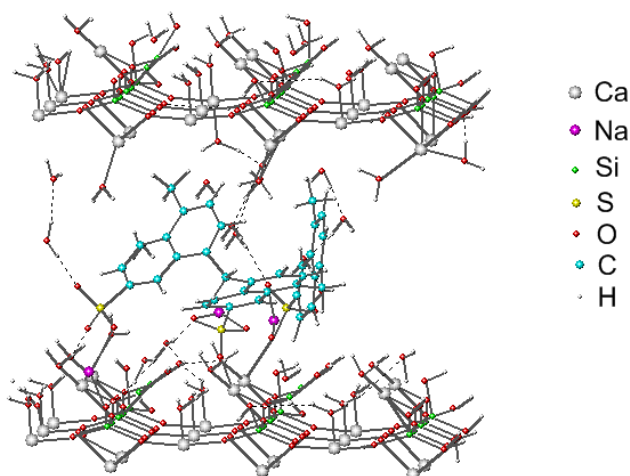


Рис.4.16 - Модель фрагмента 1.4 тоберморита со связанной водой и добавкой C-3

Для понимания упрочняющего действия добавок пластификаторов на структуру цементного камня в бетоне, кроме изучения механизма пластификации, важным является изучение механизма кристаллообразования и изменение фазового состава. В связи с этим становится актуальным вопрос о влиянии добавок на дисперсно-кристаллитную структуру цементного камня, о размерах частиц.

Реальный кристалл, как известно **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, состоит из скопления большого числа мелких кристаллов неправильной формы, которые называются зернами или кристаллитами. В свою очередь зерно не является монокристаллом, построенным из строго параллельных атомных слоев. В действительности оно состоит как бы из мозаики отдельных блоков, кристаллографические плоскости в которых повернуты друг относительно друга на небольшой угол – порядка нескольких минут. Такое строение зерна носит название мозаичной структуры, а составляющие её блоки называют блоками мозаики.

Размер малых частиц можно определять с помощью электронной микроскопии, седиментации, фотонной корреляционной спектроскопии, газовой адсорбции, магнитных измерений и другими методами **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**. Одним из наиболее

доступных и распространённых способов нахождения размеров кристаллитов и микронапряжений в поликристаллических плёнках является анализ уширения рентгеновских дифракционных пиков. Размер кристаллитов D может быть определён с использованием простой формулы Шеррера [Ошибка! Источник ссылки не найден.]:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (4.21)$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения; θ угол дифракции, β - полная ширина дифракционного отражения на полувысоте интенсивности пика с учетом поправки на инструментальную составляющую β .

Рентгенодифракционные исследования гидратированного C_3S выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7 (НПП «Буревестник, г. Санкт-Петербург) в излучении CuK_α (длина волны 0.154 нм) при условиях фокусировки по Брэггу-Брентано $0 - 2\theta$ (2θ -брэгговский угол)⁴. Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ соответственно. Для обработки экспериментальных результатов использовался программный пакет поддержки эксперимента PDWin (ТОО «Эталон ПТЦ»). Идентификация кристаллических фаз проводилась по картотеке JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

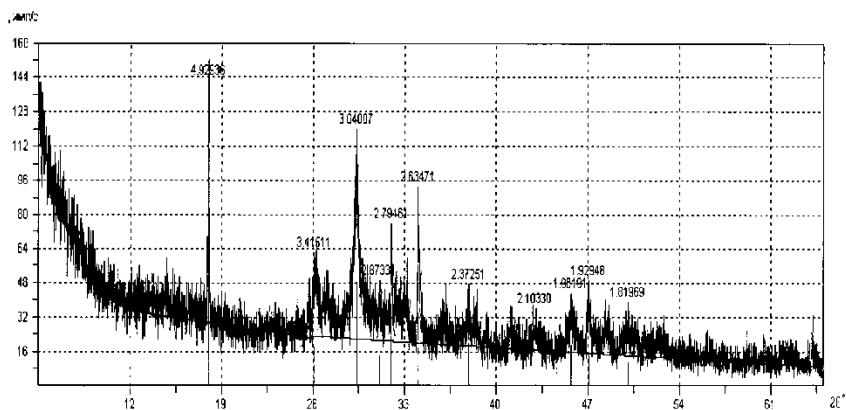
Трехкальциевый силикат затворяли водой при $V/C=1,0$ и водой с добавкой суперпластификатора С-3 в количестве 1 % от массы трехкальциевого силиката. Образцы твердели 28 суток в нормально-влажностных условиях, затем высушивали на воздухе при температуре 20-25 °С, размалывали в агатовой ступке и пробу просеивали через сито с сеткой №008.

Дифрактометрические характеристики проб гидросиликата кальция приведены в таблице 1, а дифрактограммы на рис.4.17.

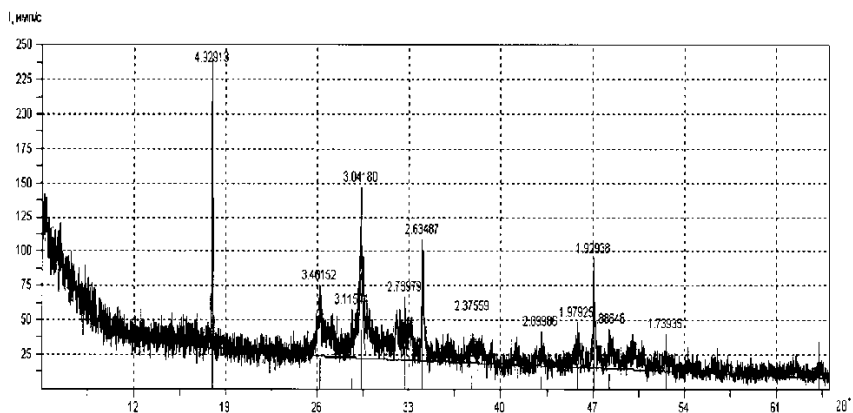
⁴ Дифрактограммы выполнены в НИЛ физической химии силикатов научно-исследовательского и проектно-производственного республиканского унитарного предприятия «Институт НИИСМ»

Таблица 4.5 – Дифрактометрические характеристики гидратированного C_3S

Количество до-бавки	Экспериментальные данные				
	Интенсивность максимума пика Альфа 1, I_{max}	Положение максимума пика Альфа 1, $2\theta_{max}$	Межплоскостное расстояние, d , нм	Полуширина, w	Размер кристаллитов, нм
Без до-бавки	22,9	26,17	0,340	0,449	20,16
	43,8	29,33	0,304	0,274	33,21
	18,8	31,99	0,279	0,140	-
	15,0	50,04	0,182	0,140	-
1% C_3S	18,8	26,07	0,341	0,580	15,63
	48,9	29,35	0,304	0,515	17,67
	38,1	32,00	0,279	0,140	-
	11,9	50,08	0,182	0,140	-



a)



б)

Рисунок 4.17 – Дифрактограммы гидратированного C_3S :
а – без добавки; б – с добавкой 1 % С-3

Как известно [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.], в процессе гидратации C_3S образуются гидросиликаты группы C-S-H (I) типа 1,4 нм тоберморита и C-S-H (II) типа женнита. Для C-S-H (I) характерными являются пики с $d=0,304$ нм; 0,28 нм; 0,182 нм, а для C-S-H (II) – $d=0,340$ нм; 0,283 нм; 0,183 нм и др. Расчет размеров кристаллитов производили по формуле

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \cdot \beta \cdot \cos \theta} \quad (4.22)$$

где: β - полуширина пика на рентгенограмме, в рад.

В образце с добавкой возрастает количество CSH (I) – линии с $d=0,304$ и 0,28 и уменьшается содержание CSH (II) линия с $d=0,340$. Одновременно с введением добавки С-3 происходит уменьшение блоков мозаики с 20-33 до 15-17 нм, что приводит к значительному повышению прочности твердеющей структуры. Чем меньше блоки мозаики, тем выше их химическая активность, и тем более когерентно они связаны с другими фазами структуры, и тем выше прочность. Когда блоки мозаики сильно разориентированы, то при при-

ложении внешней нагрузки происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упрочняет структуру.

Выводы к главе 4

1. Увеличение степени поликонденсации полиметиленафталин-сульфонатов (как и ЛСТ) приводит к взаимодействию заряженных групп, способствует развитию глобулярной структуры молекулы добавки пластификатора, увеличению гибкости цепей, что приводит к снижению пластифицирующей способности и замедлению набора прочности цементного бетона.

2. Квантово-химические расчеты показали, что добавка С-3 значительно прочнее связывается с поверхностью алита чем молекулы воды и способна вытеснять последние с поверхности.

3. Электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки, характеризуемая величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы с гидролизованной поверхностью цемента, обеспечивает пластифицирующий эффект как за счет выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя на зернах цемента, так и за счет электростатического взаимодействия свободных функциональных групп на сегментах добавки в диффузном слое

4. Предложен механизм пластификации, включающий хемосорбцию пластификатора на гидратированной поверхности трехкальциевого силиката кальция. При этом не все функциональные группы добавки связываются поверхностью. Часть активных групп и отдельные сегменты добавки ориентированы в диффузный слой и способствуют формированию его пространственной структуры. Боковые цепи и сегменты добавок за счет латеральных взаимодействий вносят свой вклад в общую энергию сил взаимодействия в цементно-водной композиции и соответственно в эффект пластификации цементных систем.

5. Предложен научно-методологический подход и критериальная оценка эффективности добавок пластификаторов на стадии их создания, что повышает эффективность эксперимента по конструиро-

ванию и синтезу новых целевых соединений, сокращает время и расходы на экспериментальные исследования.

6. В процессе гидратации алита и образования геля C-S-H добавки пластификаторы закрепляются и в межслое геля, выталкивают оттуда воду, что влияет на деформационные свойства бетона.

7. Введение в цементные материалы атомных примесей в виде химических добавок способствует образованию дефектов в кристаллических решетках гидросиликатов кальция и легированию структуры, что приводит к затруднению движения дислокаций и повышению прочности композита.

Глава 5

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

5.1 Комплексные добавки – полифункциональные модификаторы смесей и бетонов

Согласно [Ошибка! Источник ссылки не найден.] добавки однокомпонентные - это химические вещества, полученные в результате химического синтеза или переработки природных веществ и не содержащие дополнительно других веществ, являющихся добавками для бетонов; добавки комплексные – химические вещества, обладающие полифункциональным действием и содержащие в своём составе две и более однокомпонентные добавки.

Применение комплексных химических добавок обусловлено стремлением максимально использовать положительные и устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок, главным образом добавок пластификаторов и ускорителей твердения. Правильно сочетая типы и количественные соотношения добавок можно направленно регулировать структуру и, соответственно, физико-механические свойства цементного камня и бетона. Основными преимуществами комплексных добавок перед индивидуальными являются:

- полифункциональность действия, т.е. способность одновременно вызывать несколько эффектов (например, повышать подвижность смесей, ускорять твердение и ингибировать стальную арматуру);
- способность усилить какой-либо эффект по принципу аддитивности (например, воздухововлечение, снижение водосодержания смеси и т.д.);
- возможность нейтрализации нежелательных последствий отдельных добавок, входящих в композицию (например, нейтрализация тормозящего действия ПАВ на гидратацию цемента одновременным введением добавки ускорителя твердения и т.д.);

- способность выравнивать общий эффект воздействия добавок на цементы различного химико-минералогического состава;
- предупреждать или сокращать влияние деструктивных процессов и ускорять твердение бетона при тепловой обработке изделий.

Анализ данных зарубежных и отечественных исследователей показывает, что почти все продукты, выпускаемые под торговым названием суперпластификаторы, представляют собой комплексные модификаторы на основе высокоэффективных синтетических или природных поверхностно-активных веществ. В Пособии **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** регламентировано применение около 50 комплексных модификаторов.

В работе **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** все комплексные модификаторы разделены на три большие группы: смеси электролитов (I группа), смеси поверхностно-активных веществ (II группа) и смеси электролитов и ПАВ (III группа). В основу создания модификаторов полифункционального действия серии «ЦЛК» автором **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** положен принцип стабилизации дисперсных систем с помощью электролитов. При этом основным условием создания комплексных модификаторов является аддитивность действия отдельных компонентов в области оптимальных значений, т.е. полное исключение химического взаимодействия между компонентами.

Разработка новых эффективных комплексных добавок (КД) является одной из основных проблем химизации технологии бетона, не утрачивающей своей актуальности по мере её решения. Даже при широком ассортименте КД, в основном отвечающих современным требованиям, существует необходимость разработки новых добавок. Это обусловлено постоянным повышением требований к свойствам и изменениями условий применения КД, условий ведения и совершенствованием технологии бетонных работ, развитием энергосберегающих технологий, появлением новых видов оборудования и способов бетонирования, изменением сырьевой базы для производства КД, появлением новых эффективных однокомпонентных добавок и т.д.

5.2 Научно-методические основы разработки комплексных добавок на основе пластификаторов

На основе анализа большого экспериментального материала, попробуем изложить научно-методические основы целенаправленного конструирования новых КД, отражающие этапы (принципы) создания новых КД, общие и конкретные (для каждой химической группы) направления совершенствования свойств, способы улучшения влияния на свойства бетонных смесей и бетонов.

Состав комплексных добавок назначают таким образом, чтобы их компоненты усиливали эффекты, обеспечиваемые каждой составляющей комплексной добавки в отдельности. При этом, периодически возникает проблема совместимости их компонентов. В некоторых случаях отдельные компоненты вводят отдельно в несколько стадий. Комплексные добавки в виде готового товарного продукта, не изменяющего своих свойств при транспортировании и хранении, позволяют разрешить эту проблему.

Разработка КД – сложный многогранный процесс, в котором условно можно выделить несколько этапов.

На *первом этапе* выполняется анализ механизмов как индивидуального влияния компонентов добавок, так и всего комплекса в целом на процессы гидратации и твердения цементных композиций. Выясняют, какие недостатки присущи применяемым однокомпонентным добавкам, каких необходимых добавок недостаточно, какие – отсутствуют. В результате определяют, КД какого назначения и с какими свойствами целесообразно разрабатывать. После определения требований к конкретным КД приступают к изучению свойств и сырьевой базы известных химических веществ, обладающих пластифицирующим действием, с целью определения наиболее подходящего химического продукта для решения поставленной задачи.

Цемент является чрезвычайно сложной гидратационной системой, на процессы гидратации и твердения в которой оказывают влияние химические добавки, вводимые даже в

незначительных количествах. Известно, что добавки органического происхождения в большинстве своём не изменяют состава продуктов гидратации цементных минералов и влияют в основном на скорость кристаллизационных и конденсационных процессов и структуру гидратов, в то время как неорганические модификаторы могут изменить фазовый состав продуктов гидратации цементного камня. Минеральные добавки в зависимости от их состава и химической активности изменяют скорость гидролиза и гидратации вяжущего, связывая образующуюся известь в гидратные фазы, повышающие прочность твердеющей цементной композиции.

Задача разработки высокоэффективных комплексных модификаторов заключается в рациональном использовании особенностей влияния отдельных компонентов добавок на гидратацию цементных систем с целью достижения высокоэффективных многофункциональных эффектов и решается либо путём использования уже известных однокомпонентных добавок или путём целенаправленного синтеза новых химических соединений. В обоих случаях учитываются возможности сырьевой базы и перспективы создания добавок в Республике Беларусь и за рубежом.

Вторым этапом создания КД является разработка рецептуры. При этом встаёт вопрос о направлениях, путях и способах совершенствования действующего вещества однокомпонентной добавки. Работа начинается с углублённого изучения структуры вещества, определяющих функциональных групп и влияния выбранной однокомпонентной добавки на уровни структуры цементного камня и бетона [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Для этого используются уже имеющиеся данные научной литературы о влиянии добавок на уровни структуры цементного камня и бетона и способах совершенствования добавок и с учётом этого проводится подбор возможных полезных добавок. Правильность идеи проверяется экспериментально, изучается совместимость компонентов, определяется влияние выбранных добавок на свойства цементных композиций. Одновременно определяют оптимальное соотношение компонентов и составляют окончательную рецептуру.

Для **надмолекулярного уровня** структуры характерно межзатомное взаимодействие с гидратированными частицами цемента с образованием донорно-акцепторных молекулярных комплексов на стадии зародышеобразования. Образование комплексов включения за счёт донорно-акцепторных связей на цементных зёрнах и продуктах его гидратации создаёт стерические затруднения при кристаллизации фаз и способствует повышению их неоднородности.

Введение добавок ускорителей в комплексе с подобными пластификаторами является малоэффективным. Основным способом ускорения процессов гидратации в этом случае является введение веществ, разрушающих образовавшиеся комплексы после проявления пластифицирующего эффекта и формования изделия путём образования новых более устойчивых комплексов. Примеры и эффективность подобных комплексных модификаторов будут рассмотрены нами ниже [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Межмолекулярное взаимодействие характерно для **уровня субмикроскопической структуры**. Добавки органических ПАВ включают дифильные молекулы и способны сорбироваться на частицах вяжущих и продуктах гидратации. При этом гидрофильная часть, как правило, способствует пластификации цементного геля, а гидрофобная – вовлечению воздуха. В зависимости от структуры молекулы, местоположения функциональных групп добавки образуют комплексы с продуктами гидратации цемента за счёт ионных и водородных связей.

Благодаря электростатическому отталкиванию между одноименно заряженными группами макромолекула химдобавки стремится развернуться и приобрести более асимметричную форму по сравнению с формой статистического клубка, характерной для незаряженных цепей. Введение в раствор низкомолекулярных электролитов приводит к экранированию зарядов полииона, уменьшению электростатического отталкивания между ними, а следовательно, и к уменьшению степени разворачивания полииона.

На этом уровне повышения пластифицирующих и водоредуцирующих свойств добавок достигают введением их в комплексе с минеральными добавками. Комплексные

органоминеральные добавки обладают синергетическим действием в цементных системах. Сегодня общеизвестно использование в комплексных добавках в качестве микронаполнителя микрокремнезёма, высокодисперсных зол, гидроксида алюминия, отходов литейной промышленности, отсеков камнедробления, молотых отходов от срезки «горбуши» в производстве газобетона и боя силикатного кирпича [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. По химической активности минеральные добавки могут быть инертными (отходы камнедробления), активными (микрокремнезём и золы), способствующими расширению. Основной целью введения первых двух видов микронаполнителей в составе модифицированных бетонов является повышение реологической активности пластификаторов и суперпластификаторов и повышение плотности и прочности бетона вследствие снижения водосодержания смесей. При использовании рядовых портландцементов и комплексных модификаторов достигается повышение суточной прочности бетона на 7-20 %, марочной – на 20 – 70 %. Активные микронаполнители и расширяющие добавки уплотняют структуру цементного геля и камня и, в особенности, на границе с заполнителем.

Влияние добавок на **микроскопическом уровне** сказывается на последовательности кристаллизации, форме и количестве образующихся кристаллогидратов цементного камня. Основным принципом разработки комплексных добавок является совмещение продуктов, изменяющих кинетику химических реакций и порядок кристаллизации компонентов цементного камня. Широкое распространение получили комплексы на основе технических лигносульфонатов (СДБ, ЛСТ) или СП с хлоридом кальция, сульфатом натрия, нитритом и нитратом натрия или кальция, ГКЖ-10 с нитратом кальция и др.[**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. При таком сочетании добавок электролиты устраняют замедление твердения, вызванное ПАВ, и формируют более плотную структуру цементного камня вследствие образования кристаллизационного каркаса, преимущественно из двойных солей-гидратов и их

последующего обрастания высокодисперсными гидросиликатами кальция. В свою очередь, ПАВ, снижая водоцементное отношение в бетонной смеси, благоприятно влияют на формирование кристаллизационного каркаса в присутствии электролитов. Такое сочетание добавок позволяет формировать структуру смешанного типа с условно замкнутыми порами в более плотном и менее проницаемом цементном камне, что в конечном итоге приводит к снижению расхода цемента на 10-12 %, либо к сокращению продолжительности тепловой обработки на 15-20 % [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Комплексные добавки этой группы повышают морозостойкость бетона и его водонепроницаемость в результате формирования более плотной структуры с пониженным содержанием капиллярных пор. Среди комплексных добавок этого направления наибольшее распространение получила комплексная добавка 0,2 % ЛСТ+ 0,5 % СН. Применение этой добавки позволяет снизить расход цемента на 7-15 % или сократить время тепловой обработки на 3 ч.

Комплексные добавки пластификатор + ингибитор, например, ЛСТ + ННК, ЛСТ + NaNO_2 , применяются для защиты арматуры от коррозии в бетонах с пониженными защитными свойствами по отношению к стали, а также при введении значительного количества активных наполнителей. Совместное введение этих групп добавок позволяет снизить проницаемость защитного слоя и обеспечить надёжную защиту арматуры в бетоне от воздействия агрессивных веществ.

Вместе с тем, проектируя комплексные добавки этой группы необходимо учитывать, что некоторые компоненты могут обладать несовместимостью, например, электролиты в ряде случаев снижают эффективность воздухововлекающих добавок и т.д. Чтобы уменьшить отрицательное влияние несовместимости отдельных компонентов комплексной добавки, применяют их раздельное введение в бетонную смесь, что усложняет технологию и приводит к дополнительным затратам.

На **макроуровне** влияние добавок проявляется в улучшении адгезии цементного камня с заполнителем, повышении долговечности, водонепроницаемости камня и бетона (за счёт снижения В/Ц или воздухововлечения), увеличении связности

смесей и т.д. При разработке комплексных добавок используется принцип аддитивности действия компонентов в составе комплексной добавки. К этой группе относят комплексы из добавок пластифицирующего типа в сочетании с регуляторами структуры, главным образом воздухововлекающего или микрогазообразующего действия. Широкое производственное применение получили комплексы на основе лигносульфонатов (СДБ, ЛСТ) в сочетании с СНВ или ГКЖ-94. С помощью лигносульфонатов снижается потребность бетонной смеси, а с помощью СНВ или ГКЖ-94 достигается поризация бетона с дополнительной гидрофобизацией поверхности пор и капилляров. При этом добавки СНВ и ГКЖ-94 образуют систему замкнутых пор, резко уменьшая количество сообщающихся капилляров. Комплексные добавки такого типа существенно повышают морозостойкость бетона, его водонепроницаемость и стойкость в агрессивных средах. Ещё больший технико-экономический эффект достигается при использовании в составе комплексов суперпластификаторов, например С-3 + СНВ. Эта группа включает и комплексные добавки в сочетании с ускорителями твердения, например, ЛСТ +ГКЖ-94 + СН, ЛСТ + ГКЖ-94 + НН и др. Использование таких комплексов повышает темп твердения и коррозионную стойкость железобетонных конструкций [**Ошибка!** **Источник ссылки не найден.**].

По этому принципу разработаны модификаторы из смеси нескольких пластифицирующих добавок, например С-3+ЛСТ. Введение в суперпластификаторы дополнительных компонентов позволяет регулировать сроки схватывания и темп твердения бетона, увеличить сроки сохранения подвижности бетонной смеси, уменьшить водоотделение и расслоение смеси, регулировать воздуходержание смеси, пористую структуру бетона и тем самым обеспечивать заданную морозостойкость бетона, уменьшить расход синтетического продукта и снизить стоимость добавки без ухудшения ее свойств.

К комплексным добавкам относят и гиперпластификаторы, так они включают собственно продукт на основе поликарбоксилатного эфира, вызывающий пластификацию цементной композиции и пеногаситель – добавку, снижающую воздухововлечение в

бетонной смеси. Снижение воздухоовлечения в процессе пластификации смеси, как известно [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], всегда способствует повышению прочности бетона.

Третий этап – это детальное изучение свойств бетонных смесей и физико-механических свойств бетонов с предлагаемой КД. Определение эффективности добавок производят по [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Заключительной частью этого этапа является оценка эффективности добавок непосредственно на производстве при соблюдении следующих требований:

- точность дозирования всех составляющих по СТБ 1035;
- при необходимости осуществляют корректировку составов бетонов с добавкой, в том числе её оптимальной дозировки;
- эффективность добавки оценивают по исследуемым показателям качества бетонных смесей и (или) бетонов.

Рабочий состав бетона с добавкой, её оптимальную дозировку следует уточнять при изменении на предприятии качества материалов, партии добавки, технологического процесса изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Если новая КД содержит известные ранее добавки, апробированные в близких по составу КД аналогичного назначения, этап практических испытаний обоснованно может быть опущен.

Четвертый этап – составление документа о качестве (разработка ТУ или СТБ, получение технического свидетельства по [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]).

Опыт производителей показал, что импортные добавки в ряде случаев плохо сочетаются с отечественными цементами или, например, с воздухоовлекающими добавками производства стран СНГ [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. То есть, выбрав одну добавку иностранной фирмы, производители, как правило, вынуждены использовать и другие добавки того же производителя. А это экономически не выгодно, так как на рынке имеются более дешёвые аналоги производства стран СНГ.

Реализация разработанных принципов создания комплексных химических добавок для цементных бетонов позволит внедрить в практику ведения бетонных работ многие отечественные продукты, отвечающие основным современным требованиям и обеспечить им

высокую целевую эффективность, безопасность, улучшенные технологические и другие свойства.

5.3 Влияние химических добавок на структуру воды

Вода как химическая субстанция, уникальна по своему строению и по своим свойствам. Прежде всего, привычная химическая формула воды H_2O соответствует лишь парообразному её состоянию. Необычные свойства воды объясняются способностью её молекул образовывать межмолекулярные ассоциаты за счёт ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса) и за счёт водородных связей. Благодаря этим воздействиям молекулы воды способны образовывать как случайные ассоциаты, т.е. не имеющие упорядоченной структуры, так и кластеры – ассоциаты, имеющие определённую структуру. Каждый отдельный кластер живёт очень непродолжительное время, однако именно поведение кластеров влияет на структуру воды [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]. По данным [Ошибка! Источник ссылки не найден.] в обычной воде соотношение отдельных молекул и случайных ассоциатов составляет 60 % (деструктурированная вода) и 40 % кластеры (структурированная вода).

Как известно уже более полувека, молекула воды — полярна. Положительные и отрицательные заряды в ней слегка смещены друг относительно друга, и в результате она обладает довольно большим дипольным моментом и создаёт вокруг себя электрическое поле. Если взять очень много молекул (например, стакан воды), то дипольные моменты отдельных молекул скомпенсируются, и суммарное электрическое поле исчезнет, в чём нас убеждает и повседневный опыт. Обладают ли сами кластеры дипольными моментами? Эксперименты [Ошибка! Источник ссылки не найден.] доказали, что кластеры, содержащие от 3 до 18 молекул воды, также обладают большим дипольным моментом.

Наличие в свободной воде примесей каких-либо растворённых ионов или молекул существенно искажает её структуру. Ещё в большей степени структура искажается вблизи твёрдой поверхности минералов при образовании связанной воды [Ошибка!

Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Вода в адсорбционном слое по данным различных авторов [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.].** характеризуется более высокой плотностью, удельной теплоемкостью и меньшей растворяющей способностью. По данным [**Ошибка! Источник ссылки не найден.].** толщина слоя адсорбированной воды составляет 0,15 мкм, а расход воды для адсорбционного слоя соответствует водоцементному отношению, равному 0,2 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.].** или количество его можно определить по формуле [**Ошибка! Источник ссылки не найден.].**

$$\tilde{A}_{\tilde{a}\tilde{a}} = 0,876 * \tilde{E}_{\tilde{a}} * \tilde{O} \quad (5.1)$$

где $K_{не}$ – нормальная густота цемента, доли единицы;
 \tilde{C} – расход цемента, кг/м³.

При растворении солей в воде образуются гидратированные ионы. Образование гидратированных ионов приводит к стабилизации ионов в водных растворах. В процессе гидратации ионов участвует множество молекул воды, которые, благодаря электростатическим силам, окружают ионы со всех сторон гидратной «шубой», при этом лишь несколько молекул воды образуют первый, наиболее прочно связанный с центральным ионом слой. Важные идеи о влиянии ионов на подвижность окружающих молекул воды были высказаны О.Я. Самойловым [**Ошибка! Источник ссылки не найден.].** Если молекула воды “задерживается” в непосредственной близости иона меньше времени, чем в объёме раствора, то это можно представить как наличие какой-то отталкивающей силы, поэтому говорят, что такие ионы гидратированы *отрицательно*, то есть взаимодействие их с молекулами воды слабее, чем молекул воды друг с другом. Понятно, что для того, чтобы иметь отрицательную гидратацию, ионы должны обладать малым зарядом и большим ионным радиусом, так, как это обстоит у ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- . Среди двух- и трехзарядных катионов металлов отрицательно гидратированных мало (только некоторые ионы редкоземельных металлов – из-за

большого радиуса и большого числа молекул воды в первой координационной сфере), так как почти все они очень сильно взаимодействуют с молекулами воды.

Таким образом, отрицательная гидратация ионов повышает подвижность молекул воды, а учитывая вышеприведённую структуру воды – способствует увеличению мономерной воды, уменьшает содержание структурированной воды. Аналогично на воду действует и температура: с повышением температуры растёт число свободных (не связанных водородными связями) молекул воды.

Ассоциаты воды являются надмолекулярным компонентом жидкости, формирующимся при гидрофобном взаимодействии её кластеров в полях поверхностных сил, действующих на границе раздела фаз, с электростатическими силами, а также лапласовым давлением поверхностной пленки ассоциата [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. При этом кластеры положительной полярности являются катион-активными (адсорбируют фрагменты молекул – доноров электронов), отрицательной полярности – анионактивными (адсорбируют фрагменты молекул – акцепторов электронов). Равновесный химический состав и электростатический потенциал ассоциатов определяются из условий равенства сил вандер-ваальсового притяжения адсорбированных фрагментов молекул и их кулоновского отталкивания с учётом дальнедействующего взаимодействия с атомными поверхностными структурами ассоциата [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], их молекулярным и ионным притяжением.

В затвердевшем бетоне вода находится как в свободном, так и в связанном состоянии. Свободная вода – это та, с которой все мы обычно привыкли иметь дело: она свободно может перемещаться в породах по крупным порам, трещинам путём фильтрации под действием силы тяжести или напора, заполняет поровое пространство бетона и обладает обычными для воды физическими свойствами. В отличие от неё связанная вода находится внутри кристаллических решёток и в межпакетном пространстве, удерживается в наиболее мелких порах и трещинах бетона и испытывает со стороны поверхности твёрдой фазы минералов "связывающее" влияние разной природы и интенсивности,

изменяющее её структуру и придающее ей аномальные свойства, то есть не такие, как у обычной, свободной воды. Под действием поверхностных сил разной природы она относительно прочно удерживается на поверхности минералов, не подчиняется силам гравитации и её передвижение в твёрдом теле может происходить лишь под влиянием сил иной природы.

Введение химических добавок в бетонную смесь способствует разрушению водных кластеров, уменьшает их размеры и снижает гидрофобность. Это обусловлено тем, что энергия взаимодействия функциональных групп химических добавок с молекулами воды больше, чем энергия взаимодействия молекул воды между собой. Молекулы химических добавок нарушают сетку водородных связей в воде, разрушают частично водные кластеры и изменяют их дипольные моменты, создают новые водородные связи. Так как минералы цемента и заполнители для бетона обладают гидрофильными свойствами, это улучшает смачивание их поверхности, создаёт избыток воды и способствует повышению пластичности цементной композиции.

5.4 Исследование комплексных химических продуктов для беспропарочной технологии бетона

5.4.1 Исследование комплексных добавок на основе пластификаторов, взаимодействующих с продуктами гидратации цемента на надмолекулярном уровне

Как было показано в подразделе 2.4, анион-радикалы семихинонов являются эффективными пластификаторами бетонной смеси. Вместе с тем, продукты с функциональными группами, способными образовывать нерастворимые соединения с ионами Ca^{2+} в меньшей степени способны к десорбции с гидролизованых частиц цемента и в значительной степени замедляют его гидролиз и твердение. Вероятнее всего подобное влияние семихинонов обусловлено их способностью образовывать комплексы с продуктами гидратации цемента с одновременным переносом заряда. Применение солей-ускорителей твердения типа сульфата натрия, хлорида кальция является в этом случае малоэффективным.

Соли способны изменять кинетику кристаллизации и состав новообразований цементного камня, но при условии «свободного» доступа к его минералам.

Для интенсификации твердения цемента с добавками анион-радикалов семихинонов, более рационально включать в состав комплексной добавки вещества, способные десорбировать анион-радикалы с гидролизованых частиц цемента. В качестве такого продукта мы использовали водный раствор силиката натрия - жидкое стекло натриевое с модулем 3.1. Добавку пластификатор приготавливали на основе гидрохинона (хингидрона), который сильно пластифицирует и одновременно замедляет твердение цемента [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Полиоксиароматическое соединение растворяли при перемешивании и охлаждении в водном растворе гидроксида щелочного металла, а затем растворяли в 2/3 воды затворения и вводили в бетонную смесь при перемешивании. Добавку жидкого стекла смешивали с оставшейся водой затворения и затем вводили в бетонную смесь. В опытах применяли портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы» М500, кварцевый песок Заславльского карьера $M_k=2,4$ и щебень гранитный фракции 5-20 мм РУПП «Гранит». Результаты испытаний приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 —Результаты испытаний комплексных добавок на основе гидрохинона

Вид и количество добавки, % от массы цемента		$f_{c,cube}$, МПа			
анион-радикал вещества	силикат натрия	после пропаривания	нормального твердения в возрасте, сутки		
			1	3	28
Без добавки		41,2	7,8	40.5	52.0
Гидрохинон - 0,2	-	18,5	0	60.5	73.5
Хингидрон – 0,25	-	27,0	0	55.0	68.0
Гидрохинон -	0,8	40,8	7,0	63.5	69.5

0,2					
Хингидрон - 0,25	0,8	43,0	8,0	56.5	69.0

Примечания :

1. Режим ТВО: 4 ч- предварительная выдержка; 3ч – подъем температуры до 80°С; 6ч – изотермическая выдержка; 2ч – охлаждение

2. Состав бетона: Ц=450 кг; П=690 кг; Щ=1040 кг; В=170-190 л

На первой стадии взаимодействия с цементным гелем полученный продукт хорошо пластифицирует бетонную смесь, что позволяет снизить водоцементное отношение бетонной смеси. Дополнительно вводимый силикат щелочного металла взаимодействует с катионами кальция в бетонной смеси с образованием труднорастворимого гидросиликата кальция. Последний адсорбирует из жидкой фазы полимерную добавку, уменьшая тем самым степень экранирования ею цементных частиц, что способствует их гидратации. В возрасте 1 суток прочность бетона с комплексной добавкой уже на уровне бетона без добавок, а в возрасте 3 суток – на одну – полторы марки выше. В свою очередь наличие в межзерновом пространстве цементного камня труднорастворимого стабилизированного геля гидросиликата кальция повышает непроницаемость и коррозионную стойкость бетона.

Введение силиката натрия эффективно ускоряет твердение модифицированного бетона и с добавкой сульфированной фенолоформальдегидной смолы (табл. 5.2).

Таблица 5.2 —Результаты испытаний комплексной добавки на основе сульфированной фенолоформальдегидной смолы

Свойства бетонной смеси и бетона	Вид и количество добавки, % от массы цемента		
	Без добавки	0.3 М-1	0.3 М-1 + 1 силиката натрия
Подвижность бетонной смеси, ОК, см	2.5	11	12
Прочность бетона, $f_{c,cube}$	-	-	-

МПа:			
после пропаривания	31.5	29.0	34.0
нормального твердения, в	-	-	-
возрасте 3 сут	27.5	21.5	33.2
28 сут	44.2	43.0	44.8

Примечания:

1. Состав бетона: Ц=400 кг; П=700 кг; Щ=1140 кг; В= 180 л
2. М-1 – продукт сульфирования фенолоформальдегидной смолы
[Ошибка! Источник ссылки не найден.]

Таким образом, опытами ещё раз подтверждён адсорбционный механизм действия добавок-пластификаторов. При этом последовательное введение в бетонную смесь более активных в адсорбционном плане веществ, позволяет влиять на темп твердения цементного геля и камня.

5.4.2 Влияние солей с различным типом гидратации

Как было показано ранее, отрицательная гидратация ионов повышает подвижность молекул воды, способствует увеличению мономерной воды, уменьшает содержание структурированной воды. Она возникает при наличии в растворе ионов большого размера с малыми зарядами, например ионы Cs^+ , K^+ , Br^- , J^- . Аналогично на воду действует и температура, а именно: с повышением температуры растёт число свободных (не связанных водородными связями) молекул воды. При этом, как известно, растёт реакционная способность воды.

С учётом изложенного, на данном этапе предполагалось использовать в составе комплексных добавок соли, содержащие ионы с отрицательной гидратацией. В первую очередь, исследовали влияние различных солей-электролитов на относительную вязкость воды. Относительную вязкость определяли с помощью вискозиметра Оствальда при 20°C как отношение времени истечения раствора ко времени истечения чистой воды. Полученные результаты приведены на рис.5.1.

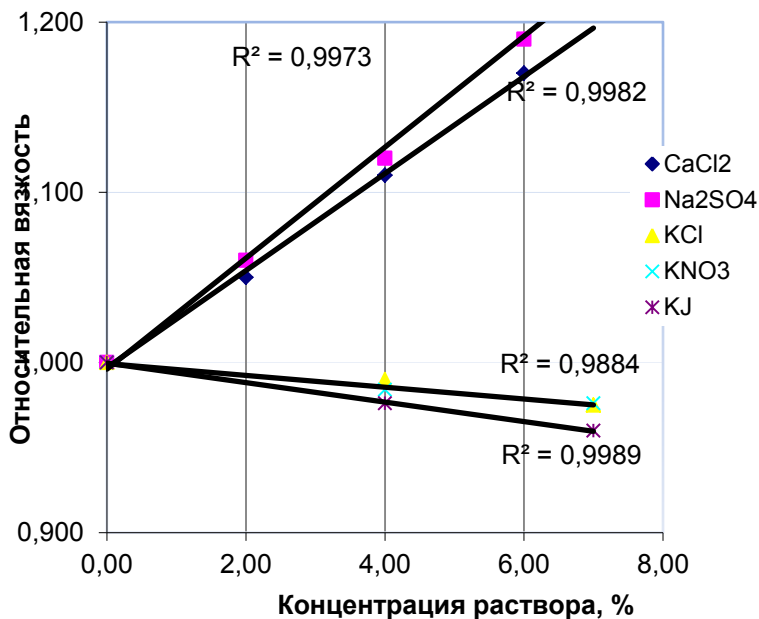


Рисунок 5.1 – Влияние солей-электролитов на текучесть воды

Как видно из полученных данных, введение солей KCl, KNO₃, KJ уменьшает относительную вязкость воды с ростом концентрации раствора, в то время как CaCl₂ и Na₂SO₄ и др. сильно повышают относительную вязкость воды, следовательно, повышают степень её структурирования и снижают текучесть. Одновременно добавки повышают подвижность бетонной смеси как введённые индивидуально, так и в комплексе с ПО-1 (табл.5.3)

Таблица 5.3 — Влияние солей на подвижность бетонной смеси

Вид и количество добавки, % от массы цемента	Подвижность смеси, ОК, см	$f_{c,cube}$ в 28 суток, МПа
Без добавок	1,5	48,0
0,15 ПО-1	9	47,5
0,15 ПО-1 + 0,7 KNO ₃	11	42,7
0,15 ПО-1 + 1 KJ	12	45,5
1,5 KJ	3,5	42,5

Примечания:

1. Состав бетона, кг/м³: цемента – 350 кг, песка – 730 кг, щебня – 1120 кг, воды – 194 л
2. Добавка ПО-1 – продукт обработки смолы ДЭГ-1

В дальнейшем эти и другие соли-электролиты были испытаны в составе комплексных добавок для получения быстротвердеющих бетонов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.** , **Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

5.4.3 Исследование комплексных добавок для беспророчной технологии бетона

При введении добавок пластификаторов на ранней стадии действуют два разнонаправленных процесса: ускорение набора прочности за счёт водоредуцирующего эффекта и замедление набора прочности за счёт блокирующего действия органических молекул. Уменьшить последнее можно путём применения комплексных добавок, сочетающих в своём составе пластификаторы и ускорители твердения. При этом из пластификаторов следует выбрать добавки, оказывающие минимальное блокирующее действие на твердение цемента, а из ускорителей твердения – добавки с максимальной эффективностью на ранних стадиях гидратации. Предполагалось получить марочную прочность бетона через 24 – 72 ч естественного твердения.

Составы бетона для исследований применительно к плитам пустотного настила из бетона классов $\tilde{N}^{20}/_{25}$ и $\tilde{N}^{25}/_{30}$ приведены в таблице 5.4, а полученные результаты – в таблице 5.5.

Снижение В/Ц бетона или введение добавок-пластификаторов на бетонной смеси равной удобоукладываемости способствует ускорению твердения и повышению прочности в естественных условиях твердения. При этом введение в бетонную смесь комплексной добавки – продукта обработки смолы ДЭГ-1 и солей-электролитов позволяет получать 80-100 % марочной прочности через 24 ч естественного твердения (составы 1-4 для плит

пустотного настила из бетона класса $\bar{N}^{20}/_{25}$ и составы 5-9 – для плит из бетона класса $\bar{N}^{25}/_{30}$.

Таблица 5.4 — Составы бетона для беспропарочной технологии

№ состава	Добавка, % от массы цемента	Расход материалов на 1 м ³ бетона, кг				В/Ц	ОК, см Ж,с
		цемент	песок	щебень	вода		
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	0,2 ПО-1+2 Na ₂ SO ₄	360	820	1000	124	0,34	30с
2.	0,2 ДЭГ-1 + 2 CaCl ₂	360	820	1000	124	0,34	25с
3.	0,2 ПО-1+1 KCl + 1CaCl ₂	360	820	1000	124	0,34	25с
4.	Без добавок	360	820	1000	150	0,42	25с
5.	0,2 ПО-1+ 2Ca(NO ₃) ₂	410	720	1130	124	0,30	30с
6.	0,2 ПО-1+ 2Ca(NO ₃) ₂	410	720	1130	130	0,32	15с
7.	0,2 ПО-1+1 Na ₂ SO ₄	410	720	1130	130	0,32	15с

Продолжение табл.5.4

8.	0,2ПО-1 +1Ca(NO ₃) ₂ +1CaCl ₂	410	720	1130	130	0,32	15с
9.	0,2 ПО-1+1 KCl+ 1CaCl ₂	410	720	1130	124	0,30	30с
10.	0,6С-3+1 Na ₂ SO ₄	410	720	1130	128	0,31	30с
11.	0,3С-3 +0,1Гх-н+1 Na ₂ SO ₄	410	720	1130	124	0,31	30с
12.	0,4С-3+0,2Р-	410	720	1130	126	0,31	30с

	н+1 Na₂SO₄						
13.	Без добавок	310	745	1220	153	0,49	0,5
14.	0,2 ПО-1 + 2 Na₂SO₄	310	745	1220	115	0,37	15с
15.	Без добавок	410	720	1130	147	0,36	15с
16.	Без добавок	410	720	1070	208	0,51	3см
17.	0,2 ПО-1 + 1KCl + 1CaCl₂	410	720	1070	180	0,44	3,5см
18.	0,2 ПО-1 + 2 Na₂SO₄	410	720	1130	130	0,32	15с
19.	0,2 ПО-1 + 1,5 Na₂SO₄	410	720	1130	130	0,32	15с
20.	0,2 ПО-1 + 0,75 Na₂SO₄	410	720	1130	130	0,32	15с
21.	0,75 НМ + 1,5 Na₂SO₄	410	720	1130	130	0,32	15с
22.	0,2 ПО-1 + 2 Na₂SO₄	410	720	1130	130	0,32	15с
23.	0,2 ПО-1 + 1 Na₂SO₄	410	720	1130	130	0,32	15с
24.	0,2ПО-1+ 1 CaCl₂+ 1Ca(NO₃)₂	410	720	1130	130	0,32	15с

Продолжение табл.5.4

1	2	3	4	5	6	7	8
25.	0,2 ПО-1 + 1 CaCl₂	410	720	1130	130	0,32	15с
26.	0,2 ПО-1+ 1,5 ННХК	500	745	1120	135	0,27	25с
27.	0,75 НМ + 1 KCl + 1 CaCl₂	550	720	1075	150	0,27	15с
28.	0,2 ЭХГ + 2Ca(NO₃)₂	550	720	1075	177	0,32	25с
29.	0,2 ПО-1 + 1 KCl + 1CaCl₂	550	720	1075	150	0,27	15с

30.	Без добавок	620	555	1150	218	0,35	0,5
31.	0,2 ПО-1+ 2Ca(NO ₃) ₂	620	555	1150	162	0,26	0,5
32.	0,2 ПО-1+ 2Ca(NO ₃) ₂	620	555	1150	151	0,24	25с

Примечание – Гх-н – продукт обработки гидрохинона, Р-н – продукт обработки резорцина, подраздел 2.5

Введение комплексной добавки заметно ускоряет набор прочности бетона даже на пластичных смесях (составы 16 и 17, ОК= 3-3,5 см), однако эффект возрастает со снижением В/Ц отношения и повышением жесткости смеси. На пластичных смесях комплексная добавка позволяет в два раза сократить тепловую обработку за счёт исключения из режима изотермического прогрева.

Следует отметить, что эффект от добавки С-3 в сочетании с ускорителем твердения – Na₂SO₄ в суточном возрасте ($f_{c,cube} = 39,0$ МПа) не превышает эффект от комплексной добавки на основе смолы ДЭГ-1 ($f_{c,cube} = 33,5 - 47,5$ МПа), хотя расход суперпластификатора в 3 раза выше. Продукт обработки смолы ДЭГ-1 эффективнее и нитроната метана (составы 27 и 29), так как расход пластификатора в 3-4 раза ниже, а прочность бетона во все сроки твердения несколько выше при одинаковой удобоукладываемости.

Таблица 5.5 — Кинетика твердения бетона

№ состава	$f_{c,cube}$, МПа, в возрасте, сутки					Производитель цемента
	1	3	7	28	После ТВО: 4+3+6+2 ч	
1.	51,0	57,5	63,5	73,0	-	ОАО Красносельск- стройматериалы М500
2.	46,0	60	79	85	-	
3.	49,0	61	75	80	-	
4.	10,5	-	-	58	-	
5.	27,5	57,5	78,0	84,0	-	
6.	12,0	29*	-	70	-	
7.	26,0	38*	-	71,5	-	
8.	33,5	55*	-	86,0	-	
9.	47,5	72,5	78,0	84,5	-	
10.	39,0	-	-	74,0	-	

11.	38,0	-	-	77,0	-	
12.	41,0	-	-	73,5	-	
13.	9,0	-	-	50,0	34,0	
14.	23,5	-	-	63,5	56,5	
15.	13,0	-	-	70,5	58,5	
16.	-	-	28,0	42,5	29,6	
17.	14,5	-	45,0	55,0	29,5**	
18.	42,5	-	-	76,0	66,0	
19.	36	-	-	71,5	-	
20.	40,0	-	-	73,2	-	
21.	35,0	-	-	65,0	-	
22.	45,0	-	-	71,5	-	ОАО
23.	42,5	-	-	74,5	-	Красносельск-
24.	43,5	-	-	88,0	-	стройматериалы
25.	40,0	-	-	85,0	-	БТЦ М500
26.	30,0	-	-	70,3	-	
27.	40,0	-	74,0	76,0	-	ОАО
28.	46,0	-	-	64,0	-	Красносельск-
29.	47,5	-	70,5	79,5	-	стройматериалы
						М600
30.	33,0	-	69,0	78	-	Здолбуновский
31.	50,0	-	82,0	85	-	М600
32.	64,0	-	78,5	85	-	

Примечание - * - прочность через 2-е суток;

** - режим ТВО: 4+3+0+2 ч

С повышением активности цемента (составы 22-25 на БТЦ М500, составы 27-32 на цементе М600) и его расхода прочность бетона в суточном возрасте достигает 40-60 МПа при жёсткости смеси 15-25 с.

Значительный интерес представляет влияние вида ускорителя твердения в составе комплексной добавки. Сульфат натрия в суточном возрасте даёт несколько больший прирост прочности по сравнению с другими добавками и даже в сравнении с CaCl_2 (составы 22 и 24, 1-3 и др.). Однако в возрасте 28 суток прочность бетона с добавкой Na_2SO_4 заметно ниже (на марку и более) по сравнению с хлористыми солями. Наибольший прирост прочности бетона в 28-суточном возрасте даёт комплексная добавка $0,2\text{ПО}-1+1\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 1\text{CaCl}_2$ (состав 8 – на 48 %). Необходимо отметить, что введение добавок в комплексе позволяет существенно снизить

расход соли электролита (составы 18 – 23) до 0,75 -1 % и не превышать 1,5 %.

Применение суперпластификатора С-3 в комплексе с пластификаторами на основе гидрохинона или резорцина (составы 11-12) позволило снизить суммарный расход пластификатора без снижения физико-механических свойств бетона. Как показано в работе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], щелочные пластификаторы блокируют влияние C_3A в цементе и эффективность пластификаторов растёт.

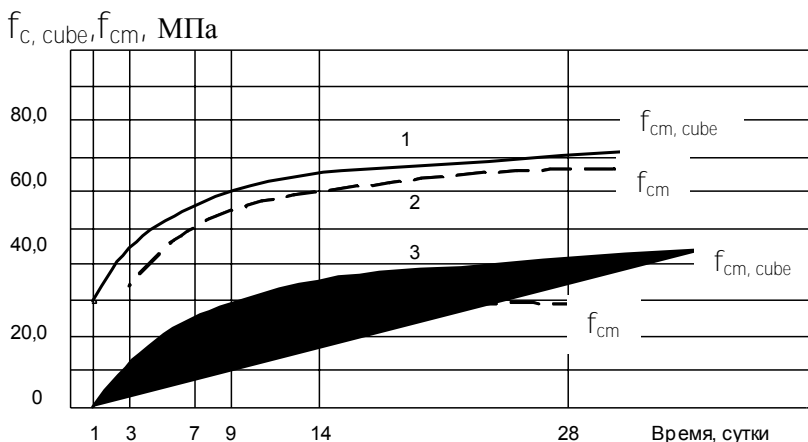
По эффективности влияния на прочность бетона в суточном возрасте добавки представлены следующим рядом: $Na_2SO_4 > CaCl_2 > KCl > Ca(NO_3)_2$, а в 28- суточном возрасте – $CaCl_2 + Ca(NO_3)_2 > Ca(NO_3)_2 > CaCl_2 > Na_2SO_4$, что полностью согласуется с результатами полученными в [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

При участии автора [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] были проведены исследования прочностных и деформационных свойств модифицированного бетона, а также испытания элементов железобетонных конструкций, изготовленных с применением комплексной добавки 0,2 % ПО-1 + 1,5 % ННХК. Для испытания на изгиб из бетонной смеси (состав 26, табл.5.4) были отформованы четыре железобетонные балки длиной 2000 мм прямоугольного поперечного сечения 120x240 мм. Из них балки под индексами БП-1 и БП-3 армировались стержнями 2Ø 25 класса А-III, а балки БП-2 и БП-4 – продольными рабочими стержнями 4Ø20 класса А-III. Сжатая зона балок была армирована одинаково – стержнями 2 Ø10 класса А-I; поперечное армирование состояло из стержней Ø10 класса А-I при шаге хомутов 100 мм.

Балки и образцы-кубы (призмы) уплотняли на стандартном вибростоле при частоте 50 Гц и амплитуде 0,4 мм. Образцы и балки выдерживали в формах 24 ч при температуре 15 ± 5 °С. После распалубки одну партию кубов испытывали на сжатие в возрасте 1 суток, остальные образцы дозревали в нормально-влажностных условиях.

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что модифицированный бетон характеризуется значительно более высокой прочностью, чем обычный (рис.5.1).

Испытания бетонных призм производили по известной методике [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Средние значения призмной прочности модифицированного бетона в возрасте 14 суток составили 60 МПа, а через 28 суток – 66 МПа, коэффициенты призмной прочности соответственно равны 0,933 и 0,946 (рис.5.2).



1, 2 – модифицированный бетон; 3, 4- обычный бетон

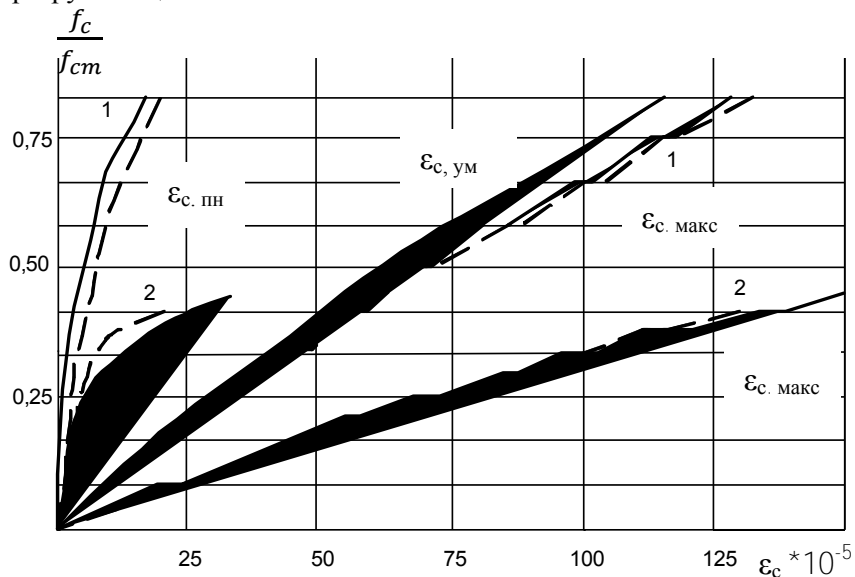
Рисунок 5.1 – Рост призмной и кубиковой прочности бетона во времени

Вычисленные по результатам испытаний средние значения начального модуля упругости модифицированного бетона в возрасте 14 и 28 суток равны 37500 и 38500 МПа соответственно, что несколько ниже по сравнению с начальным значением $E_{cm} = 43$ ГПа [Ошибка! Источник ссылки не найден. , табл.6.2] для бетона класса $C^{45}/_{55}$.

Опытные балки испытывали кратковременной статической нагрузкой двумя сосредоточенными силами по схеме чистого изгиба. Продольные деформации сжатой зоны бетона определяли с помощью электротензорезисторов сопротивления с базой 50 мм. Показания датчиков фиксировали при помощи электротензометрической станции АИ-1, средние деформации растянутой зоны замеряли индикаторами часового типа с ценой деления 0,01 мм на базе 400 мм. Ширину раскрытия трещин

наблюдали через переносной микроскоп МПБ-2. Прогобы балок определяли по показаниям прогибомеров типа ПАО-6.

На каждой ступени нагружения делали выдержку в течение 10-15 мин. Величина нагрузки на ступени составляла 7-10 % от разрушающей.



$\epsilon_{c, \text{ум}}$ — упругомгновенные деформации; $\epsilon_{c, \text{пн}}$ — быстроспонтанно протекающие деформации ползучести на каждой ступени загрузки в процессе выдержки; $\epsilon_{c, \text{макс}}$ — полные деформации. 1- в возрасте 14 суток; 2 — в возрасте 28 суток.

Рисунок 5.2 — Относительные деформации образцов-призм модифицированного бетона

Поскольку модифицированный бетон отличается интенсивным ростом прочности в раннем возрасте, железобетонные балки испытывали в следующие сроки: БП-1 ($\mu=0,0404$) — возрасте суток; БП-2 ($\mu=0,0551$) — трех суток; БП-3 ($\mu=0,0404$) — 28 суток; БП-4 ($\mu=0,0551$) — через 28 суток.

Результаты выполненных испытаний позволили оценить работу балок при раннем нагружении по сравнению с их работой под нагрузкой при достижении 28-суточной прочности бетона (рис.5.3). Все балки разрушались от текучести растянутой арматуры с последующим раздроблением бетона в сжатой зоне.

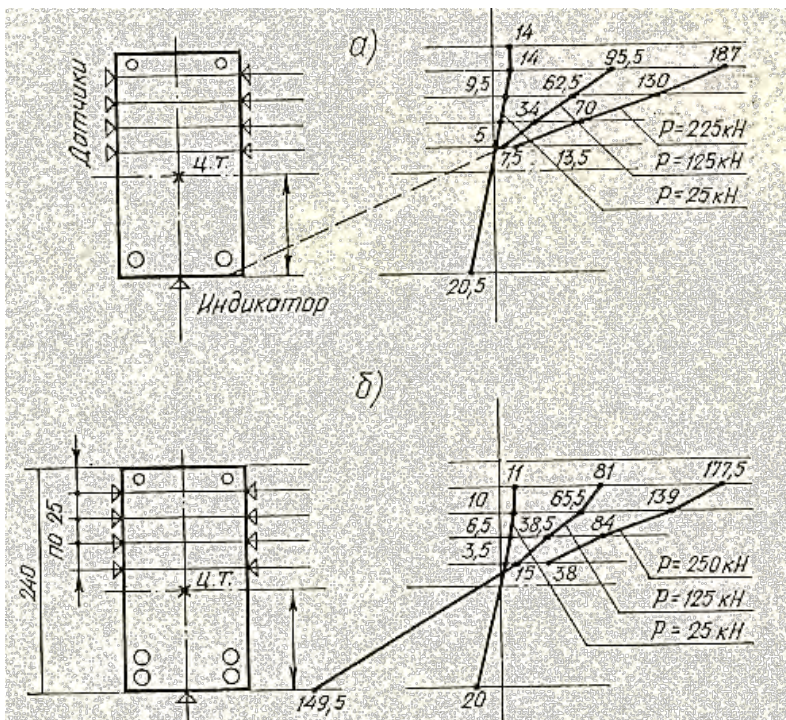
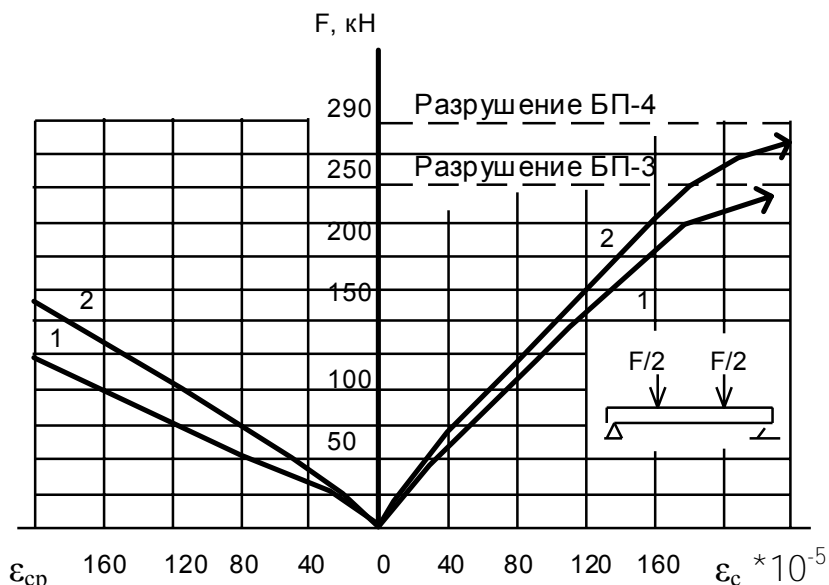


Рисунок 5.3 – Схема деформаций ($\varepsilon \cdot 10^{-5}$) по высоте поперечного сечения балок при изгибе: а) в сжатой зоне балки БП-3; б) в сжатой зоне балки БП-4

Характер разрушения образцов из модифицированного бетона практически не отличается от характера разрушения аналогичных образцов из обычного бетона при нормально-армированном сечении. Первые трещины, нормальные к продольной оси элемента, появились в зоне чистого изгиба при нагрузке, равной примерно 0,1 разрушающей. Трещины раскрывались и развивались по высоте сечения с увеличением испытательной нагрузки. По длине элемента расположение трещин было достаточно равномерным, расстояние между ними – меньшим, чем в элементах из обычного бетона, что говорит о достаточно надежном сцеплении арматуры с бетоном.

Как видно из деформаций бетона по высоте сечения балок БП-3 и БП-4 в зоне максимального изгибающего момента (рис.5.3), характер их распределения при одном уровне загрузки в обоих случаях практически одинаков. При этом для опытных образцов

зависимость «р-ε» до уровня нагрузки, равной примерно 0,9 разрушающей, сохранялась практически линейной (рис.5.4).



1- балка БП-3; 2 – балка БП-4

Рисунок 5.4 – Продольные деформации сжатой зоны бетона (по датчикам Д-1) и средние деформации крайнего растянутого волокна (по индикаторам И-1)

Полученные результаты были использованы для изготовления железобетонных изделий по беспропарочной технологии в заводских условиях [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Результаты испытаний панелей ПТ89-12 и плит ПК 8-58-15, изготовленных по беспропарочной технологии показали, что плиты полностью удовлетворяют требованиям проектной документации по прочности, жесткости и трещиностойкости при кратковременном действии нагрузки.

Выводы к главе 5

1. Разработаны научно-методические основы создания комплексных добавок на основе пластификаторов. Задача разработки высокоэффективных комплексных модификаторов заключается в рациональном использовании особенностей влияния отдельных компонентов добавок на уровни структуры цементного геля и камня с целью достижения высокоэффективных многофункциональных эффектов и решается либо путём использования уже известных однокомпонентных добавок или путём целенаправленного синтеза новых химических соединений.

2. Сочетание пластификаторов на основе нитронатов смолы ДЭГ-1, метана и других продуктов в сочетании с солями, повышающими текучесть воды и ускорителями твердения на малопластичных смесях позволяет через 24-72 часа получать 80-100 % марочной прочности бетона или в 2 раза сократить длительность тепловой обработки за счёт исключения из режима изотермического прогрева.

Отмеченные положения по применению добавок для ускорения твердения, для получения бетонов повышенной прочности, экономии материальных и энергетических ресурсов вошли в национальный документ по применению химических добавок в производстве бетонов [Ошибка! Источник ссылки не найден.], разработанный под руководством автора.

3. Результаты испытаний опытных балок и плит, изготовленных по беспропарочной технологии показали, что изделия полностью удовлетворяют требованиям проектной документации по прочности, жёсткости и трещиностойкости при кратковременном действии нагрузки.

Глава 6

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ С ДОБАВКОЙ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ-УНОСА

6.1 Теоретические предпосылки способа активации сланцевой золы

В соответствии с составом сланцевая зола содержит компоненты различной гидратационной активности [89]:

- фазы способные гидратироваться - клинкерные минералы (C_2S , CA , C_2F) и воздушные вяжущие вещества ($CaSO_4$, CaO , MgO);

- фазы, способные гидратироваться и образовывать искусственный камень только в присутствии активаторов твердения - стекловидная фаза и нерастворимый остаток. Стекловидная фаза гидратируется и твердеет лишь при наличии свободного оксида кальция и сульфата кальция, нерастворимый остаток - в результате взаимодействия с гидроксидом кальция. Отсюда следует, что повышенное содержание $CaO_{своб}$ в золах более желательно, чем низкое. Вместе с тем, влияние $CaO_{своб}$, как уже отмечалось выше, неоднозначно.

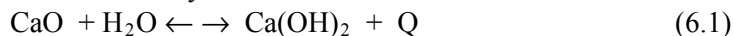
Физико-химические процессы, обуславливающие твердение немолотых сланцевых зол, протекают весьма медленно, а сланцевозольные смеси очень чувствительны к понижению температуры. Из-за медленной гидратации зерен свободного оксида кальция, покрытого стекловидной оболочкой, на сланцевозольных образцах с течением времени появляются трещины, способствующие не только понижению прочности вяжущих, но и уменьшению водостойкости, морозостойкости и т.д. Несмотря на саморазогрев, процесс гидратации свободного оксида кальция в немолотых сланцевых золах в нормальных условиях твердения растягивается на длительное время и в первые часы твердения в зависимости от размера частиц гасится лишь 67...85 % $CaO_{своб}$. Продолжительность гидратации зол возрастает с увеличением размера частиц золы, концентрирующих в своём составе зерна трудногидратируемого оксида кальция [89, 90]. Вследствие этого дополнительное диспергирование сланцевых зол, при котором происходит разрушение глобул стекла и вскрытие гидравлически активных минералов и оксидов является весьма желательным при их использовании в строительной индустрии.

Инициирование химических реакций посредством механического воздействия на вещества известно давно. Один из путей превращения упругой энергии в химическую заключается в механическом разрыве или активировании химических связей, возникновении и движении дислокаций, изменении дефектной структуры твёрдых тел [62].

С целью вскрытия минералов и активизации фаз, слагающих золу, предлагается сланцевую золу подвергнуть механохимической активации путём многократного пропускания в виде суспензии через диспергатор типа СО-178 Волковыского завода КСОМ. Диспергирование смеси в нем происходит вначале путём механического воздействия, а затем за счёт гидродинамической кавитации срывного типа, имеющей место при наличии в рабочем органе каналов с резко расширяющимися участками. Обработка сланцевой золы в диспергаторе обеспечит гомогенизацию компонентов вяжущего, приведёт к разрушению стекловидной оболочки зёрен извести и ускорит таким образом процесс её гидратации. Кроме того, образовавшиеся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будут выполнять роль кристаллических затравок в твердеющих цементнозольных вяжущих [206].

Анализ литературных источников [207, 208] позволяет сделать вывод о том, что механическая активизация цементных, цементнозольных и зольных систем в различного рода смесителях и аппаратах ускоряет диспергирование частиц, интенсифицирует процессы гидратации цемента и повышает гидравлическую активность зол. Однако имеющиеся положительные результаты по ряду параметров (длительность активизации, прочность активизированного бетона и другие) могут быть значительно улучшены за счет целенаправленного совершенствования способов активизации и преодоления негативных моментов.

Вторая задача - это ускорение гидратации свободного CaO . Процесс гидратации представляет собой одну стадию обратимой реакции, так как дегидратация, вызванная последующим нагреванием, восстанавливает негашеную известь:



Применительно к сланцевой золе, где CaO равномерно распределён среди других фаз и обеспечивается хороший отвод тепла, можно считать, что реакция сдвинута вправо.

Вследствие присущей СаО гигроскопичности при соприкосновении с водой происходит цепная реакция, немедленно выделяется теплота гидратации. Последняя, в свою очередь, вызывает большие внутренние силы расширения в зёрнах извести, в результате чего они раскалываются, разрушаются и полностью распадаются на бесчисленное количество мельчайших частиц либо кристаллического порошка, либо коллоидальной суспензии, в зависимости от количества прибавленной воды.

Скорость гидратации СаО значительно замедляется, если он получен при более высокой температуре обжига или загрязнён примесями (кремнезёма, оксида алюминия или железа и другими), что в полной мере относится к частицам СаО, образовавшимся в процессе сжигания при температуре 1300...1450 °С сланца. Согласно [209] скорость гидратации существенно возрастает с повышением температуры обоих реагирующих компонентов, применением перемешивания смеси, которое повышает и дисперсность частиц Са(ОН)₂. Как показано в работах [210, 211], удельная поверхность гидроксида кальция при низком водоизвестковом отношении (Н₂О:СаО = 2...5) почти не зависит от температуры воды. Увеличение количества воды приводит к существенному снижению удельной поверхности продукта низкотемпературного гашения, однако при высоких температурах эта разница почти исчезает. Многократное (в 5...8 раз) увеличение удельной поверхности наблюдается при гашении СаО 2 %-ным раствором сахара. Кроме того, чем больше удельная поверхность гидроксида кальция, тем выше его реакционная способность, в частности при взаимодействии с кремнезёмом.

Эффективность извести как щелочи зависит от её предельной растворимости и скорости, с которой она переходит в раствор. Растворимость Са(ОН)₂ (концентрация насыщенного раствора) в дистиллированной воде при температуре 20 °С составляет в расчёте на СаО 1,25 г/л (или 0,125 %). С понижением температуры до 0 °С растворимость возрастает до 1,4 г/л в расчёте на СаО, а с повышением температуры - падает.

Ряд солей - электролитов повышают растворимость Са(ОН)₂, например, СаСl₂ при его концентрации в растворе до 30%, хлористый аммоний, хлориды калия и натрия, соли сильной кислоты и слабого основания, гидролизующиеся с понижением рН жидкой

фазы (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и другие) [209]. В большинстве случаев эффект связан с образованием новых химических соединений, плёнки которых на зёрнах вяжущего не обладают экранирующей способностью и не препятствуют растворению вяжущего.

Растворы едких щелочей (KOH , NaOH) даже незначительной концентрации резко снижают растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при любых температурах.

Добавки ряда органических веществ, с точки зрения повышения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оказываются значительно эффективнее. Так, введение фенола до концентрации 30 % в растворе повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в 75 раз. Такой эффект объясняют образованием фенолятов кальция, то есть новых химических соединений с растворенным органическим веществом и менее растворимых, что приводит к снижению концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе. В свою очередь это компенсируется растворением новых порций CaO .

Учитывая вышеизложенное, нами предложен способ [206] предварительной обработки высококальциевой сланцевой золы путём многократного пропускания суспензии состава зола:вода = 1,4 через диспергатор типа СО-178 Волковысского завода КСОМ. Для ускорения гидратации CaO и повышения её реакционной способности в суспензию вводят дополнительно фенолоформальдегидную смолу типа СФЖ-3014 в количестве 0,5...1 % от массы золы. Как будет показано ниже, добавка смолы положительно влияет и на технологические свойства сланцево-зольного вяжущего.

Кроме того, повышенная концентрация извести в растворе совместно с тонкодисперсными частицами гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в большой степени активизирует стекловидную фазу золы, способствует более раннему выделению этtringита, что положительно отражается на прочностных свойствах композиций на основе смешанного цементно-зольного вяжущего.

6.2 Структурно-механические свойства цементно-зольного геля и камня

Как отмечалось выше, высококальциевые сланцевые золы состоят в основном из соединений, либо самостоятельно взаимодействующих с водой, либо вступающих в такое взаимодействие в резуль-

тате активации веществами, содержащимися в золах. Параллельно протекающие процессы гидратации силикатов, алюминатов кальция, свободного оксида кальция, сульфата кальция, стёкол различного состава, а также взаимное влияние перечисленных соединений и продуктов их гидратации делают процесс твердения зольных вяжущих материалов очень сложным.

В опытах применялась электрофильтровая и циклонная зола-унос Прибалтийской ГРЭС, портландцемент ПРУП «Кричевцементошифер» и ОАО «Красносельскстройматериалы», шлакопортландцемент Липецкого завода. Характеристики золы приведены в табл. 6.1 и 6.2.

Таблица 6.1 – Характеристика сланцевой золы

Вид золы	Суд, см ² /г	Массовая доля оксидов, %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	CaO _{св}	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Эл.фильтовая №1	2372	27,76	7,7	5,05	2,46	42	12,5	4,68	0,48	2,3	4,8
то же, № 2	3265	-	-	-	-	-	10,2	-	-	-	-
Циклонная №3	1500	23,5	6,65	6,5	6,8	47,8	18,5	3,12	0,25	1,4	9,9

В качестве добавки в состав смешанного вяжущего вводился трепел следующего химического состава (табл.6.3.).

Влияние электрофильтровой золы на свойства цементных гелей приведено в табл.6.4. Испытания проводились в соответствии с [106].

Таблица 6.2 – Зерновой состав сланцевой золы

Вид золы	Плотность, г / см ³	Содержание фракций, крупностью мкм, %		
		> 140	80...140	< 80
Электрофильтровая №1	2,80	9	11	80
Циклонная №3	2,87	14,1	12	73,9

Таблица 6.3 – Химический состав трепела

Наименование	Массовая доля оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	ппп
Трепел Нижнедевицкого месторожд	75,06	8,17	5,84	3,35	1,11	0,5	1,7	0,49	3,90

Таблица 6.4 – Свойства цементных гелей

Вид вяжущего	Процент замены цемента золой	Равномерность изменения объема	Водопотребность, %	Сроки схватывания, ч-мин	
				начало	конец
Зола	100	Разрушение	26,75	1-40	2-40
П/цемент М400 ПРУП «Кричевцементошифер»	-	+	24,25	3-45	5-00
	10	+	24,25	4-00	5-15
	20	+	24,75	4-50	6-30
	30	+	25,00	3-35	5-45
Шлакопортландцемент М400 Липецкого завода	-	+	26,5	4-05	6-35
	10	+	25,25	4-25	6-20
	20	+	24,5	3-35	6-35
	30	+	24,25	3-35	6-25
П/цемент М500 ОАО «Красносельскстрой-материалы»	-	+	27,0	3-30	4-55
	10	+	26,75	3-40	4-50
	20	+	26,0	4-00	5-05
	30	сеть мелких трещин	25,75	3-35	5-20
	50	радиальные трещины	25,5	-	-
			-	-	-

Примечание – “+” отмечены образцы, выдержавшие испытание на равномерность изменения объема

Сланцевая зола обладает вяжущими свойствами со сроками схватывания, близкими к срокам схватывания цементов. Влияние её на свойства цементных гелей не является однозначным. Введение золы в Кричевский портландцемент с меньшей нормальной плотностью повышает водопотребность геля, однако снижает для портландцементов с большей нормальной плотностью (табл.6.4.). Причём, эффект уменьшения водопотребности геля превалирует над эффектом увеличения, то есть зола выполняет функции пластификатора. Это свойство связывают с шарообразной формой и гладкой поверхностью зёрен золы, поэтому оно в какой-то мере аналогично пластифицирующему эффекту воздухововлекающих добавок. Наличие сферических частиц с гладкой поверхностью способствует снижению внутреннего трения цементного геля. Вместе с тем, спёкшиеся агрегированные частицы золы имеют сферические поры, заполненные жидкой фазой, что препятствует сближению частиц и удлиняет период формирования коагуляционной структуры.

Добавка сланцевой золы в больших количествах (30...50 %) ускоряет схватывание цементного геля, что связано с процессами кристаллизации новой фазы, в частности, этtringита. Полученные данные показывают, что 50 %-ная замена золой неэффективна ввиду неравномерности изменения объёма вяжущего. Для устранения этого явления сланцевую золу в виде суспензии состава зола:вода = 1,4 обрабатывали предварительно путём многократного пропускания через диспергатор типа СО-178. Принцип его работы заключается в следующем. Обрабатываемый материал подаётся через всасывающий патрубок на лопастное колесо, где подвергается первичной обработке – измельчению. Проходя далее через радиальные окна рабочего колеса, материал диспергируется под воздействием возникающей кавитации. Конструкция камеры обеспечивает грубое диспергирование (гидродинамический фактор) и тонкое диспергирование (кавитация), при этом не происходит износ рабочего органа диспергатора.

Подвижность смеси соответствовала расплыву кольца на вискозиметре Суттарда с диаметром лепёшки 230 мм, характеризовалась достаточным временем сохранения стабильности суспензии без

расслаивания (15 минут). Продолжительность обработки соответствовала 2-3-м циклам диспергирования. Как было установлено, более продолжительная обработка не способствовала приросту прочности бетона на цементно-зольном вяжущем и снижала производительность диспергатора. Одновременно возрастает водопотребность цементно-зольного геля и сокращаются сроки схватывания (табл.6.5.).

Таблица 6.5 – Влияние времени диспергирования на водопотребность и сроки схватывания цементно-зольного вяжущего

Продолжительность обработки, мин	Нормальная густота	Сроки схватывания, ч-мин	
		начало	конец
1	0,26	1-55	3-40
3	0,27	2-35	3-25
5	0,275	1-10	3-00

Примечание – портландцемент ОАО Красносельскстройматериалы, массовая доля золы составляет 25 %

При замене активизированной золой части портландцемента водопотребность смешанного вяжущего изменяется незначительно, а сроки схватывания сокращаются (табл.6.6.). Повышение температуры смеси до 40⁰С (продолжительность обработки 3 минуты) увеличивает содержание гидратной воды в цементно-зольном камне на 10...12 % по сравнению с обработкой при 18⁰С. Одновременно количество СаО_{своб} уменьшается в 5...7 раз после обработки золы в диспергаторе по сравнению с обычным перемешиванием (см. раздел 6.3.). Все образцы цементно-зольного камня (З:Ц = 3:1) выдерживают испытание на равномерность изменения объёма кипячением по ГОСТ 310.3-76.

Повышенная гидратационная активность золы после 2-3-х циклов диспергирования объясняется рядом положительных факторов. В процессе обработки разрушаются стеклообразные оболочки, материал диспергируется, и способность мелких частичек СаО к взаимодействию с водой возрастает. Активизируются минералы портландцементного клинкера.

Повышение растворимости исходных компонентов обеспечивает последующую возможность более интенсивного протекания реакций в жидкой фазе с образованием кристаллогидратов кальцийсодержащих минералов, растворимость которых в воде чрезвычайно

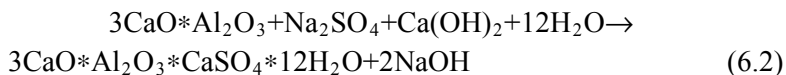
Таблица 6.6 – Влияние количества активизированной золы на свойства цементно-золевого вяжущего

Массовая доля золы в вяжущем, %	Нормальная густота	Сроки схватывания, ч-мин		$f_{c,cube}$, МПа через 4 ч после ТВО	
		начало	конец	электрофил. неактивизир	циклонная активизир.
0	0,27	2-30	3-50	350,1	350,1
10	0,265	3-15	3-45	352,1	415,0
20	0,26	2-05	3-40	408,1	452,3
30	0,255	1-55	3-30	238,7	345,0
50	0,25	1-40	3-20	-	-

Примечания:

1. Портландцемент ОАО Красносельскстройматериалы М500 D20; прочность при сжатии определялась испытанием кубов с ребром 2 см.
2. Добавка смолы СФЖ-3014 в количестве 0,5 % от массы золы активизированной

мала. Следовательно, создаются условия, обеспечивающие большие пересыщения для новообразований, что обуславливает выкристаллизовывание мелких зародышей новой фазы, их дальнейший рост и срастание между собой. Присутствующий в золе Na_2SO_4 (K_2SO_4), взаимодействуя с $Ca(OH)_2$ и $CaO \cdot Al_2O_3$, образует [21] высокодисперсный гидросульфоалюминат кальция и NaOH по схеме



Образовавшийся мелкодисперсный гидросульфоалюминат выполняет роль кристаллической затравки и ускоряют гидратацию цементных минералов как в нормальных условиях, так и в процессе тепловлажностной обработки цементно-золевого вяжущего. Едкая

щёлочь активизирует стекловидную фазу. В итоге образуется искусственный камень с высокой механической прочностью (табл.6.6, 6.7).

Таблица 6.7 – Влияние длительности активизации и состава вяжущего на прочность цементно-золяного камня

Состав вяжущего, %	Продолжительность активизации, мин	$f_{c,cube}$, МПа после пропаривания	
		1 сут	28 сут
без добавки золы	0	54,05	67,8
цемент 75 % + зола №1 25 %	0	50,55	64,2
	2,5	58,38	68,5
	5,0	59,8	66,0
цемент 50 % + зола №1 50 %	0	30,0	38,8
	2,5	42,5	55,6
	5,0	40,8	50,0
цемент 75 % + зола №2 25 %	0	48,2	58,0
	2,5	57,5	68,2
	5,0	62,4	70,8
цемент 50 % + зола №2 50 %	0	38,4	51,5
	2,5	48,84	71,1
	5,0	50,25	62,3

Примечания:

1. Портландцемент М400 ПРУП «Кричевцементошифер»;
2. Режим ТВО : 3 + 3 + 8 (85 °С) + 2 ч.

Замена части цемента неактивизированной золой приводит к снижению прочности затвердевшего цементно-золяного камня по сравнению с прочностью камня на портландцементе. В то же время активизированная путём обработки в диспергаторе в течение 2,5 минут сланцевая зола обеспечивает 25 %-ную экономию портландцемента без снижения прочности камня. Увеличение продолжительности активизации с 2,5 до 5 минут заметного эффекта по приросту прочности камня не даёт. Более эффективной после предварительной активизации оказалась циклонная зола, что объясняется её вещественным составом.

Эффект замедления гидратации (табл.6.7) связан со снижением концентрации ионов Ca^{+2} в жидкой фазе цементно-зольных систем в начальные сроки твердения в результате хемосорбции Ca^{+2} и накопления его на поверхности зольных частиц. Этим обуславливаются и удлинённые сроки схватывания цементного геля с добавкой золы.

Для выявления оптимальной доли золы в смешанном вяжущем и длительности активизации на прочность цементно-зольного камня использовали математический метод D-оптимального планирования. Фактор X_1 -массовая доля золы-унос от цемента, %; фактор X_2 - время активизации смеси в диспергаторе, мин. Критерий оптимизации - предел прочности цементного камня при сжатии, МПа.

Уровни варьирования изучаемых факторов выбраны на основании ранее полученных данных. Дозировка золы изменялась от 0 до 50 % от массы цемента (состав без золы принят за эталон сравнения). Длительность активизации составляла 2,5 и 5 мин (эталонном сравнения являлась неактивизированная смесь).

Матрица планирования экспериментов представлена на бланках – алгоритмах. Статистическая обработка полученных результатов и определение уравнения регрессии выполнены на ПЭВМ.

Для каждого опыта изготавливалось 6 образцов - кубиков с ребром 2 см. Подвижность смесей поддерживалась постоянной и равнялась нормальной густоте цементно-зольного геля. Активизация смесей осуществлялась в диспергаторе типа СО-178. Режим тепловлажностной обработки принимался постоянным, его длительность составляла 12 часов, температура изотермического прогрева - $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Часть образцов испытывалась после тепловлажностной обработки на следующие сутки, другая часть - в возрасте 28 суток после пропаривания.

Анализ полученных результатов показал реальную возможность замены не менее 25 % цемента золой-унос при условии активизации в течение 2,5 мин. При этих условиях прочность цементно-зольного камня равна прочности цементного камня без добавки золы. Более высокие значения прочностных показателей получены на золе №2.

При 50 %-ном количестве золы отмечается недобор прочности, причём с золой №1 недобор составляет примерно 15 МПа, то есть наблюдается более высокая активность золы №2.

Высокое содержание в жидкой фазе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также наличие соединений типа CaSO_4 и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ обуславливает раннюю кристаллизацию этtringита ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) и приобретение прочности зольным камнем в ранние сроки твердения. Вместе с тем, как показано в работе [212], при высокой температуре и избытке $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - недостатке гипса, медленнее высокосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция переходит в низкосульфатную, что зачастую сопровождается сбросом прочности камня.

Кроме того, специфической особенностью сланцезольных вяжущих является пониженная воздухоустойчивость из-за разложения этtringита под действием CO_2 воздуха [89]. Наиболее интенсивно это явление протекает у мелкодисперсных зол и сопровождается падением прочности на 12 - 23 %.

С целью выявления влияния этtringита были поставлены опыты по введению в состав смеси трепела. Последний должен снижать концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и тем самым уменьшать вероятность кристаллизации этtringита. Результаты экспериментов представлены в табл.6.8.

Таблица 6.8 – Влияние добавки трепела на прочность цементно-зольного камня

Состав смешанного вяжущего, %	$f_{c,cube}$, МПа при массовой доле добавки трепела, %			
	0	10	15	20
Зола №1 - 25 % портландцемент - 75 %	64,2	66,5	60,3	50,5
Зола №3 - 25 % портландцемент - 75 %	58,0	50,2	46,8	39,6

Примечания:

1. Прочность при сжатии определялась для образцов $2 \times 2 \times 2$ см в возрасте 28 сут после ТВО по режиму: 3 + 3 + 8 (85°C) + 2 ч.
2. Портландцемент ПРУП «Кричевцементошифер» М400.

Из полученных данных можно заключить, что при введении в состав смеси трепела прочность затвердевшего цементного камня падает; причем наиболее существенно для крупнозернистой золы

№2 и при введении трепела свыше 10 %. Сохранение прочности на прежнем уровне при 10 %-ной добавке трепела для мелкодисперсной золы №1 указывает на реакцию силикатообразования его с гидроксидом кальция. Таким образом, опыты подтверждают, что важным преимуществом смешанного вяжущего является ускоренное связывание сульфатной серы в этtringит, которое повышается с увеличением содержания алюминатной составляющей за счет портландцемента (см. раздел 6.3) и обуславливает прирост прочности цементно-зольного камня. Одновременно растёт устойчивость этtringита, обеспечиваемая гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе трехкальциевого силиката.

Приведённые результаты показывают, что благодаря высокой гидравлической активности мелкозернистые пылевидные сланцевые золы могут эффективно использоваться в составе смешанных вяжущих, твердеющих как в нормальных условиях, так и при тепловлажностной обработке. Средне- и крупнозернистые золы для эффективного использования требуют предварительной активизации.

6.3 Рентгенографические и дифференциально-термические исследования активизированной сланцевой золы и цементно-зольного камня

В исследованиях был применён портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы» активностью 49,2 МПа и нормальной густотой 27,0 %, электрофильтовая сланцевая зола Прибалтийской ГРЭС №1 (табл.6.1).

При проведении рентгеноструктурного анализа регистрацию дифрагированного излучения производили ионизационным методом. Запись рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре УРС-50И. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с медным антикатодом, в качестве фильтра - никелевая фольга. Запись производилась при напряжении 30 кВ и силе тока через трубку 20 мА. Изготовление препаратов зольного и цементно-зольного камня производилось известным способом [213].

Фазовый состав сланцевой золы представлен следующими минералами: кальций (линии $d=3,04$; 2,52; 2,29; 2,08; 1,869; 1,49), доло-

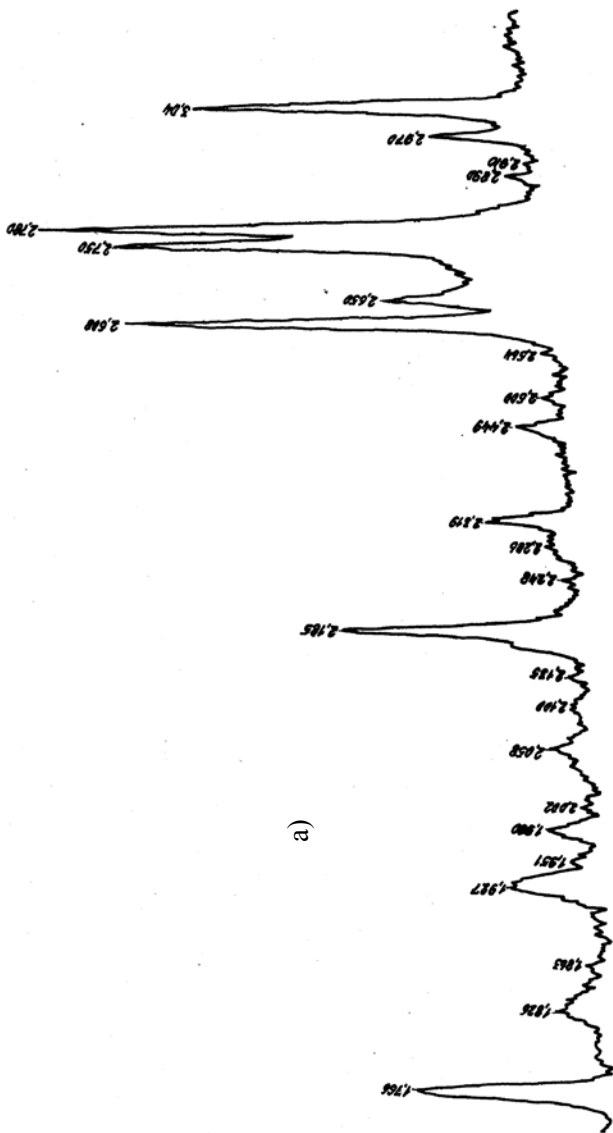
мит (2,66; 2,52; 2,189), ангидрит β -CaSO₄ (3,51; 2,85; 2,70; 2,329; 2,212; 1,86; 1,74), CaO (2,76; 2,404; 1,701), кристобалит SiO₂ (4,27; 3,35; 2,28; 2,108; 1,821; 1,544) (рис.6.1). В меньших количествах содержатся алюминаты типа CaO*Al₂O₃ и CaO*2Al₂O₃ (2,88; 2,76; 2,71; 2,61; 2,06) и Ca(OH)₂ (4,93; 2,62; 1,93; 1,43). Содержание CaO заметно возрастает после прокаливании золы в течение 3 ч при 900 ° С, так как Ca(OH)₂ разлагается при 500 ° С и линии CaO не накладываются на другие. Идентификация других минералов затруднительна из-за малой интенсивности линий, характеризующих соответственно их малое количество.

Исходный портландцемент представлен минералами: 3CaO*SiO₂ (d= 5,95; 3,88; 2,97; 2,89; 2,185; 1,936; 1,766), β -CaO*SiO₂ (d= 3,36; 2,78; 2,564; 2,211), 3CaO*Al₂O₃ (d=1,91), 4CaO*Al₂O₃*Fe₂O₃ (d=7,28; 3,66; 2,65; 2,04).

После термообработки зольного геля существенно падает интенсивность линий, характеризующих CaO (d=2,76; 2,4) и CaSO₄ (d=3,5; 2,86). Несколько возрастает количество CaCO₃ (d=3,023) и уменьшается содержание SiO₂ (d=4,27; 3,35) и Ca(OH)₂ (размытый пик с d= 2,63) очевидно в результате связывания в силикаты. Падает интенсивность линий с d=4,52; 3,25; 2,885; 2,78; 2,65; 2,617 Å, принадлежащих алюминатам кальция, так как образовался этtringит (d=9,73; 5,61; 4,98; 3,88; 3,48; 3,25; 2,77).

Активизация золы способствует падению CaO_{своб} (d=2,75; 2,4) и росту содержания Ca(OH)₂ (d=2,62), несмотря на одновременно протекающие процессы связывания его в силикаты. Во всех случаях после термообработки зольного геля в значительных количествах образуются кристаллы этtringита 3CaO*Al₂O₃*31H₂O (d=9,73; 5,61; 3,88; 2,77; 2,616), а в результате пуццолановой реакции возрастает количество гелевой фазы, в состав которой входят гидросиликаты кальция состава C-S-H (I) (d=2,80; 1,82).

По рентгенограммам цементно-зольного камня (рис.6.1) трудно определить и выделить линии того или иного продукта гидратации, так как большинство линий минералов клинкера и золы перекрываются линиями негидратированных остатков C₃S и C₂S. Отчётливо



a)

а) негидратированный поргланцемент ОАО Красносельскстройматериалы; б) негидратированная зола №1; в) зола №1 гидратированная (В/З= 0,7); г) зола №1 с добавкой 0,75 % СФЖ-3014; д) цемент с добавкой 20 % золы №1

Рисунок 6.1 – Рентгенограммы исходного цемента, золы №1 и смешанного вяжущего (1 сут после ТВО)

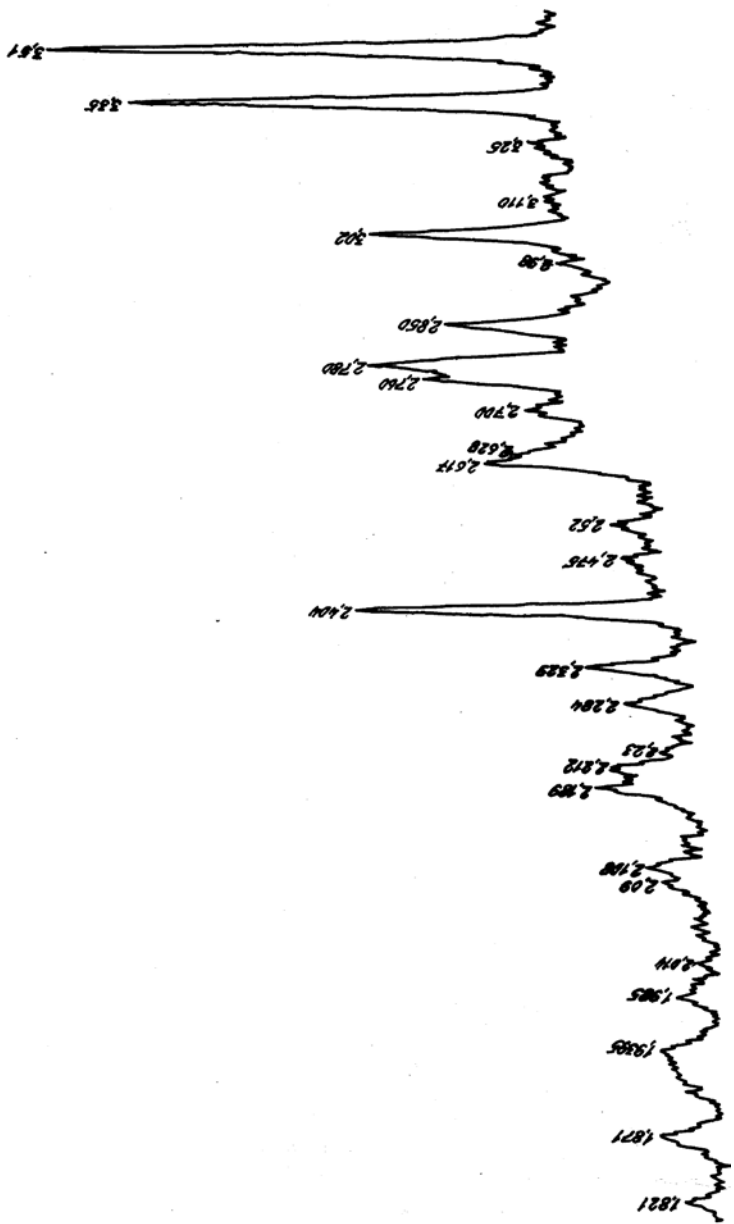


Рисунок 6.1.6)

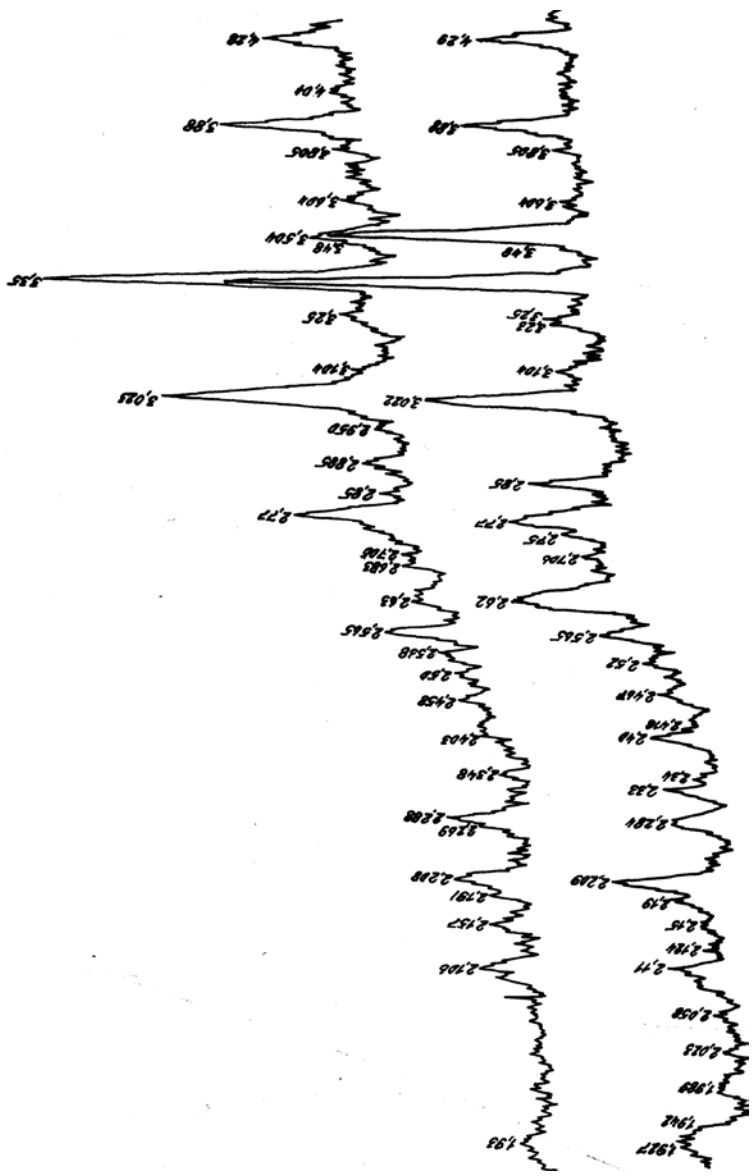


Рисунок 6.1 в); г)

просматриваются только линии соответствующие повышенному содержанию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из C_3S ($d=4,9; 2,63; 1,929$), несвязанному $\beta\text{-SiO}_2$ ($d=3,35$) из золы. Это объясняется тем, что сам портландцемент при гидратации выделяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно больше, чем содержит зола. По данным [214] содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне через 1..3 месяца твердения достигает 13...20 %. Этот эффект преобладает в начальные сроки твердения цементно-золяного камня (рис.6.1д). В более позднем возрасте, вследствие взаимодействия стекловидной фазы золы и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержание его в цементно-золяном камне ниже по сравнению с обычным цементным.

По данным рентгенофазового анализа (по интенсивности рефлекса 17,6 нм) в исходном цементе и затвердевшем цементном камне [212] была рассчитана степень гидратации алита - основного минерала цементного клинкера (табл.6.9).

Таблица 6.9 – Степень гидратации алита в цементно-золяном вяжущем, % по данным РА

Характеристика образцов	Продолжит. активизации, мин	Условия твердения			
		нормально-влажностные		пропаривание	
		1 сут	28 сут	1 сут	28 сут
Цементный камень	-	38	65	62	72
Цем.золяный камень, 20 % золы №1	-	43	68	69	76
то же	3	47	70	71	77

Исследования показали, что зола, в особенности активизированная, повышает степень гидратации алита. Интенсивная гидратация C_3S определяется, видимо, высокой концентрацией ионов Ca^{+2} (в пересчёте на CaO) в жидкой фазе за счёт поступления их из сланцевой золы. Эта мысль нашла подтверждение в работах японских исследователей [215].

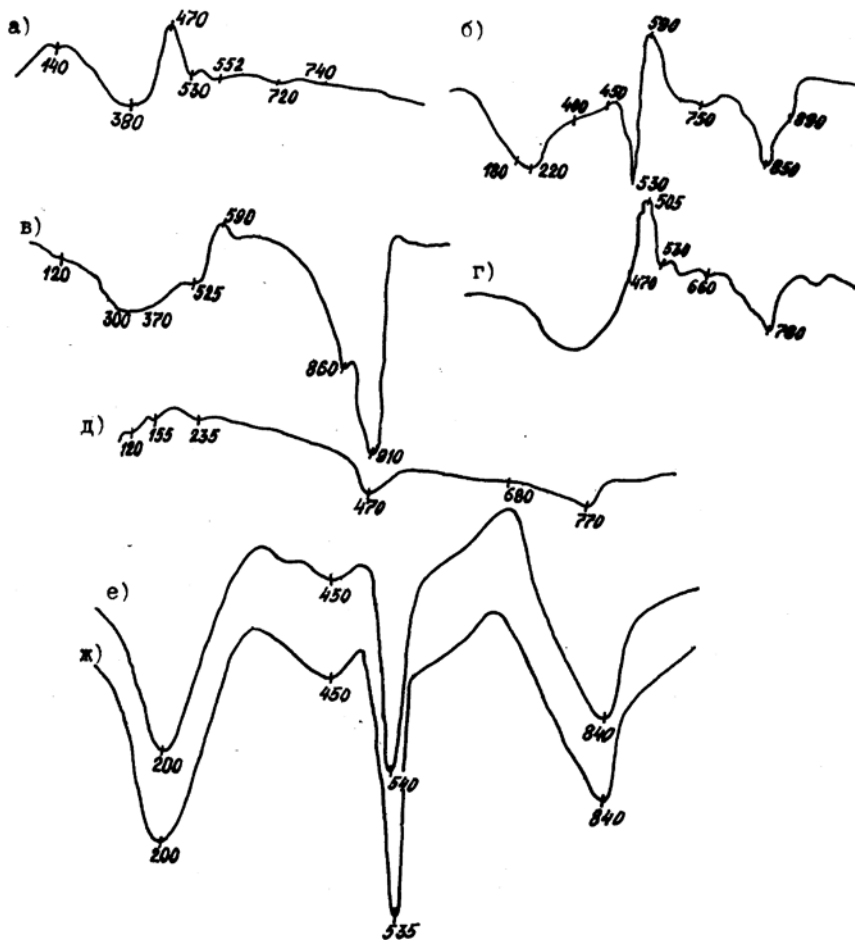
Термограммы смешанного вяжущего в возрасте 1 сут после пропаривания по режиму: 3 + 3 + 6 (85 °C) + 2 ч снимали на пирометре Курнакова с записью на потенциометре ПДС-021м. Скорость подь-

ёма температуры в печи составляла 2 град/мин. В качестве эталона применялся порошок прокалённого при 1400°С глинозёма. Подготовка препаратов производилась следующим способом [213, 216]. Цементный камень измельчали в ступке до порошка, проходящего через сито с 5100 отв/см². Цементный гель предварительно сушили в сушильном шкафу при температуре 60° С в течение 1 ч. Порошок переносили на бумажный фильтр и промывали вначале абсолютным этиловым спиртом, а затем - диэтиловым эфиром. Фильтрацию осуществляли под вакуумом.

Термограммы цементного геля (рис.6.2) содержат три основных эндотермических эффекта. Первый эффект при 140...200°С вызван удалением адсорбционно связанной воды из тонкодисперсных новообразований, а также кристаллогидратной воды из гексагональных гидроалюминатов кальция [217]. Второй эффект при температуре 530...550° С характеризует дегидратацию гидрата окиси кальция, а третий при 800...850 ° С - диссоциацию карбоната кальция.

Термограмма исходной золы содержит эндотермические эффекты при 155 и 235° С, характерные для разложения гипса и 770° С, соответствующий превращению γ -C₂S в процессе нагрева. На термограммах активизированной золы наблюдается размытый эндотермический эффект при 300...370° С, что соответствует ступенчатому разложению гидроалюминатов кальция типа C₂AH₈ (2CaO*Al₂O₃*8H₂O) и низкосульфатной формы гидросульфалюмината кальция. Эндотермические эффекты при 530 и 780° С соответствуют диссоциации соответственно Ca(OH)₂ и CaCO₃.

Цементный камень на смешанном вяжущем через 1 сут после тепловлажностной обработки содержит высокосульфатную форму гидросульфалюмината кальция (этtringит), что указывает на его большую устойчивость в камне на смешанном вяжущем по сравнению с чистой золой и подтверждает ранее полученные данные. Одновременно существенно возрастает эндоэффект при 500...520°С, соответствующий диссоциации Ca(OH)₂ и несколько уменьшается эндоэффект CaCO₃. Появляется новый экзотермический эффект при 460...545°С, который может быть отнесен к гидроалюминатам кальция [217].



а) портландцемент; б) цементный камень (1 сут после ТВО); в) и г) соответственно зольный камень ($B/3=0.7$; 1 сут после ТВО) на золе №2 и №1; д) исходная зола №1; е) и ж) соответственно цементный камень на смешанном вяжущем с добавкой 20% золы №1 и активизированной золы в диспергаторе

Рисунок 6.2 – Термограммы цемента, золы и затвердевшего камня

Результаты рентгенографических и дифференциально-термических исследований подтверждаются данными химического анализа (табл.6.10).

Таблица 6.10 – Результаты химического анализа сланцевой золы

Характеристика состава смеси	Массовая доля оксидов, %				
	CaO общ	CaO своб	Ca(OH) ₂	MgO общ	MgO своб
Зола №1, исходная	42,4	12,5	3,5	2,46	1,26
Зольный гель через 1сут после ТВО, В/З=0,7	42,4	4,5	8,0	2,46	1,06
Зольный гель с добавкой 0,75 % СФЖ-3014 через 1 сут после ТВО; В/З=0,7	42,4	1,49	10,51	2,46	0,76

Примечание – режим ТВО - 3 + 3 + 8 (85 °С) + 2 ч

Содержание свободного оксида кальция определяли этиловоглицератным методом, а свободного оксида магния - путём экстрагирования смесью ледяной уксусной кислоты и метилового спирта в присутствии хлористого аммония [216]. Как видно из полученных результатов, активизация сланцевой золы способствует снижению в 8...10 раз содержания $CaO_{\text{своб}}$ в камне после тепловой обработки, одновременно возрастает количество $Ca(OH)_2$.

Полученные результаты подтверждают целесообразность активизации сланцевых зол путём дополнительного диспергирования частиц, а также ранее полученные данные [89] о неустойчивости этtringита у сланцевольных вяжущих и подтверждают эффективность применения мелкозернистых зол в составе смешанных вяжущих с портландцементом.

Золу сланца-кукерсита можно рассматривать как своеобразную оксидно-сульфоалюминатную добавку с пуццолановым компонентом. Роль последнего заключается в связывании $Ca(OH)_2$ с образованием более водостойкого камня.

6.4 Экспериментальные исследования свойств бетонов с добавкой сланцевой золы

6.4.1 Технологические свойства бетонных смесей и физико-механические свойства бетонов на смешанном вяжущем

Реологические свойства бетонной смеси определяются её дисперсным состоянием, а отсюда и свойствами, присущими дисперсным системам. Способность бетонной смеси пластически деформироваться при формовании, приобретая определённую форму изделий высокой сплошности структуры, обусловлена наличием цементного геля, который характеризуется высокоразвитой внутренней поверхностью раздела между твёрдой и жидкой фазами. Это обуславливает возникновение сил молекулярного сцепления, приводящего к образованию связной коагуляционной структуры. Реологические и структурно-механические свойства цементных гелей с момента образования суспензии до превращения в камневидное состояние исследованы в работах [2, 7, 88, 89, 92].

Остеклованная поверхность значительной части зерен золы, снижение величины водоцементного отношения для геля нормальной густоты должны, по-видимому, привести к повышению подвижности и удобоукладываемости бетонных смесей.

С целью проверки этого положения были приготовлены растворные и бетонные смеси с широким диапазоном содержания сланцевой золы на разных цементах [218]. Влияние золы на свойства цементно-песчаных растворов состава 1:3 (портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы» активностью $R_{ц} = 48,0$ МПа : песок горный Заславльского карьера с $M_k = 2,44$, табл.6.11) исследовали на образцах $4 \times 4 \times 16$ см, которые изготавливали по методике [106]. Подвижность растворов, характеризуемая распылом конуса на встряхивающем столике, составляла 110...115 мм, режим тепловой обработки: $2 + 3 + 6 + 2$ ч при температуре изотермической выдержки 85°C . После пропаривания образцы хранились в камере нормально-влажностного твердения. Образцы были снабжены реперами для измерения удлинения при помощи индикаторов часового типа. Результаты испытаний приведены в таблице 6.12.

Таблица 6.11 – Физические характеристики заполнителей

Заполнитель	Средняя плотность, кг/м ³	Пустотность, %	Истинная плотность, кг/м ³	Количество фракций в %, крупностью, мм							
				20-10	10-5	5-2,5	2,5-1,2	1,25-0,63	0,63-0,31	0,31-0,14	<0,14
Щебень	1350	49,3	2670	84	16	-	-	-	-	-	-
Песок речной	1630	40,5	2540	-	-	2,0	2,0	6,0	44,5	44,0	1,5
Песок горный	1610	38,6	2620	-	-	6,4	15,0	24,0	29,9	20,2	4,5

Таблица 6.12 – Влияние сланцевой золы на физико-механические свойства растворов

Состав вяжущего	В/(Ц + З)	Содержание CaO _{своб} в вяж., %	f _{c,cube} , МПа		Расширение образцов, мм/м			
			после ТВО	через 28 суток	7 сут	28 сут	3 мес	6 мес
100 % п/цемент	0,41	0,3	37,1	47,7	-0,13	-0,14	-0,16	-0,28
90 % п/цемент + 10 % зола №1	0,39	1,52	38,2	48,0	0,09	0,15	0,21	0,29
90 % п/цемент + 10 % зола №2	0,39	1,29	38,8	49,1	0,12	0,15	0,21	0,34
80 % п/цемент + 20 % зола №1	0,38	2,74	39,2	52,6	0,16	0,17	0,23	0,36
80 % п/цемент + 20 % зола № 2	0,38	2,24	38,5	53,0	0,16	0,16	0,23	0,35
70 % п/цемент + 30 % зола №1	0,375	3,91	38,2	52,5	0,21	0,3	0,32	0,4
70 % п/цемент + 30 % зола № 2	0,37	3,31	39,8	53,1	0,21	0,22	0,28	0,37
60 % п/цемент + 40 % зола №1	0,36	5,18	37,0	46,5	0,23	0,61	0,41	0,55
60 % п/цемент + 40 % зола №2	0,36	4,1	38,0	49,2	0,22	0,30	0,38	0,5
50 % п/цемент + 50 % зола №1	0,355	6,25	24,5	35,6	-	-	-	-
50 % п/цемент + 50 % зола №2	0,35	5,1	30,2	42,7	0,4	0,75	-	-

Как видно из таблицы 6.12, сланцевая зола существенно пластифицирует растворную смесь и повышает прочность раствора. Максимальный прирост прочности раствора в 28-суточном возрасте составляет 11% при 20...30 %-ном содержании золы. Деформации расширения раствора составляют в этом возрасте 0,2...0,3 мм/м при содержании $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в вяжущем 2,5...3,5 %. Дальнейшее увеличение содержания золы повышает деформации расширения и снижает прочность материала. Как установлено исследованиями [90] сланцевольных цементов, прочность при свободном расширении во время пропаривания снижается на 20 % при 1 % -ном расширении и на 50 % - при 2 % свободного расширения, вследствие образования трещин и разрушения материала.

В связи с изложенным, можно предположить, что оптимальное количество мельчайшей фракции золы сланца как заменителя части цемента непосредственно связано с содержанием $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в вяжущем и величиной Δl , мм/м .

Зависимость прочности раствора f_p от $V/(Ц+З)$ отношения и содержания свободной CaO в вяжущем (по данным табл.6.12) методом наименьших квадратов аппроксимирована с помощью ПЭВМ следующим уравнением

$$f_p = f_o - 1,31 * X^2 + 22,1 * X * W, \text{ МПа} \quad (6.3)$$

где f_o - прочность раствора, МПа на цементном вяжущем без добавки золы и при содержании $\text{CaO}_{\text{своб}} = 0 \%$; $f_o = 39,7$ МПа;

X - содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$, % в вяжущем;

$W = V/(Ц+З)$ - водоцементнозольное отношение.

Анализируя данные табл.6.12 и других авторов [219,220], можно заключить, что вероятное расширение Y бетонов и растворов на смешанном вяжущем с добавкой сланцевой золы в возрасте 7...14 суток (в зависимости от условий твердения) является функцией содержания свободной извести X

$$Y = f (X), \quad (6.4)$$

а в более позднем возрасте определяется количеством образовавшегося этtringита, которое зависит от количества свободной извести (определяет условия кристаллизации этtringита) и гипса Z:

$$Y = f(X, Z) \quad (6.5)$$

Расширение (Y, мм/м) растворных образцов в возрасте 14...28 суток при твердении в нормально-влажностных условиях (табл.6.12) аппроксимируется уравнением

$$Y = 0,3207 * \ln(x) + 0,0013 * X^4 - 0,1965 * X + 0,3145 \quad (6.6)$$

где X - содержание СаО_{своб} в вяжущем, %.

При изменении X в пределах от 0,3 (для цемента) до 6 % формула даёт максимальную абсолютную ошибку Δ_{max}=0,0373, что вполне приемлемо.

Влияние золы на свойства бетонов изучали на заводских составах бетонных смесей применительно к конкретным изделиям: фундаментные блоки, прогоны, колонны, трубы, сантехкабины, шахты лифтов и другие. Подвижность смеси определяли по осадке стандартного конуса [104].

В качестве вяжущего в опытах был применён портландцемент ПРУП «Кричевцементошифер» (активность R_ц=43,7 МПа, нормальная плотность 27,0 %), шлакопортландцемент Липецкого завода (активность R_ц=40,5 МПа, нормальная плотность 26,5 %). Крупным заполнителем служил щебень РУПП «Гранит» фракции 5-20 мм, а мелким - песок горный Заславльского карьера с модулем крупности M_к=2,44 и речной песок с M_к=1,69 (табл.6.11). Составы бетонов, подобранные по методу [222] с учётом их структурных и технологических особенностей приведены в табл.6.13.

Сланцевая зола существенно пластифицирует бетонную смесь: осадка конуса с 3 см возрастает до 9 см при введении 30 % золы, что способствует снижению В/(Ц+З) отношения смешанного вяжущего и росту прочности бетона. Наиболее эффективно её применение для пластичных бетонных смесей (шахты лифтов, сантехкабины - бетон класса С¹²/₁₅, табл.6.13), где она позволяет заменять до 50 % цемента без снижения прочности затвердевшего бетона.

Таблица 6.13 – Влияние сланцевой золы на подвижность бетонной смеси и прочность бетона при сжатии

Класс бетона	Подвижность бетонной смеси, см	% замены цемента золой	Расход материалов, кг/м ³					f _{c,cube} , МПа	
			цемент	зола	песок	щебень	вода	после ТВО	28 суток
C20/25	3	-	353	-	793	1089	214	21,5	-
	3	10	318	35	793	1089	214	22,7	-
	5	20	280	73	793	1089	214	20,8	-
	9	30	247	106	793	1089	214	18,5	-
	3	-	342	-	650	1230	205	<u>22,1</u> 16,2	<u>32,2</u> 33,6
C20/25	4	20	274	68	650	1230	190	<u>23,2</u> 14,9	<u>34,0</u> 32,0
	3	30	242	100	650	1230	185	<u>24,6</u> 13,8	<u>34,8</u> 30,1
	3	40	205	137	650	1230	180	<u>19,2</u> 11,3	<u>30,4</u> 22,8
	2	-	200	-	769	1168	157	11,8	18,5
B7,5	2,5	25	150	50	769	1168	150	15,3	19,8
	2,5	37	126	74	769	1168	143	12,2	20,6
	2	50	100	100	769	1168	140	11,5	16,8
	20 с	-	440	-	850	1030	150	46,0	46,4
C25/30	22 с	10+5	396	90	808	1030	140	46,8	49,9
	18 с	13+7	384	116	790	1030	136	47,2	48,0
	10,0	-	350	-	830	1050	215	14,5	23,3
	11,5	10	315	35	830	1050	213	17,5	27,6
C12/15	9,5	20	280	70	830	1050	211	20,2	32,9
	11,0	30	245	105	830	1050	196	23,1	33,8
C12/15	12,5	40	210	140	830	1050	188	20,1	33,7
	12,5	50	175	175	830	1050	180	20,7	31,8
	15	-	396	-	1030	800	251	11,8	21,1
C12/15*	15	10	356	40	1030	800	220	16,7	25,7
	16	20	317	79	1030	800	217	15,4	28,3
	16,5	30	277	119	1030	800	215	13,9	28,4

Примечания:

1. Бетоны классов B7,5, C²⁰/₂₅, C²⁵/₃₀ пропаривали по режиму: 2+3+8 (90 ± 5 °C) + 2 ч ; C¹²/₁₅ - 2+3+6 (80 °C) + 2 ч ; C¹²/₁₅* - 1+3+4 (85 ± 5 °C) + 2 ч.

2. Бетоны классов B7,5, C²⁰/₂₅, C²⁵/₃₀ изготавливали на портландцементе ОАО «Красносельскстройматериалы», песок горный ; C¹²/₁₅ – шлакопортландцемент Липецкого завода ; C¹²/₁₅* - портландцемент Кричевского завода, песок речной ; в опытах использовалась электрофильтовая зола №2.

3. Над чертой - прочность при сжатии пропаренных бетонов, под чертой - то же, для бетонов нормально-влажностного твердения в возрасте 7 и 28 суток.

Введение оптимального количества золы повышает прочность при сжатии пропаренного бетона на 5...45 %. В то же время при нормальном твердении бетоны на цементно-зольном вяжущем имеют пониженную прочность по сравнению с бетонами на портландцементе в среднем на 5...30 % в зависимости от количества золы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других авторов [223, 224], согласно которым бетоны с добавкой золы характеризуются замедленным темпом твердения в естественных условиях, а пуццоланическая реакция извести с зольным стеклом ускоряется с повышением температуры твердения.

Пластифицирующий эффект золы обусловлен как сферической поверхностью части остеклованных зёрен, так и меньшей активностью минеральных фаз, слагающих их. Вследствие чего процессы адсорбционного диспергирования в частицах золы развиваются менее интенсивно, чем на зёрнах цемента. В результате темпы роста иммобилизованной воды ниже и значительная её часть остаётся свободной, способствуя повышению пластичности смеси. Последнему способствует и увеличение объёма золоцементного геля ввиду меньшей плотности золы. Пользуясь формулой [222]

$$V_r = 1,02 Ц \left[\frac{1}{\rho_{\hat{e}}} + \hat{E}_{i\tilde{a}} (\tilde{O} - 0,293) \right] \quad (6.7)$$

где Ц - расход цемента, кг / м³ ;

$\rho_{\hat{e}}$ - истинная плотность цемента (золы), г/см³ ; $X = \frac{B / Ц}{K_{HT}}$

и данными табл.6.4 можно рассчитать изменение объёма цементного геля при замене части цемента золой. Истинная плотность золы может быть рассчитана по формуле [222] :

$$\rho_{\text{з}}^{\text{с}} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{\text{з}}} - 0,012 + 0,263 * \hat{E}_{\text{з}}} \quad (6.8)$$

где: $\rho_{\text{з}}$ - истинная плотность золы, определённая опытным путём и составляет $\rho_{\text{з}}=2,8 \text{ г / см}^3$;

$K_{\text{нз}}$ - коэффициент нормальной густоты зольного геля, по табл.6.4
 $K_{\text{нз}} = 0,2675$.

Выполнив расчёты, получаем объем цементного геля для бетонной смеси без добавки золы (табл.6.3, бетон класса $C^{12/15}$ *) равным $V_{\text{г}} = 377$ л, а для смеси с 30 %-ной заменой цемента золой и постоянным водосодержанием $V_{\text{г}} = 390$ л, то есть увеличение объёма золоцементного геля составляет 23 литра. Этот фактор положительно влияет на свойства бетонов на мелких песках либо содержащих повышенное количество песка (в данном случае - для бетона сантехкабин).

В свою очередь, приготовление смесей неизменной подвижности за счёт снижения расхода воды ведёт к уменьшению объёма золоцементного геля. Так, для вышеприведённых смесей это составит $\Delta V_{\text{г}} = 32$ литра.

Как установлено ранее, циклонная зола является более активной и режим активизации влияет на прочностные свойства получаемых бетонов (табл.6.14).

Увеличение времени обработки золы в диспергаторе до 5 минут не обеспечивает повышение физико-механических показателей бетона. Активизированная в диспергаторе зола в количестве до 30 % от массы цемента не снижает прочность при сжатии бетонов при одновременном повышении подвижности смеси. К 90 суткам наблюдается рост прочности бетона, что указывает на отсутствие деструктивных процессов.

Эффект диспергирования сказывается на большей активности обработанной золы (выше прирост прочности бетона после ТВО) по сравнению с необработанной золой и меньшей пластификации бетонной смеси. В свою очередь он обусловлен частичной гидратацией цементных минералов и повышением степени гидратации $\text{CaO}_{\text{своб}}$, которое происходит в результате удаления стеклообразных

пленок с зерен золы как следствие интенсивного трения частиц, увеличения количества соударений зёрен золы, сопровождаемых их измельчением. Это подтверждается тем, что простой домол сланцевой золы в шаровой мельнице не даёт желаемого эффекта (табл.6.15).

Таблица 6.14 – Влияние продолжительности активизации золного вяжущего на прочностные свойства бетона

Содержание золы в вяжущем, % и прод. активизации, мин	Подвижность смеси, см	Прочность бетона $f_{c,cube}$, МПа после ТВО		
		через 4 ч	через 28 сут	через 90 сут
0	3	21,5	31,3	41,0
1 мин активизации				
10	3	23,7	32,0	42,3
20	5	22,6	27,4	39,5
30	7	17,5	24,1	36,8
3 мин активизации				
10	3	25,2	30,5	42,3
20	4	25,3	32,4	47,8
30	6	22,7	32,7	42,5
5 мин активизации				
10	3	25,6	31,1	42,3
20	4	25,8	32,6	43,4

Примечания:

1. Состав бетона: Ц = 350 кг/м³, П = 793 кг/м³, ШЦ = 1089 кг/м³, В = 214 л/м³; портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы».

2. Режим ТВО: 2 + 3 + 8 (90 ± 5) °С + 2 ч.

Введение же домолотой и гидратированной в течение 40 мин золы даёт прирост прочности бетона. Это дополняет ранее полученные данные по твердению золоцементного геля об определяющем влиянии кристаллических затравок активизированной золы на процессы твердения цемента.

Из литературы [225] известно, что на прочность бетона с золой существенное влияние оказывает режим тепловлажностной обработки. Для проверки этого положения нами исследовано влияние длительности и температуры изотермической выдержки, продолжи-

тельности предварительной выдержки на прочность бетона на золоцементном вяжущем (табл.6.16).

Таблица 6.15 – Влияние сланцевой циклонной золы – домолотой ($S_{уд} = 3400 \text{ см}^2/\text{г}$) на свойства бетона

Замена цемента золой, %	Расход материалов, кг /м ³					Осадка конуса, см	$f_{c,cube}$, МПа после ТВО 2+3+8+2 ч
	цемент	зола	песок	щебень	вода		
0	353	0	793	1089	214	3,0	21,5
20	280	73	793	1089	214	3,0	17,5
30	247	106	793	1089	214	8,0	15,5
20	280	73*	793	1089	214	5,0	20,5

Примечание – * - зола предварительно смешивалась с частью воды затворения и выдерживалась в течение 40 мин.

Как видно из полученных данных, повышение температуры парирования с 85°С до 95°С равно как и длительности изотермической выдержки с 8 до 10 час не обеспечивает существенного прироста прочности бетона после ТВО и не зависит от содержания золы в вяжущем. Однако с ростом содержания $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в золе более оптимальной является повышенная температура изотермической выдержки. Это повышает скорость гидратации $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и уменьшает ее деструктивное влияние на процессы упрочнения бетона.

Изменение продолжительности выдержки с 6 до 8 ч, а температуры с 65 до 85°С является оправданным, и в большей степени с увеличением содержания золы в вяжущем. Так, прирост прочности бетона в первом случае составляет 7...11 %, а во втором - 58 %.

Несмотря на некоторое сокращение сроков схватывания портландцемента, сланцевая зола является медленно твердеющим вяжущим. В связи с чем, для бетонов на смешанном вяжущем предпочтительнее режимы с медленным подъёмом температуры (табл.6.16). При этом удлинение предварительной выдержки свыше 3ч является нецелесообразным.

Таблица 6.16 – Влияние параметров тепловой обработки на прочность бетона при сжатии

Режим тепловой обработки, ч	Содержание золы в вяжущем, %	Количество воды, л	$f_{c,cube}$, после ТВО, МПа через	
			4 часа	28 суток
3+3+6(65 °С)+2	-	185	14,9	32,0
	20	168	15,1	30,0
3+3+6(85 °С)+2	-	185	24,9	32,0
	20	168	23,9	31,2
	20*	168	26,5	35
	35	156	20,4	30,5
3+3+6(95 °С)+2	-	185	24,4	29,9
	20*	168	25,8	34,7
	20	168	26,6	34,1
	35	156	26,2	34,3
3+3+8(85 °С)+2	-	185	21,7	27,3
	20	167	25,6	31,1
	30	158	26,5	33,5
3+3+10(85 оС)+2	-	185	20,4	32,0
	20	167	24,0	34,9
	30	158	25,4	37,2
2+2+8(85 °С)+2	-	185	19,5	27,0
	20	167	22,3	30,5
	30	158	22,8	32,0
4+3+8(85 оС)+2	-	185	20,9	37,2
	20	167	25,9	41,1
	30	158	26,0	34,1

Примечания:

1. Бетонная смесь состава: цемент – 352 кг, песок – 750 кг, щебень - 1068 кг, вода - 158...191 л. ОК = 1...3 см
2. В опытах использовалась электрофильтровая зола №1 с содержанием $CaO_{своб} = 12,5\%$.
3. * - помечены составы с золой №2, содержащей $CaO_{своб} = 10,2\%$.
4. Режим ТВО: предварительная выдержка + подъем температуры + изотермический прогрев + охлаждение.

Как известно [220], электрофильтровая зола сланца-кукерсита имеет удельную поверхность $S_{уд} = 1500...5000 \text{ см}^2/\text{г}$ и содержит 8...15 % $CaO_{своб}$ и 8...12 % $CaSO_4$. При замене ею до 40 % цемента в бетоне содержание $CaO_{своб}$ в вяжущем может достигать 6 %, а SO_3 увеличивается на 4,8 %. Понижение прочности во всех случаях

происходит по мере увеличения дозировки золы и уменьшения модуля качества используемых зол

$$M_k = \frac{S_{уд.}^{м^2/кг}}{CaO_{своб.}^{г/кг}} \quad (6.9)$$

то есть с уменьшением удельной поверхности и увеличением содержания $CaO_{своб.}$. При этом, с увеличением дефектности структуры бетона по мере перехода от жестких к пластичным смесям оптимальное количество золы возрастает (табл.6.13...6.16). При введении добавки сланцевой золы в цементный бетон заданного состава и качества прочность бетона на цементно-зольном вяжущем может быть рассчитана по формуле

$$f_{c,cube} = f_{co} + 0,66 * X^2 - 0,18 * X^3 + 0,24 * X * K, \quad (6.10)$$

где f_{co} - прочность цементного бетона исходного состава без добавки золы, МПа;

X - содержание свободной CaO , % в цементно-зольном вяжущем;

K - осадка конуса бетонной смеси, см.

Приравняв производную $df_{c,cube} / dX = 0$ и решив уравнение

$$1,32 * X - 0,54 * X^2 + 0,24 * K = 0 \quad (6.11)$$

относительно X получаем оптимальное количество свободной извести в цементно-зольном вяжущем, соответственно для:

$$OK = 0...1 \text{ см} \quad - \quad CaO_{своб} = 2,61 \%$$

$$OK = 4...6 \text{ см} \quad - \quad CaO_{своб} = 3,26 \%$$

$$OK = 8...12 \text{ см} \quad - \quad CaO_{своб} = 3,84 \%$$

$$OK = 14...16 \text{ см} \quad - \quad CaO_{своб} = 4,16 \%$$

При известном содержании $CaO_{своб}$ цемента (примерно 0,1...0,6 %) и сланцевой золе (от 8 до 15 %) можно обоснованно назначить долю золы в цементно-зольном вяжущем.

Прирост прочности бетонов на смешанном вяжущем в 28-ми суточном возрасте в 2...3 раза выше прироста прочности растворов в таком же возрасте и при одинаковом содержании сланцевой золы. Максимальный прирост прочности в более поздние сроки, вследствие пуццоланового твердения вяжущего, сдвигается к цементам с более высоким содержанием золы.

6.4.2 Прочностные и деформационные свойства бетонов

Содержание кислой золы-уноса в качестве добавки к цементам в тяжёлых бетонах, как правило, не превышает 20 % от массы цемента [96]. Как установлено нами (подразделы 6.4.1, 6.4.2), оптимальное количество сланцевой золы составляет от 20 до 30 % по массе цемента. Известно [77, 93], что при содержании кислой золы 150...200 кг/м³ и выше наблюдается снижение модуля упругости и ухудшение прочностных свойств бетона. Это явление связывают с наличием малопрочных пористых частиц в золе и ококованных частиц несгоревшего топлива, а также с ростом содержания цементно-зольного камня и удельной поверхностью новообразований. Например, для мелкозернистого бетона с добавкой золы снижение статического модуля упругости по данным [93] составляет 10...20 %.

Предполагалось, что вводимая в значительных количествах (до 30 % от массы цемента) сланцевая зола способна повлиять на деформационные свойства бетонов, что необходимо учитывать при изготовлении изделий широкой номенклатуры на заводах сборного железобетона.

Прочностные и деформационные свойства бетонов на смешанном вяжущем определяли на образцах-кубах с ребром 100 мм и образцах-призмах размерами 100x100x400 мм. Образцы из бетонной смеси состава: цемента - 245 кг, золы - 105 кг, песка - 790 кг, щебня - 1080 кг, воды - 160 л и подвижностью П1 были испытаны в возрасте 28...30 суток после тепловой обработки по режиму: 2 + 3 + 8 (85 °С) + 3 ч. Для сравнения характеристики бетонов определяли в воздушно-сухом состоянии и после насыщения водой в течение 48 ч.

Продольные и поперечные деформации образцов фиксировали на каждой грани тензометрической аппаратурой АИД-3 с помощью тензорезисторов с базой 50 мм. Одновременно продольные деформации замеряли переносным деформометром с базой 250 мм и ценой деления 0,001 мм. Начало разрушения структуры бетона при действии сжимающей нагрузки определяли по изменению скорости прохождения ультразвукового импульса через поперечное сечение

призматического образца с помощью ультразвукового прибора УК-10п.

Загружение образцов-призм кратковременной сжимающей нагрузкой проводили ступенями, равными примерно 10 % от предполагаемой разрушающей, которую предварительно рассчитывали по величине кубиковой прочности бетона. При этом на каждом этапе нагружения давали пятиминутную выдержку, что позволило определить упругие и пластические деформации бетона [226].

При действии сжимающей нагрузки процесс разрушения структуры бетона характеризуется двумя параметрическими точками: начальной границей микроразрушений f_{cm1} и верхней условной границей микротрещин f_{cm2} . До напряжений в бетоне, соответствующих f_{cm1} , происходит уплотнение его структуры. При достижении напряжений, равных f_{cm1} , происходит деструкция бетона, что характеризуется уменьшением скорости прохождения ультразвукового импульса, существенным увеличением поперечных деформаций бетона и уменьшением величины модуля упругости. Как видно из табл.6.17, испытанный бетон соответствует классу $C^{22}/_{27,5}$ по прочности. Водонасыщение бетона (водопоглощение $W=3,23$ %) приводит к снижению кубиковой прочности на 10,6 % и призматической на 4,4 %. Большое влияние водонасыщения на кубиковую прочность бетона объясняется воздействием сил трения между поверхностью образца и плитами пресса. С уменьшением высоты образца влияние сил трения более ощутимо.

Для бетона на смешанном вяжущем, испытанного в воздушно-сухом состоянии (влажность $W= 1,3\%$), нижняя граница микроразрушений соответствует напряжениям $f_{cm1} = 11,5$ МПа, а в водонасыщенном состоянии 9,6 МПа, то есть на 16,5 % ниже. Граница f_{cm1} определяет наступление нелинейной ползучести бетона, граничную область выносливости бетона под действием циклических нагрузок и его долговечность. Верхняя граница микротрещинообразования, определяющая длительную прочность бетона, соответственно составляет 20,5 и 18,8 МПа, то есть на 8,3 % ниже для водонасыщенного бетона по сравнению с воздушно-сухим.

Таблица 6.17 – Прочностные свойства бетона

Серия	Прочность при сжатии, МПа		Границы микро-разрушения, МПа		Отношение		
	кубов $f_{c,cube}$	призм f_{cm}	нижняя f_{cm1}	верхняя f_{cm2}	$f_{cm} / f_{c,cube}$	f_{cm1} / f_{cm}	f_{cm2} / f_{cm}
воздушно-сух.	30,3	24,9	11,5	20,5	0,78	0,46	0,82
водонасыщен.	27,1	23,9	9,6	18,8	0,84	0,40	0,79

Следует отметить, что у бетона на смешанном вяжущем границы микротрещинообразования в среднем на 10 % выше, чем у обычного тяжёлого бетона сопоставимой прочности. Положительное влияние добавки золы на повышение границ микроразрушения объясняется образованием более прочных связей между частицами цементно-зольного камня и зёрнами заполнителя. Экспериментами [227] показано, что сам по себе цементный камень не обнаруживает тех ярко выраженных особенностей деформирования (увеличение коэффициента поперечной деформации, внешнего объёма образца и т.д.), которые характеризуют разрушение этих материалов при сжатии в присутствии инертного заполнителя. Отсюда следует, что эти особенности обусловлены не столько свойствами цементного вяжущего, сколько его взаимодействием с заполнителем. Отмеченное явление подтверждается и результатами исследований усадочных деформаций бетонов на смешанном вяжущем.

Бетон на смешанном вяжущем характеризуется таким же начальным модулем упругости (табл.6.18), что и обычный бетон такого же класса ($E_{cm} = 31$ ГПа для $C^{16}/_{20}$ [228, табл.6.2]).

Значение коэффициента Пуассона для бетона с добавкой золы выше нормируемого для обычного тяжёлого бетона (0,2) и составляет 0,28. Предельная сжимаемость (продольные деформации при нагрузке, предшествующей разрушению) для бетона в воздушно-сухом и водонасыщенном состояниях соответственно составляют 1,61 и 1,97 мм/м, то есть в водонасыщенном состоянии на 22 % выше, что вполне закономерно. Для обычного тяжёлого бетона сопо-

ставимой прочности эта характеристика находится в пределах 1,3...1,5 мм/м.

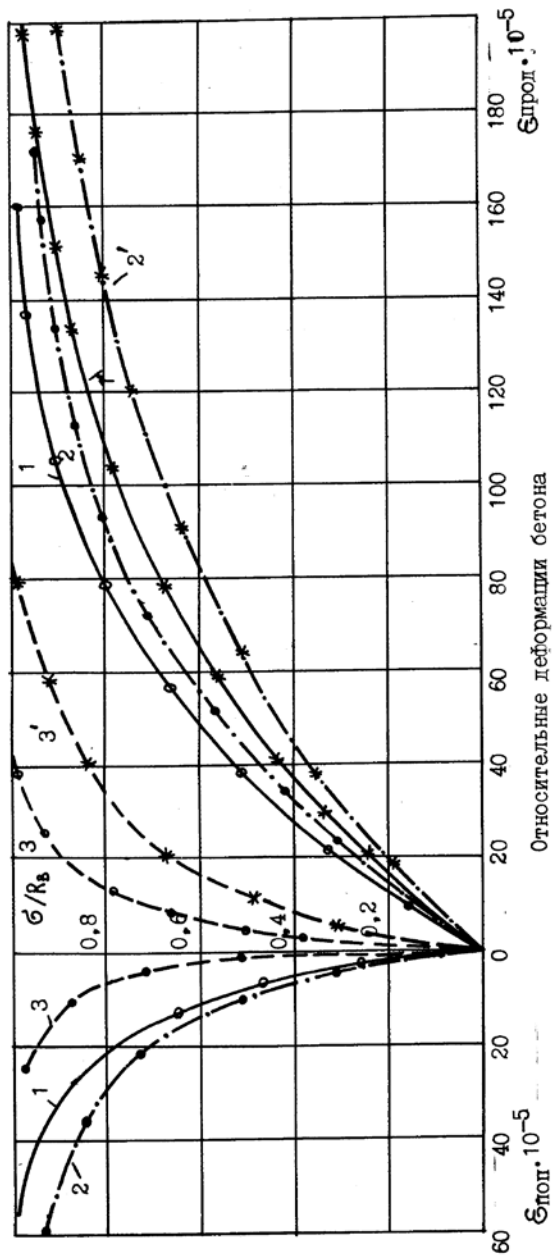
Таблица 6.18 – Деформативные свойства бетона на смешанном вяжущем

Серия	Модуль упругости, E_{cm} МПа	Коэффициенты		Предельная сжимаемость, ϵ_c , мм/ м
		Пуассона	упругости	
Воздушно-сухие	31060	0,28	0,89	1,61
Водонасыщенные	28600	-	-	1,97

Пластические деформации (деформации ползучести за время выдержки под кратковременной нагрузкой при испытании) составляют примерно 11 % от полных при напряжениях, соответствующих нижней границе микроразрушений и 30 % - при напряжениях, равных верхней условной границе микроразрушений (рис.6.3).

Необходимо отметить, что бетон с 20 %-ным содержанием золы (цемента - 280 кг, песка - 790 кг, щебня - 1080 кг, воды - 166 л, золы - 70 кг, ОК = 2...3 см) проявляет аналогичный характер изменения деформационных характеристик (рис.6.3).

При рассмотрении результатов по прочности пропаренных образцов на цементно-зольном вяжущем необходимо иметь ввиду эффект “обоймы”, заключающийся в том, что при расширении бетона в относительно малых и жёстких формах происходит уплотнение смеси и как следствие - повышение прочности бетона. Показано [229], что прочность образцов на напрягающемся цементе, полученном при введении сланцевой золы, в условиях связанных деформаций на 20...30 % выше прочности, определяемой по образцам, расширяющимся свободно. Применительно к железобетонным конструкциям это означает, что все положительные свойства бетонов на смешанном цементно-зольном вяжущем в полной мере относятся



1, 1' - упругие деформации; 2, 2' - полные деформации; 3, 3' - пластические деформации

Рисунок 6.3 – Изменение продольных и поперечных относительных деформаций в зависимости от уровней напряжений сжатия для бетона на смешанном вяжущем (30 % золы) в воздушно-сухом (1, 2, 3) и водонасыщенном (1', 2', 3') состояниях

лишь к внутренней части конструкции, то есть зоне обжатой арматурой или формой. Для поверхностного слоя может возникнуть опасность ослабления ввиду отсутствия ограничителя деформаций.

В целом, тяжёлый бетон на цементно-зольном вяжущем характеризуется высокими прочностными и деформационными свойствами, что положительно сказывается на его долговечности и надёжности.

6.4.3 Гипотеза о механизме упрочнения бетонов на смешанном вяжущем

Как видно из полученных результатов (табл.6.12...6.15), замена сланцевой золой части (10...30 %) цемента в большинстве случаев не снижает, а активизированная зола существенно повышает прочность бетона после пропаривания. Одновременно смеси обладают большей подвижностью, то есть прочность бетона сохраняется на уровне контрольного состава либо растёт при неизменном В/(Ц+З) отношении. При введении кислых зол такой эффект не наблюдается и, естественно, он требовал объяснения.

По мнению ряда авторов [230,231], частицы золы выполняют в твердеющем цементном камне роль центров кристаллизации. Зольное стекло является в основном подложкой для гидратных новообразований цементного камня, которые относят к гидросиликатам группы C_2SH_2 . По данным определения микротвёрдости толщина этого контактного слоя достигает 5...6 мкм и более. В результате сульфатно-щелочной активизации к возрасту 180 суток отмечается взаимодействие зольного стекла с $Ca(OH)_2$ с образованием второго (внутреннего) слоя из кристаллов лепестковой формы, по составу близкого к С-S-H. К возрасту трёх лет в системе резко падает содержание $Ca(OH)_2$, а низкоосновные гидросиликаты кальция становятся преобладающими гидратными новообразованиями.

Отмеченные особенности в большей степени относятся к активизированной сланцевой золе, поскольку она содержит гидратированные алюминаты, $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Последние, являясь кристаллическими затравками, ускоряют гидратацию цементных минералов. Это подтверждается данными табл.6.15, где домолотая, но не гидратированная зола снижает прочность пропаренного бето-

на. Несомненно, этот фактор вносит свою долю в обеспечение прочности цементно-золяного бетона.

Как установлено рентгенографическими и дифференциально-термическими исследованиями, ускорение образования этtringита в цементно-золяном вяжущем также способствует ускорению формирования структуры и набору ранней прочности бетона. Реакция этtringитообразования ускоряется с увеличением содержания алюминатной составляющей за счёт портландцемента.

Что касается пуццолановой активности стекловидной фазы золы то необходимо отметить, что в раннем возрасте она не оказывает определяющего влияния, поскольку прочность бетонов на смешанном вяжущем интенсивно нарастает в более поздние сроки (28...60 суток). На это указывают и ряд авторов [77, 89, 93, 232].

Пластифицирующий эффект золы не оказывает решающего влияния на прочность бетона, так как она растёт даже при постоянном $V/(Ц+З)$ отношении и более подвижной смеси.

Замечено, что с увеличением расхода золы свыше 30...40 % в смешанном вяжущем прочность бетона по сравнению с контрольными образцами снижается. Вероятнее всего этот эффект необходимо связать с предельными деформациями расширения материала, приводящими к его разуплотнению.

Из литературы [89] известно, что медленное гашение свободного CaO при гидратации пылевидной сланцевой золы, несмотря на её размол до удельной поверхности $2500...3000 \text{ см}^2/\text{г}$, происходит частично в затвердевшем камне. Это сопровождается расширением объёма твёрдой фазы, величина которого в зависимости от условий твердения и основности зол составляет от 13 до 119 % первоначального объёма. При этом установлено, что максимальное расширение твёрдой фазы не совпадает с интенсивной кристаллизацией этtringита, образующегося при твердении золяного вяжущего. Кристаллизация заканчивается раньше, чем процесс гидратации свободного оксида кальция, сопровождающийся значительным увеличением объёма. Величина деструкции в период образования первичного скелетного сростка, а следовательно, и снижение прочности золяного камня возрастают от средне- к высокосновным составам зол.

Нами сделано предположение, что на определённом этапе формирования структуры цементного камня или бетона на смешанном вяжущем деформации расширения от гидратации свободной СаО могут сыграть положительную роль.

Известно [5, 6], что процесс твердения цементного камня и бетона сопровождается усадкой. Последняя вызывается рядом причин, из которых важнейшими считают:

а) действие капиллярных сил, возникающих в цементном камне при испарении воды из капилляров с радиусами менее 10^{-7} м;

б) удаление адсорбционно-связанной воды из тоберморитового геля.

Усадочные деформации вызывают в свою очередь усадочные напряжения, которые могут явиться причиной снижения прочности или даже локального разрушения (образования трещин) по кристаллизационным контактам.

В бетоне усадочные явления проявляются тем, что цементный камень в процессе своего твердения не обжимает заполнитель, а стремится оторваться от него [233, 234]. При сохранении же связи цементного камня с поверхностью заполнителя силами адгезии цементный камень в зоне контакта с зерном заполнителя оказывается растянутым и должен быть более рыхлым и пористым. Зачастую под зёрнами крупного заполнителя скапливается седиментационная вода.

В связи с вышеизложенным, можно предположить, что деформации расширения, развиваемые в бетоне на смешанном вяжущем от гидратации свободного СаО, в определённой мере будут противодействовать развитию усадочных деформаций, улучшению контакта цементного камня с заполнителем и усилению кристаллизационных контактов.

С этой целью нами изучен механизм формирования цементного камня в бетонах с различным содержанием золы (табл.6.19) в процессе естественного твердения.

Методика испытаний была принята по [235]. В опытах использовали образцы-призмы размерами 10x10x40 см, которые с момента изготовления и до 3 суток хранились в формах в камере нормально-влажностного твердения. После извлечения из форм торцы призм гидроизолировали и на две противоположные стороны устанавли-

вали индикаторы для измерения деформаций. Образцы хранились в вертикальном положении в отдельном помещении при температуре $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$ и относительной влажности $(60 \pm 5)\%$.

Таблица 6.19 – Составы бетонов для исследования деформаций усадки

Вид и количество добавки, % от массы вяжущего	Подвижность, см	Содерж. золы в вяжущ.. %	Расход материалов, кг /м ³				
			цемент	зола	песок	щебень	вода
-	3	-	270	-	890	1044	200
-	3	20	216	54	890	1044	182
-	4	30	189	81	890	1044	177
3 % CaCl ₂	3	100	-	270	890	1044	150

По результатам испытаний вычисляли среднее значение абсолютных деформаций $\Delta l_1(t)$ в мм для каждого образца как среднее арифметическое приращений (по отношению к начальному отсчёту) показаний приборов по двум противоположным граням соответствующего образца.

По средним абсолютным значениям деформаций вычисляли относительные величины деформаций $\epsilon_1(t)$ по формуле:

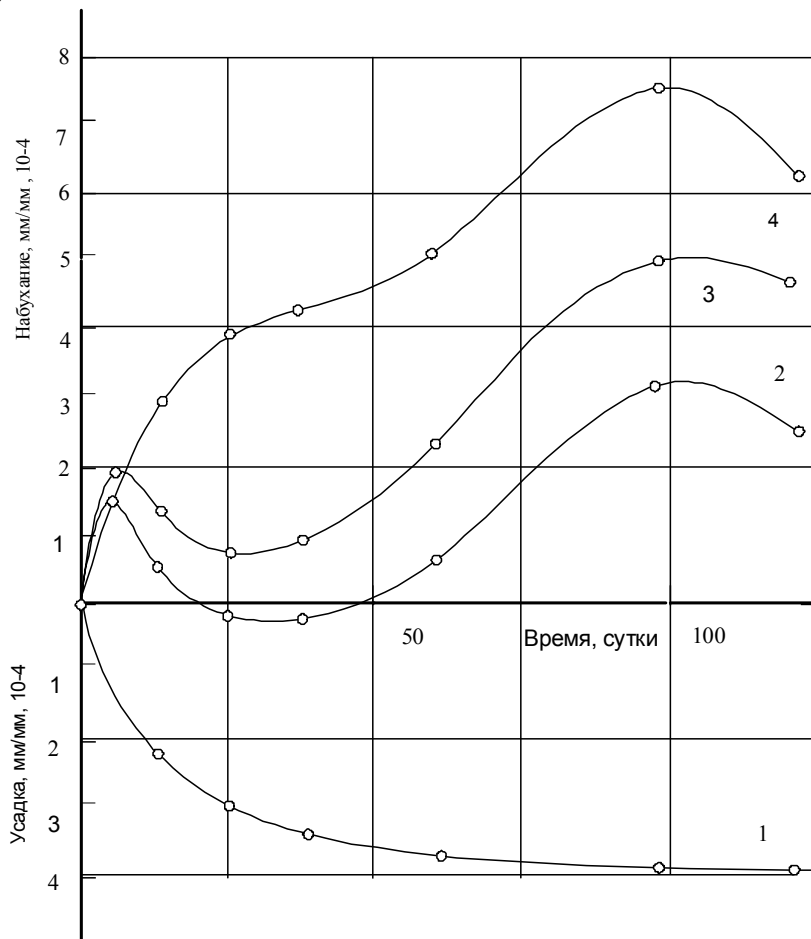
$$\epsilon_1(t) = \frac{\Delta l_1(t)}{l_1} \quad (6.12)$$

где l_1 - база измерения деформаций, мм.

Параллельно образцы взвешивали. Результаты испытаний приведены на рисунках 6.4 и 6.5. Усадка бетона на цементном вяжущем без добавки золы протекает более интенсивно в начальные сроки, в период активного формирования структуры и тесно связана с влаготерями образцов. Предельная величина усадки в возрасте 150 суток составляет 0,42 мм/м, влаготери составляют 3,8 %.

На деформации расширения, развиваемые бетонами на цементно-зольном и зольном вяжущих, наложались деформации усадки. Несмотря на это, бетон на зольном вяжущем (золобетон) в процессе

твердения претерпевает только деформации расширения (рис.6.4), которые никак не согласуются с его влагопотерями и затухают к 150 суткам, достигая максимальной величины 0,45 мм/м. При этом на графике отчетливо просматриваются два периода наиболее интенсивного развития деформаций: от 1 до 25 суток и от 75 до 100 суток.



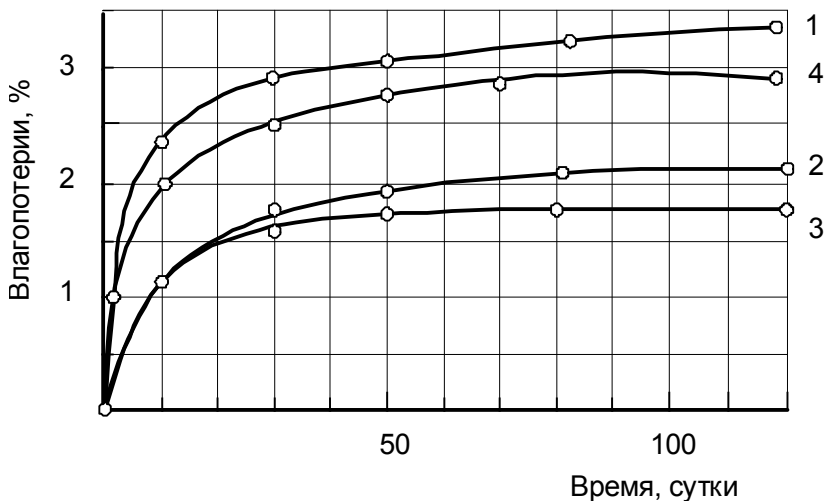
1-4 – бетон, содержащий золу взамен цемента в количестве 0, 20, 30 и 100 %

Рисунок 6.4 – деформации усадки (набухания) бетонов в процессе твердения

Кривые деформаций расширения бетонов на цементно-зольном вяжущем также характеризуются двумя периодами интенсивного роста деформаций: от 1 до 5...7 суток и от 40 до 100 суток. Величина расширения в возрасте 100 суток составляет 0,3...0,5 мм/м и в дальнейшем прирост расширения компенсируется усадкой.

Интенсивный прирост деформаций расширения цементно-зольного вяжущего к 5...7 суткам твердения обусловлен гашением свободной СаО (оксидное расширение) и частично за счет кристаллизации этtringита (сульфоалюминатное расширение), ускоренное образование которого нами отмечалось ранее (раздел 6.3). Оксидное расширение цементного камня обусловлено гидратацией оксидов кальция и магния, которая сопровождается образованием в формирующейся структуре большого числа мелких кристалликов Са(ОН)₂, причем, они сосредоточены преимущественно на поверхности исходных зерен СаО, то есть Са(ОН)₂ кристаллизуется на месте его образования, не заполняя при этом пор или других пространств структуры. Такая локализованная кристаллизация Са(ОН)₂ по мере прироста элементарных кристалликов вызывает увеличение объема, то есть расширение всей структуры материала.

Одновременно известь выполняет и вторую роль. Повышая пересыщение в жидкой фазе цементного камня в части СаО, известь ускоряет процесс взаимодействия гипса с алюминатной составляющей. В то же время снижается растворимость С₃А, что исключает возможность его свободного выделения из раствора. В результате зона кристаллизации этtringита приближается к поверхности частиц цемента. При этом на поверхности частиц алюминатов образуется все утолщающийся слой кристалликов этtringита, а частицы алюмината, постепенно перерождаясь в поликристаллический сросток, становятся источником деформации структуры в целом. По данным [236] скорость связывания гипса и кристаллизации этtringита уже через 1 час падает. Основная часть гипса связывается в этtringит в более позднем возрасте, когда структура сформировалась и приводит к деформациям расширения.



1-4 – то же, рисунок 6.4

Рисунок 6.5 – Влагопотери бетона в процессе усадки

Второй пик прироста деформаций (к 100 суткам) обусловлен сульфоалюминатным расширением и по величине существенно превышает первый.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными авторов [219, 220], полученными при исследовании сланцезольных цементов с добавкой негашёной и гашёной извести и различным количеством гипса. Деформации расширения растворных образцов с добавкой гашёной золы в возрасте 14...28 суток не превышают 25...30 % деформаций расширения образцов с добавкой такого же количества негашёной золы. При содержании в цементно-зольном вяжущем $SO_3 = 2...3\%$ вообще не наблюдалось сульфоалюминатного расширения, а существенная часть оксидного расширения завершилась за 7...14 суток твердения раствора. В нормальных условиях твердения ($20\text{ }^\circ\text{C}$) интенсивная кристаллизация этtringита завершилась через 5 суток, а величина сульфоалюминатного расширения составляла 2...25 %.

Значительное расширение цементного камня возможно, если каркас способен к определённой деформации. В процессе твердения структура цементного камня упрочняется и одновременно умень-

шается его способность к пластической деформации. В то же время, структура камня должна иметь достаточную прочность, чтобы передать давление расширения на жесткий каркас.

Известно [209], что гидратация CaO происходит уже при весьма низких (примерно 27 Па) значениях упругости водяных паров, то есть при отсутствии жидкой фазы. Поэтому процесс гидратации CaO рассматривается рядом исследователей [232, 236] как твёрдофазовая или топохимическая реакция. По мере связывания сланцезольного стекла в гидросиликаты обеспечивается поступление влаги к зернам свободной CaO . В сочетании с гидратацией трудногидратируемой части $\text{CaO} + \text{MgO}$ оксидное расширение обеспечивает незначительную часть прироста деформаций на второй стадии (в возрасте 100 суток).

В свою очередь деформации расширения могут быть свободными и связанными, то есть когда расширение цементного камня ограничено арматурой или кондуктором. Так как уже в раннем возрасте структура цементного камня обладает прочностью достаточной для свободного расширения и в связи с влиянием жёстких стенок кондуктора, “уплотняющих” цементный камень, свободные деформации расширения больше связанных. Последние вызывают самоупругивание в материале (по данным [229] 2...6 МПа для расширяющихся сланцезольных портландцементов) и повышение прочности. Причём больший эффект прироста прочности наблюдается в бетонах по сравнению с растворами, как в материале имеющем более дефектную структуру.

Деформации бетона при свободном расширении выше, чем при связанном, что обусловлено низкой прочностью цементного камня в раннем возрасте и его неспособностью напрягать кондуктор, а в более позднем возрасте - появлением микро- и макротрещин, которые увеличивают свободное расширение, но не вызывают дополнительного самоупругивания. По данным [237, 238] 1 % свободного расширения снижает прочность бетона на 20 %. Увеличение содержания золы в цементе свыше 40 % ведёт к росту свободного расширения и снижает самоупругивание. По данным [239] энергию самоупругивания от 2 до 5 МПа можно получить при содержании в цементе $\text{CaO}_{\text{своб}}$ от 3 до 4 %, а для получения бетонов максимальной морозостойкости на сланцезольном портландцементе оптимальным

является содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в пределах 3,0...3,5 %. Это хорошо согласуется с полученными нами результатами (см. раздел 6.1; оптимальное содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в цементно-зольном вяжущем в зависимости от подвижности смеси составляет 2,6...4,1 %) и указывает на определяющее влияние $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в формировании структуры бетона на смешанном вяжущем.

С учётом изложенного на основании результатов исследований и производственного опыта с помощью ПЭВМ по разработанной программе нами получены зависимости для расчёта прочности бетона на цементно-зольном вяжущем:

$$f_c, \text{cube} = R_{\text{ц}} \left[\frac{0,27}{\text{В}/(\text{Ц}+3)} + 0,14 \right] - 1,51 * X \quad \text{при } X \leq 3,5 \% \quad (6.13)$$

и

$$f_c, \text{cube} = R_{\text{ц}} \left[\frac{0,15}{\text{В}/(\text{Ц}+3)} - 0,1 * X \right] \quad \text{при } X > 3,5 \% \quad (6.14)$$

где $R_{\text{ц}}$ - активность цемента, МПа;

$\text{В}/(\text{Ц}+3)$ - водоцементно-зольное отношение, доли единицы;

X - содержание свободной извести в смешанном вяжущем, %.

Данные таблицы 6.20 свидетельствуют об удовлетворительной сходимости фактических и расчётных значений прочности бетона.

Таким образом, деформации расширения, развиваемые в бетоне на смешанном вяжущем в результате оксидного и сульфатоалюминатного расширения, противодействуют развитию усадочных деформаций и, в свою очередь, способствуют усилению контакта цементного камня с заполнителем и кристаллизационных контактов.

При большом содержании золы (свыше 30 % в смешанном вяжущем) наблюдаемое падение прочности происходит, во-первых, вследствие снижения активности вяжущего при разбавлении золой и, во-вторых, вследствие преобладающего деструктивного воздействия значительных свободных деформаций расширения (более 0,5...0,7 мм/м) на структуру бетона и появления трещин. Свободное расширение указывает на коррозию (разрушение) материала, в то время как связанное расширение характеризует напряжение, развиваемое в материале. Если принять связанные деформации $\epsilon_{\text{св}} = 0,3...0,5$ мм/м и модуль упругости бетона $E_{\text{см}}=31060$ МПа, то напряжение, развиваемое в бетоне составит

Таблица 6.20 – Сравнительные значения фактической и расчётной величин прочности бетона

Активность цемента, МПа	В/(Ц+З) отношение	Содержание СаО _{своб} в вяжущем, %	f _{c.cube} , МПа	
			фактическая	расчётная
48,0	0,60	0,30	32,00	30,74
48,0	0,34	0,30	46,40	45,80
48,0	0,29	1,75	49,90	51,80
48,0	0,48	2,74	31,20	31,41
48,0	0,75	2,32	19,80	21,06
48,0	0,54	3,33	34,80	33,63
48,0	0,26	3,50	47,00	47,22
48,0	0,53	4,28	30,40	29,42
48,0	0,44	4,55	30,50	30,93
48,0	0,52	5,25	23,00	25,00
40,5	0,61	0,30	23,30	22,91
40,5	0,56	3,33	33,80	33,60
40,5	0,54	4,28	33,70	31,30
43,7	0,56	1,29	25,70	25,78
43,7	0,51	6,00	25,50	23,12

$$\sigma_{ctm} = E_{cm} * \epsilon_{cb} = 9,3...15,5 \text{ МПа} \quad (6.15)$$

При недостаточной прочности бетона в зрелом возрасте после окончания формирования структуры развиваемое внутреннее давление приводит к деструкции материала. Это наблюдалось нами при изготовлении фундаментных блоков из золобетона (без цементного вяжущего) и послужило основанием для назначения величины отпускной прочности золобетона после тепловой обработки [240].

Развитие связанных деформаций расширения (за счёт жёстких стенок формы или арматуры) вызывает самонапряжение бетона и, как следствие, повышение прочности материала. Давление, развиваемое смешанным вяжущим в процессе твердения, в основном лимитируется прочностью его структуры на смятие. Развитие пластических деформаций расширения в начальный период твердения бе-

тона, либо трещинообразование в зрелом возрасте при недостаточной прочности материала снижают давление расширения. Одновременно происходит перераспределение внутренних напряжений, в результате чего ликвидируются перенапряжённые фибры и растёт структурная однородность бетона. Достижимый эффект тесно коррелируется с увеличением прочности бетона при раннем нагружении [241] или повторном вибрировании [242], а также при использовании напрягающегося бетона для преднапряжённых конструкций [243].

Кроме того, развиваемое в бетоне внутреннее давление от гидратации свободной CaO подобно прессованию [71, 238] способствует усилению кристаллизационных контактов цементного камня. Возможно, что микрочастицы или частицы цементного геля образуют при этом новые связи, подобные которым встречаются внутри слоистых систем. Кроме того, имеются доказательства [244], что при приложении давления сильная адгезия может возникнуть между C-S-H - гелем и Ca(OH)_2 .

Эффект отсутствия усадочных деформаций у бетона на смешанном вяжущем положительно сказывается при изготовлении преднапряжённых железобетонных конструкций. В этом случае меньше потери преднапряжения и выше трещиностойкость получаемых изделий, что подтверждено результатами испытаний плит пустотного настила на заводе ЖБИ в г. Барановичи..

Таким образом, изменением содержания малоактивного вяжущего - сланцевой золы и свободного CaO можно целенаправленно регулировать физико-технические свойства бетонов.

6.4.4 Разработка составов золобетона для производства фундаментных блоков

Поскольку высококальциевая зола обладает вяжущими свойствами, представляло интерес разработать составы низкомарочных бетонов, например, для фундаментных блоков только на зольном вяжущем (золобетон). По механизму твердения и свойствам золобетон относится к силикатным бетонам. Согласно [245] допускается изготавливать фундаментные блоки из плотного силикатного бетона, удовлетворяющего требованиям [246] при 100 % отпусковой

прочности. При этом класс бетона по прочности должен быть не менее $C^{10}/_{12,5}$ [247].

Как показывает опыт заводов ЖБИ г.Гродно, производство блоков из золобетона отпускной прочностью 14-18 МПа не обеспечивает требуемой долговечности золобетона. С учётом изложенного и данных подраздела 6.1 нами подобран состав золобетона класса $C^{12}/_{15}$ с отпускной прочностью $f_{с.тр.}$ не менее 19,3 МПа после тепловой обработки (табл.6.21) следующего состава:

- зола сланцевая электрофильтовая - 270 кг
 - песок кварцевый - 890 кг
 - щебень гранитный фракции 5-20 мм -1044 кг
 - вода - 152 л
 - 3% добавки $CaCl_2$ (от массы золы)
 - водный раствор $CaCl_2$ $d=1,304$ - 19 л
 - ОК - 2-4 см
- Режим пропаривания: 2+3+8 (85-90) °С+2 ч

Таблица 6.21 – Прочностные свойства золобетона

Вид и кол-во добавки, % от массы золы	Расход материалов, кг/м ³				ОК, см	$f_{с.кубе}$, МПа, через		
	зола	песок	щебень	вода		4 ч	28 сут	46 сут
2 $CaCl_2$	270	780	1180	160	1,5	21,2	26,8	44,0
3 $CaCl_2$	270	780	1180	162	2	19,0	24,5	29,7
2 K_2CO_3	270	780	1180	180	1,0	14,4	20,5	38,6
1 K_2CO_3	270	780	1180	165	0	19,6	24,0	34,8
2 $CaCl_2$	320	730	1190	170	3	23,0	29,5	42,1
1 K_2CO_3	320	730	1190	190	2	18,8	25,1	32,0

Золобетон с добавкой 1-2 % K_2CO_3 характеризуется несколько меньшей прочностью (18,8 МПа против 23,0 МПа) после ТВО по сравнению с добавкой $CaCl_2$. Кроме того, золобетонная смесь с добавкой K_2CO_3 быстро схватывается, содержит повышенное количество воды, а золобетон характеризуется меньшей морозостойко-

стью. В связи с этим, для производственных испытаний выбран состав на основе хлорида кальция.

Золобетон с расходом золы 270 кг/м^3 и добавкой 2 % хлорида кальция обеспечивает получение отпускной прочности более $f_{c,тр.} = 19,3 \text{ МПа}$. С увеличением возраста при хранении в нормально-влажностных условиях прочность золобетона существенно повышается (в среднем на 100 % по сравнению с прочностью после ТВО), что указывает на продолжающиеся процессы гидратации зольного вяжущего. Увеличение содержания хлорида кальция до 3 % приводит к снижению прочности как после ТВО, так и в более поздние сроки твердения.

Поскольку в производственных условиях возможны отклонения в режиме тепловой обработки, качестве исходных материалов, нами подобран состав золобетона с увеличенным до 320 кг/м^3 расходом вяжущего (табл.6.21). В этом случае гарантированно обеспечивается требуемая отпускная прочность золобетона после тепловой обработки ($23,0 \geq 19,3 \text{ МПа}$), а материал способен противостоять деструктивным воздействиям от гидратации свободной СаО.

При формовании блоков на конвейерной линии с немедленной распалубкой требуется высокая начальная прочность бетона, поэтому нами исследована возможность изготовления фундаментных блоков на смешанном вяжущем и из мелкозернистого бетона (табл.6.22).

Бетоны на смешанном вяжущем имеют более высокую прочность, чем на цементе при одинаковом расходе. В составе 50% золы + 50 % цемента достигнута требуемая прочность для блоков при минимальном содержании вяжущего 200 кг/м^3 , а при замене золой только 40% цемента можно отказаться от добавки хлористого кальция. Опыты показали, что стеновые блоки можно изготавливать из мелкозернистого бетона. Так, при расходе цемента 130-170 кг и золы $220\text{-}250 \text{ кг/м}^3$ после ТВО получен бетон класса $C^{12}/15$ (табл.6.22).

По стандартным методикам [226, 256, 259] нами определены физико-механические и деформационные свойства золобетона (составы с расходом золы 270 и 320 кг/м^3 и добавкой 2 % CaCl_2 , табл.6.21). Результаты испытаний приведены в табл.6.23 и 6.24.

Таблица 6.22 – Свойства золобетона на смешанном вяжущем

Характеристика состава	Расход материалов, кг/м ³					Ca Cl ₂ %	f _{c,cube} , МПа, после ТВО		
	це-мент	зо-ла	пе-сок	ще-бень	во-да		4 ч	28 сут	46 сут
Заводской	252	-	762	1200	143	-	17,5	19,0	-
70% зо-лы+30% цем.	76	176	762	1200	130	2	21,5	23,8	-
40% зо-лы+60% цем.	151	101	762	1200	134	-	26,1	26,4	-
50% зо-лы+50% цем.	126	126	762	1200	139	2	17,3	22,9	-
50% зо-лы+50% цем. мелкозернистый бет.	100	100	920	1100	155	2	17,0	21,4	-
то же	130	250	1640	-	206	-	17,8	29,1	-
то же	170	220	1630	-	208	-	18,3	26,3	-
то же	200	150	1670	-	208	-	16,0	25,4	-
то же	-	450	1430	-	200	2	24,2	27,1	41,7
то же	-	550	1280	-	240	2	25,6	28,8	-

Примечания:

1. Подвижность смесей ОК=1-2 см

1. Режим ТВО – 2+3+8 (95°С) +2 ч

Таблица 6.23 – Физические свойства и морозостойкость золобетона

Расход золы, кг/м ³	Вид образцов	Средняя плотность, кг/м ³	Влажность, %	Водопоглощение по массе, %	Марка по морозостойкости
270	кубы	2300	1,29	2,61	F100
	призмы	2310	1,28	2,56	
320	кубы	2320	1,28	2,51	F100

Значение начального модуля упругости золобетона составляет в среднем 23850 МПа, что на 11,7 % ниже расчетного значения модуля упругости для тяжёлого бетона класса C¹²/₁₅, но близко значению модуля упругости для бетона класса C⁸/₁₀ (E_{cm}=24000 МПа).

Таблица 6.24 – Прочностные и деформационные свойства золобетона

Прочность при сжатии, МПа		Отношение $f_{cm} / f_{c,cube}$	Границы микроразрушения, МПа		Отношение		Коэф. Пуассона, ν_c	Пред. сжимаемость, мм/м
кубов	призм		нижняя	верхняя	f_{cm1} / f_{cm}	f_{cm2} / f_{cm}		
$f_{c,cube}$	f_{cm}		f_{cm1}	f_{cm2}				
29,5	23,1	0,73	10,1	17,6	0,44	0,77	0,27	1,78

Значение коэффициента Пуассона для золобетона составляет $\nu_c = 0,27$. Для тяжёлого бетона значение этой характеристики составляет 0,2 [228]. Все это указывает на относительно большую деформативность золобетона по сравнению с обычным бетоном. Для насыщенного водой золобетона (водопоглощение $W_n = 2,56\%$) отмечено снижение модуля упругости на 34 % при уменьшении прочности при сжатии в среднем на 23 %.

Начальная граница микроразрушений структуры золобетона соответствует напряжениям равным $f_{cm1} = 10$ МПа. Следовательно, для обеспечения долговечности и надежности конструкций, изготовленных из золобетона, расчётное сопротивление на сжатие в них не должно превышать 10 МПа.

6.5 Коррозионная стойкость стальной арматуры и бетона

6.5.1 Методика исследований

Повышенное содержание ионов SO_3 (до 10 %) в сланцевой золе обуславливает опасность коррозии арматуры при использовании её для изготовления железобетонных изделий. В связи с этим требовалось установить предельное содержание золы в смешанном вяжущем при изготовлении железобетонных изделий в зависимости от класса бетона, его плотности и условий эксплуатации.

Процесс коррозии стали в бетоне имеет электрохимическую природу, что позволяет широко применять электрохимические методы исследования коррозии металлов. Эти методы позволяют измерять величину стационарного потенциала стали во времени, ём-

кости и сопротивления двойного электрического слоя под влиянием изменений свойств бетона, получать анодные и катодные поляризационные кривые “потенциал - ток” (потенциостатические кривые) [248].

Установка для снятия потенциостатических кривых была собрана по схеме: потенциостат, миллиамперметр, электрохимическая ячейка (рис.6.6) [249].

Потенциостатические кривые снимались в следующей последовательности:

- на рабочий электрод налагался потенциал - 3000 мВ в течение 10 минут;

- устанавливался потенциал 1300 мВ и ступенчато, через 100 мВ, образец анодно поляризовался со скоростью 6 В/ч (100 мВ/мин) до потенциала питтингообразования.

Потенциал, подаваемый на рабочий электрод, отличается от регистрируемого на величину его омического падения в бетоне.

Омическое сопротивление замерялось на установке с помощью моста Р5016 на частоте 500 Гц с целью исключения поляризации рабочего электрода после снятия потенциостатической кривой. Расчет действительного потенциала φ_d после снятия кривых производился по формуле

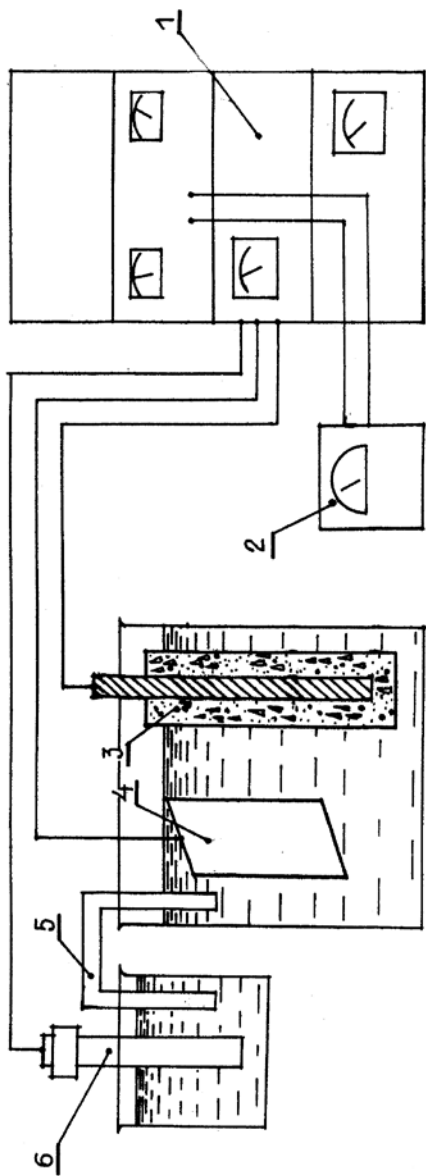
$$\varphi_d = \varphi - I * \rho \quad (6.15)$$

где φ - задаваемый потенциал, В;

I - поляризующий ток, А;

ρ - омическое сопротивление, Ом.

Результаты испытаний оформлялись в виде графиков в координатах: по оси ординат - действительный потенциал арматуры φ_d , мВ, по оси абсцисс - плотность тока i , мкА/см², получаемая делением поляризуемого тока на площадь поверхности арматуры. Анодная потенциостатическая кривая для бетона на цементном вяжущем приведена на рис.6.7. Степень запассивированности арматуры оценивалась по расположению анодной кривой относительно критической точки (плотность тока не должна превышать 10 мкА/см² при



1- Потенциостат; 2- миллиамперметр; 3- железобетонный образец; 4 – вспомогательный электрод; 5 – электролитический ключ; 6- каломельный электрод

Рисунок 6.6 – Установка для снятия потенциостатических поляризационных кривых

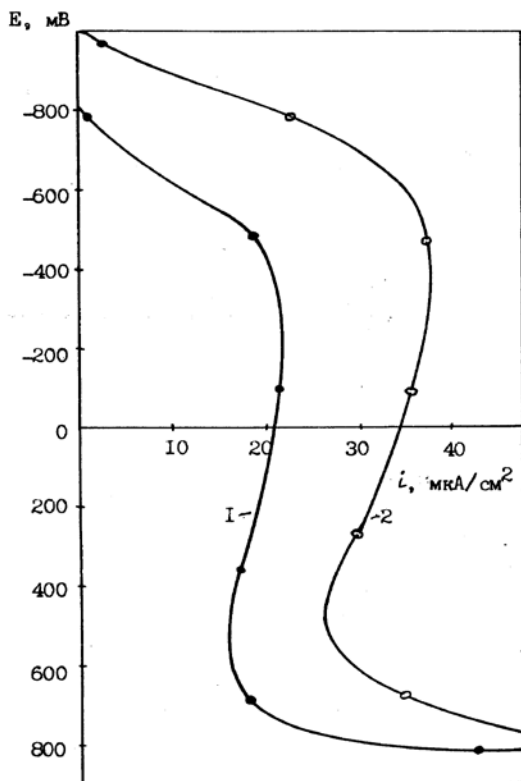
потенциале +300 мВ). Плотность тока менее 10 мкА/см² указывает на хорошо запассивированную систему, при $i = 10...20$ мкА/см² сталь находится в неустойчивом пассивном состоянии, если же $i > 20$ мкА/см² - арматура корродирует.

Образцы-балочки размером 50x50x200 мм, центрально армированные стержнями диаметром 10 мм из арматуры А-1(S-240) или проволоки В-1, готовили из бетонных смесей исследуемых составов (табл.6.25) по методике [249].

Таблица 6.25 – Характеристика бетонных смесей

№ состава	Вид изделий	Класс бетона	Расход цемента кг/м ³	Содержание золы, %	Осадка конуса, см	Содержан. песка в смеси зап.	В/(Ц+З) отношение
1.	Прогоны	C ¹⁶ / ₂₀	306	-	2...3	0,41	0,57
2.	Лестн. марши	C ¹⁶ / ₂₀	245	20	2...3	0,41	0,53
3.	Сваи	C ²⁰ / ₂₅	353	-	2...3	0,42	0,49
4.	Сваи	C ²⁰ / ₂₅	282	20	2...3	0,42	0,44
5.	Сантех-	C ¹² / ₁₅	396	-	14...16	0,56	0,56
6.	кабины	C ¹² / ₁₅	317	20	14...16	0,56	0,56
7.	Шахты	C ¹² / ₁₅	350	-	10...12	0,44	0,65
8.	лифтов	C ¹² / ₁₅	280	20	10...12	0,44	0,61
9.		C ¹² / ₁₅	245	30	10...12	0,44	0,57

Примечание – режимы ТВО - составы 1...4 : 2+3+8 (85 °С)+2 ч; составы 5...6 : 1+3+4 (80...85 °С) + 2 ч; составы 7...9 : 2+3+6 (80 °С)+2 ч



1 – контрольные образцы; 2 – с заменой 20 % цемента золой

Рисунок 6.7 – Анодные потенциостатические кривые с предварительной катодной поляризацией при коррозии арматуры в бетоне класса $C^{16}/_{20}$

Условия испытаний выбирались исходя из следующего. По три образца каждого состава выдерживали в воде в течение 10 суток и снимали начальные поляризационные кривые (от стационарного потенциала) или кривые с предварительной катодной поляризацией арматуры. Поскольку в высушенном бетоне сталь не корродирует, а насыщение бетонных образцов водой замедляет коррозию стальной арматуры ввиду ограничения диффузии кислорода, была принята методика, резко ускоряющая коррозионные процессы арматуры:

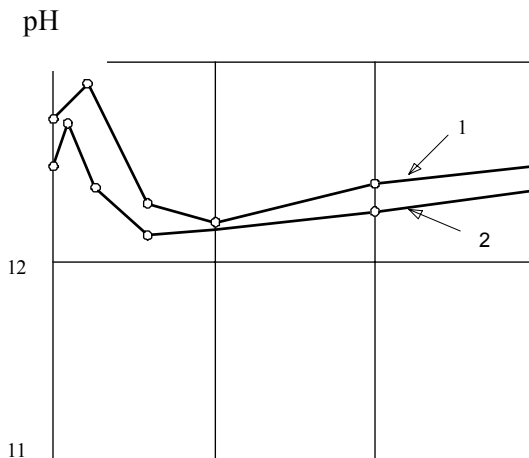
насыщение в воде 8 ч, высушивание при $t = 45...50$ °С в течение 16 ч, что составляло 1 цикл испытаний.

Измерение pH цементного и цементно-зольного геля производилось с помощью pH-метра "pH-150". Используемые электроды - стеклянные типа ЭСЛ-41Г-04. Перед проведением исследований электроды в течение 8 ч вымачивались в 0,1 N растворе HCl. Щёлочность замерялась на установке, представляющей собой пластмассовую ёмкость объёмом 50 мл, наполненную цементным гелем с погруженными в него электродами. Цементный гель нормальной густоты (с золой и без неё) перемешивали в течение 3 мин, помещали в ёмкость и уплотняли посредством 5...6 ударов о стол. Затем измерительный электрод погружали в гель таким образом, чтобы вся его сферическая часть находилась в геле. На поверхность цементного геля наливали слой воды высотой 30 мм; с этой плёнкой приводился в соприкосновение проточный электрод.

6.5.2 Анализ результатов исследований коррозии арматуры в бетоне

Вначале оценим влияние сланцевой золы на состояние поровой жидкости бетона. Необходимо отметить, что щёлочность в цементном геле без золы практически сразу после затворения водой (через 3 мин) создаёт благоприятные условия для формирования пассивирующей плёнки на поверхности металла. Значение pH в этот момент времени равно 12,7. Затем pH незначительно изменяется и к первым суткам стабилизируется и в последующем имеет значение около 12,45. Цементно-зольный гель в начальные сроки характеризуется большей интенсивностью нарастания щёлочности поровой жидкости (рис.6.8). Через 3 мин после затворения смешанного вяжущего водой значение $\text{pH} = 12,82$. По истечении 1 суток твердения величина pH стабилизируется около 12,48.

По изменению pH поровой жидкости смешанного вяжущего можно сделать вывод о том, что замена цемента золой повышает щёлочность поровой жидкости и, следовательно, не может явиться причиной коррозии арматуры.

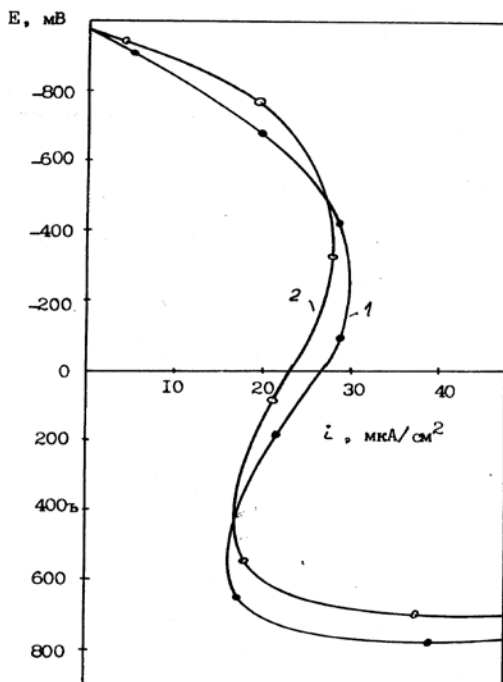


1-рН цементно-зольного камня; 2- рН – цементного камня

Рисунок 6.8 – Изменение рН поровой жидкости цементного геля и камня

В процессах ассимиляции ионов водорода при коррозии арматуры важную роль играет омическое сопротивление бетона. Добавка золы повышает в 1,5...2 раза омическое сопротивление бетона. Так, для бетона класса $C^{16}/_{20}$ с 74 Ом до 136 Ом, класса $C^{20}/_{25}$ - с 68 до 140,5 Ом. Это свидетельствует о повышении плотности бетонов с золой, что влечет за собой и увеличение доли омического и анодного контроля процесса коррозии арматуры.

На рис.6.7, 6.9 представлены анодные потенциостатические кривые с предварительной катодной поляризацией. Ход анодных кривых показывает, что замена части цемента сланцевой золой не вызывает коррозии арматуры в бетоне. Несколько более активизированное состояние арматуры в бетоне с золой для класса $C^{16}/_{20}$ можно объяснить малым расходом цемента и большим влиянием золы, хотя оно не говорит нам о развитии коррозии стали.



1 – контрольные образцы; 2 0 с заменой 20% цемента золой

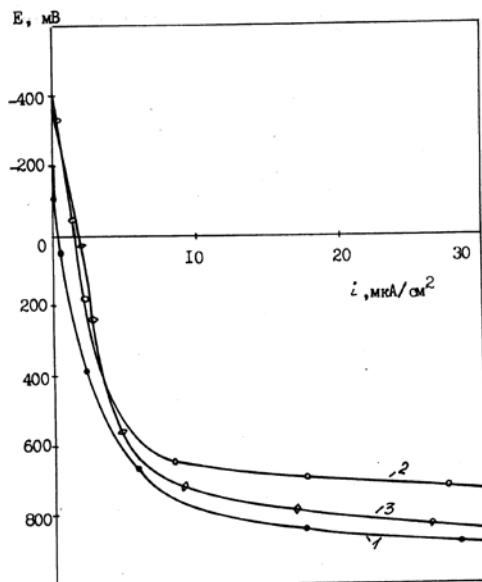
Рисунок 6.9 – Анодные потенциостатические кривые с предварительной катодной поляризацией при коррозии арматуры в бетоне класса $C^{20}/_{25}$

Судя по стационарному потенциалу арматуры в бетоне электро-фильтровая зола оказывает отрицательное действие на формирование пассивирующего слоя на поверхности арматуры. Так, если потенциал стали в бетоне без добавки золы равен:

	30 циклов	60 циклов
для $C^{16}/_{20}$	$\varphi_{ст} = - 177$ мВ	- 265 мВ
для $C^{20}/_{25}$	$\varphi_{ст} = - 251$ мВ	- 338 мВ
то с введением золы он снижается:		
для $C^{16}/_{20}$	$\varphi_{ст} = - 226$ мВ	- 270 мВ
для $C^{20}/_{25}$	$\varphi_{ст} = - 257$ мВ	- 323 мВ

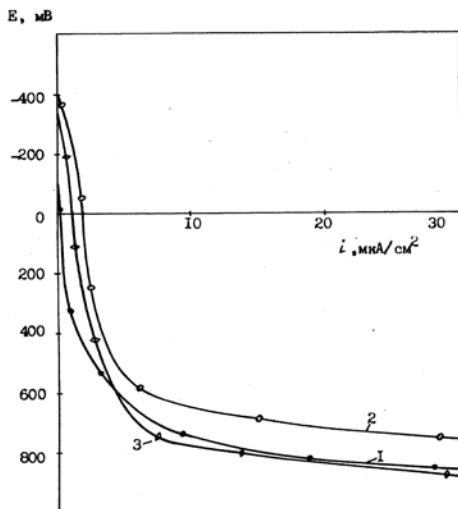
С увеличением продолжительности испытаний значения $\Phi_{ст}$ для соответствующих классов бетона выравниваются. Долговременные испытания способствуют росту плотности бетонов. В большей степени это наблюдается у бетонов на смешанном вяжущем (рис.6.10), на что указывает величина и рост омической составляющей контроля процессов коррозии арматуры.

Ход анодных поляризационных кривых (рис.6.10...6.12) показывает, что с увеличением числа циклов испытаний состояние арматуры в бетоне улучшается. При этом, также как и до испытаний несколько в худшем состоянии находится сталь в бетоне классов $C^{16/20}$ и $C^{12/15}$ на смешанном вяжущем (с добавкой 30 % золы). При этом во всех случаях плотность тока не превышает 10 мкА/см^2 при потенциале $+300 \text{ мВ}$, что указывает на хорошо запассивированную систему.

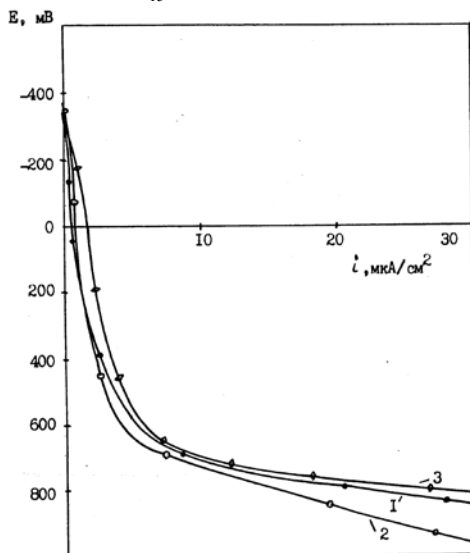


1 – начальные; 2 – через 20 циклов; 3 – в возрасте 9 месяцев

Рисунок 6.10 – Анодные потенциостатические кривые при коррозии арматуры в бетоне класса $C^{12/15}$

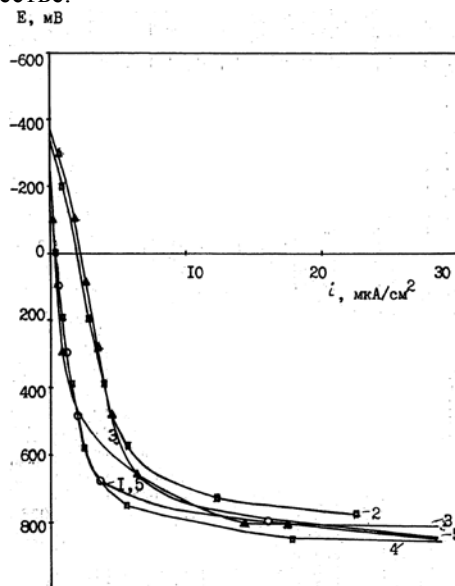


1 – начальные; 2 – через 20 циклов; 3 – в возрасте 9 месяцев
 Рисунок 6.11 - Анодные потенциостатические кривые при коррозии арматуры в бетоне класса $C^{12}/_{15}$ с заменой 20 % цемента золой №1



1 – начальные; 2 – через 20 циклов; 3 – в возрасте 9 месяцев
 Рисунок 6.12 - Анодные потенциостатические кривые при коррозии арматуры в бетоне класса $C^{12}/_{15}$ с заменой 30 % цемента золой №1

Циклонная зола, содержащая меньшее количество ионов SO_3 , в меньшей степени влияет на состояние арматуры в бетоне (рис.6.13) и при прочих равных условиях может вводиться в бетонную смесь в большем количестве.



1 – без золы; 2 и 3 – соответственно 10 и 20 % золы через 30 циклов; 4 и 5 – то же, через 60 циклов испытаний

Рисунок 6.13 – Анодные потенциостатические кривые при коррозии арматуры в бетоне класса $C^{12}/_{15}$ с заменой части цемента активизированной золой №3

Коррозия стали при введении сланцевой золы обусловлена наличием в золе ионов SO_3 : 6...10,5 % - для электрофилтровой и 3...6 % - для циклонной (по данным [89] в виде соединений $CaSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 и др.). Действующие нормативные документы [96] ограничивают содержание SO_3 в золе до 3,5 %.

Поскольку количество $CaO_{своб.}$ образующегося при сжигании пылевидного сланца, в несколько раз превышает эквивалентное содержание серы в топливе, свободный CaO способен полностью связать сернистый газ из дымовых газов в ангидрит. Отсюда количество SO_3 связанное в $CaSO_4$ несравненно выше, чем в соединения

типа R_2SO_4 . Кроме того, $CaSO_4$ является малорастворимым соединением, значительная часть его связывается в гидросульфоаломинаты кальция. Учитывая это, можно предположить, что на состояние арматуры в бетоне реально влияние оказывает не более половины содержащегося в золе SO_3 . Расчеты показывают, что содержание в вяжущем 20 % электрофильтовой сланцевой золы ($SO_3 = 5\%$) для бетона класса $C^{16}/_{20}$ по количеству SO_3 эквивалентно введению в бетон 1,77 % Na_2SO_4 .

Как показали результаты исследований, в бетонах класса $C^{16}/_{20}$ и ниже нецелесообразна с точки зрения коррозии арматуры замена более 20 % цемента электрофильтовой сланцевой золой. Содержание же циклонной золы в смешанном вяжущем может быть увеличено на 7...10 % по сравнению с электрофильтовой.

6.5.3 Морозостойкость и водонепроницаемость бетона

К ряду железобетонных изделий, используемых в гражданском строительстве (элементы входа, камни бортовые, плитки тротуарные и другие), предъявляются требования по долговечности. В связи с этим возникла необходимость уточнить влияние сланцевой золы на морозостойкость и водонепроницаемость бетона.

Введение активных минеральных добавок, к которым относится и зола, обычно не способствует повышению морозостойкости бетона. Однако существенное повышение плотности бетона и уменьшение водопотребности бетонной смеси при использовании золы в значительной мере компенсирует этот отрицательный эффект. Большинство исследований и практический опыт подтверждают достаточно высокую морозостойкость бетона с использованием золы. Как показано в работах [250, 251], морозостойкость бетона при применении качественного сырья и надлежащей технологии находится в допустимых пределах. Снижение морозостойкости бетона компенсируется технологическими факторами, в частности, введением воздухововлекающих добавок, применением высокоактивных цементов и другими. Практика показывает, что возможно получение золосодержащих бетонов с высокой морозостойкостью [252, 253]. Строительные нормы Украины [254] предусматривает приме-

нение золы в бетонах с маркой по морозостойкости до F200, а рекомендации НИИЖБа - до F300 [96].

Зола повышает стойкость бетона в пресных и сульфатных водах, так как снижает содержание свободного гидроксида кальция и трехкальциевого гидроалюмината. Образующиеся при взаимодействии золы с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в период твердения бетона гидратные новообразования способствуют дополнительному уплотнению цементного камня, что благоприятно сказывается на стойкости бетона [253, 255]. Введение золы в бетон приводит к уменьшению содержания крупных пор; в структуре преобладают мелкие поры. Уменьшается количество сообщающихся пор. Мелкие фракции золы частично кольматируют поры.

Результаты определения параметров структурной пористости по методике [256] бетона, изготовленного с использованием активированной сланцевой золы-уноса, представлены в таблице 6.26.

Таблица 6.26 – Характеристики структурной пористости бетонов

Состав бетона	Плотность бетона, ρ_c кг/м ³	Общий объем открытых пор, %	Средний размер пор усл.един.	Однородн. пор по размерам	Коэффиц. микропористости
Ц : П : Щ : В = 1:2,2:3,7: 0,55 ОК = 6...7 см	2360	10,8	0,78	0,4	0,78
(Ц+3) : П : Щ : В = (0,7+0,3): 2,2:3,7: 0,49; ОК=6...7 см	2340	9,8	0,34	0,4	0,89

Добавка золы снижает с 10,8 до 9,8 % общий объем открытой капиллярной пористости бетона. Одновременно наблюдается значительное (в 2...3 раза) снижение среднего размера пор в бетоне на смешанном вяжущем при сохранении показателя однородности распределения пор по размерам на прежнем уровне, что можно объяснить снижением водопотребности смеси и самоуплотнением бетона за счет связанных деформаций расширения. Повышенное значение коэффициента микропористости для образцов с добавкой золы свидетельствует об увеличении относительного количества в нем микропор по сравнению с таковым для обычного цементного бетона.

Известно [255], что бетоны на сланцезольном портландцементе имеют пониженную капиллярную пористость. Однако с увеличением содержания свободной извести в цементе выше 3,5...4 % капиллярная пористость начинает возрастать. Это обусловлено образованием сети микротрещин в структуре бетона вследствие чрезмерного расширения, вызванного гашением избыточного количества $\text{CaO}_{\text{своб}}$. При этом оптимальным содержанием $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в цементе для обеспечения максимальной морозостойкости считают [205] 3,0...3,5 %.

Существенное влияние на морозостойкость бетона оказывают капиллярные поры. Такую пористость цементного камня $\Pi_{\text{кап}}$, % можно определить, зная степень гидратации цемента α , по формуле [257]

$$\Pi_{\text{кап}} = (V - 0,5 * \alpha * Ц) * 100 \quad (6.15)$$

где V и $Ц$ - соответственно расходы воды и цемента в кг/м^3 бетона.

В опытах микрокапиллярная пористость оценивалась на бетонных образцах - кубах с ребром 100 мм по разнице между содержанием открытых пор в бетоне Π_0 , определяемых по водопоглощению за 2-е суток высушенных до постоянной массы при 105 °С образцов и объемом заполненных водой пор Π_m в образцах, достигающих равновесной влажности при хранении на воздухе (относительная влажность $\varphi = 98...100$ % и при температуре $t = 20 \pm 2$ °С) в течение 30 суток.

Прогнозируемая морозостойкость оценивалась нами по “компенсационному фактору”, используемому ранее в [258]. “Компен-

сационный фактор” - Φ_k представляет собой отношение суммы процентного содержания пор в уплотнённой смеси, заполненных воздухом или газом, $P_v, \%$ и контракционных пор $P_{кон}, \%$ к объему капиллярных пор, $P_{кап}, \%$. Контракционную пористость рассчитывали по формуле

$$P_{кон} = 12 * C / \rho_c \quad (6.16)$$

где ρ_c - истинная плотность цемента, $кг/м^3$,

а P_v определяли с помощью поромера. В лабораторных условиях влияние замораживания-оттаивания на прочность бетона определяли на заводских составах бетона (табл.6.27).

Таблица 6.27 – Характеристики бетонных смесей

Вид изделий	Класс бетона	ОК, см	Содер. золы, %	P _{кон} , % P _v , %	Расход материалов, кг/м ³				
					цемент	зола	песок	щебен	вода
Балки входа	C ¹⁶ / ₂₀	1...3	-	1,3/1,5	335	-	800	1160	200
			20	1,04/1,95	268	67	800	1160	183
Бордюры дорожн.	C ²⁵ / ₃₀	0...1	-	1,32/1,55	340	-	820	1160	187
			20	1,05/2,08	272	68	820	1160	181
Плиты	C ¹⁶ / ₂₀	10...12	-	1,68/1,6	435	-	740	1160	231
			20	1,35/2,4	348	87	740	1160	217

Примечание – режим ТВО: 3 + 3 + 6 (85 °С) + 2 ч

Из бетонной смеси были изготовлены образцы-кубы 10x10x10 см в количестве 9 шт каждого состава. Испытания образцов начинали через 7 суток после ТВО. Методика испытаний на морозостойкость отвечала [259]. Замораживание образцов производилось при минус 18°С. Продолжительность замораживания при указанной температуре составляла 4 часа. Оттаивание производили в ванне с 5 %-ным раствором хлорида натрия при температуре 18 ± 2°С. Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии приведены в таблице 6.28.

Таблица 6.28 – Результаты испытаний бетонов на морозостойкость

Вид изделий	Содержание золы, %	Фк	Результаты испытаний образцов			Марка бетона по F
		P _{кап} , %	контрольных	число циклов	f _{c,cube} , МПа	
Балки входа	-	0,81/3,45	27,7	30	26,5	150
	20	1,06/2,81	31,5	45	30,7	200
Бордюры дорожный	-	0,85/3,36	30,5	30	29,3	150
	20	1,09/2,85	34,2	45	35,0	200
Плиты	-	0,78/4,29	28,1	20	26,9	100

лоджий	20	0,95/3,98	34,3	30	36,2	150
--------	----	-----------	------	----	------	-----

Введение сланцевой золы повышает на 50...100 циклов морозостойкость бетона по сравнению с контрольным. Большая морозостойкость бетона на смешанном вяжущем в сравнении с портландцементным бетоном определяется не только его меньшей водопотребностью, но и своеобразием процессов твердения и формирования структуры цементного камня. В результате воздухо-содержание бетона на смешанном вяжущем возрастает (табл.6.27), а капиллярная пористость уменьшается (табл.6.28). Последнему способствует гашение свободной извести зольного компонента, благодаря чему обеспечивается частичная закупорка капиллярных пор.

Повышению морозостойкости бетона при введении сланцевой золы способствует формирование благоприятной пористой структуры бетона и контактной зоны цементного камня с заполнителем. Предполагалось, что эти факторы наряду с улучшением гранулометрического состава бетонной смеси, снижением В/(Ц+З) отношения благоприятно скажутся на водонепроницаемости бетона.

Испытание бетонных образцов-цилиндров на водонепроницаемость производилось в соответствии с [260] в возрасте 28 суток. В опытах бетон класса $C^{16}/_{20}$ (табл.6.28), приготовленный на смешанном вяжущем из пластичной бетонной смеси (ОК = 10...12 см), показал марку по водонепроницаемости W - 6. В то же время бетон контрольного состава имел марку по водонепроницаемости W - 2. Аналогично водонепроницаемость бетона класса $C^{25}/_{30}$, приготовленного из малопластичной смеси (ОК=0...1 см) возросла с W-6 до W-10 при введении 20 % сланцевой золы.

Таким образом, результаты опытов показали, что добавка сланцевой золы повышает на одну-две марки водонепроницаемость и на 50...100 циклов морозостойкость тяжёлого бетона, то есть влияет подобно кислой золе, исследованной другими авторами [76, 94]. Можно заключить, что зола способствует повышению долговечности бетонных конструкций. Что касается железобетонных конструкций, количество золы необходимо назначать в зависимости от вида арматуры и расхода цемента в бетонной смеси.

Выводы к главе 6

1. Разработан способ активизации циклонной сланцевой золы путем многократного пропускания через диспергатор в виде суспензии в комплексе с химическими добавками.

2. Показано, что в процессе обработки золы создаются условия, обеспечивающие большие пересыщения для новообразований, что обуславливает выкристаллизовывание мелких зародышей новой фазы (высокодисперсный гипс и $\text{Ca}(\text{OH})_2$), их дальнейший рост и срастание между собой. Последние выполняют роль кристаллических затравок, ускоряя гидратацию извести, ангидрита и цементных минералов в процессе твердения цементно-зольных вяжущих.

3. Установлено, что добавка сланцевой золы выполняет роль пластификатора в цементном геле, повышает степень гидратации алита и ускоряет образование в камне гидросульфоалюмината кальция высокосульфатной формы (этtringита). Одновременно растёт устойчивость этtringита, обеспечиваемая гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе трехкальциевого силиката.

4. Применение сланцевой золы-уноса повышает подвижность бетонной смеси, что способствует снижению $V/(\text{Ц}+З)$ отношения смешанного вяжущего и росту прочности бетона. Пластифицирующий эффект золы обусловлен как сферической поверхностью части остеклованных зёрен, так и меньшей активностью минеральных фаз, слагающих золу.

5. Сланцевая зола позволяет экономить 20...30 % цемента при гарантированном получении отпускной прочности бетона после тепловлажностной обработки. Бетон на смешанном вяжущем характеризуется более высоким (на 19,5 %) начальным модулем упругости и границами микротрещинообразования (в среднем на 10 %) по сравнению с обычным тяжёлым бетоном сопоставимой прочности. Имеет на одну-две марки более высокую водонепроницаемость и морозостойкость.

6. Показана определяющая роль свободного оксида кальция в формировании структуры и твердении бетона на цементно-зольном вяжущем, определено его оптимальное количество в бетонах раз-

личных марок при производстве железобетонных изделий широкой номенклатуры.

7. Предложены аналитические зависимости для расчёта деформаций расширения цементно-зольных растворов и прочности бетона на смешанном вяжущем в зависимости от активности цемента, $V/(Ц+З)$ отношения и содержания свободной CaO .

8. Предложена гипотеза о механизме упрочнения бетонов на смешанном вяжущем, согласно которой связанные деформации расширения, развиваемые в бетоне на смешанном вяжущем в результате оксидного и сульфоалюминатного расширения, вызывают самонапряжение и самоуплотнение бетона, противодействуют развитию усадочных деформаций, способствуют усилению контакта цементного камня с заполнителем и кристаллизационных контактов.

9. Результаты испытаний железобетонных конструкций на прочность, жёсткость и трещиностойкость показали повышенную эксплуатационную надёжность для изготовленных конструкций из бетона на смешанном цементно-зольном вяжущем.

10. Разработаны рекомендации по применению сланцевой золы при производстве бетонных и железобетонных изделий и строительных растворов, в которых определены показатели, требования и методики для оперативного контроля качества золы, разработана технологическая схема введения золы в бетонную смесь на заводах ЖБИ. При этом технические требования к качеству золы, установленные в Рекомендациях, близки или совпадают с требованиями к качеству сланцевой золы, определёнными в действующем стандарте Эстонии EVS 636:2002.

11. Разработан состав бесцементного золобетона класса $C^{12}/_{15}$ для производства фундаментных блоков с обеспечением требуемой долговечности изделий.

Эффективность применения высококальциевой сланцевой золы подтверждена производственным опытом заводов железобетонных изделий в г.г. Гродно, Минске, Могилеве, Бобруйске, Пинске, Рогачеве, Борисове, Сморгони и других Республики Беларусь.

Глава 7

ЗАВОДСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВВЕДЕНИЯ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СБОРНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Зола-унос сухого отбора, а в последнее время и зола гидроудаления находят широкое применение в технологии сборного железобетона. Технология введения её достаточно хорошо отработана [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.], заводами ЖБИ накоплен производственный опыт.

Проведёнными нами исследованиями доказана эффективность применения в бетонах и растворах золы-уноса сухого отбора от сжигания Прибалтийских сланцев. Особенность введения состоит в том, что циклонная зола требует предварительной активизации. В соответствии с этим и рассмотрим технологическую схему участка по введению золы в бетонную смесь.

7.1 Технологические схемы введения золы и приготовления бетонной смеси

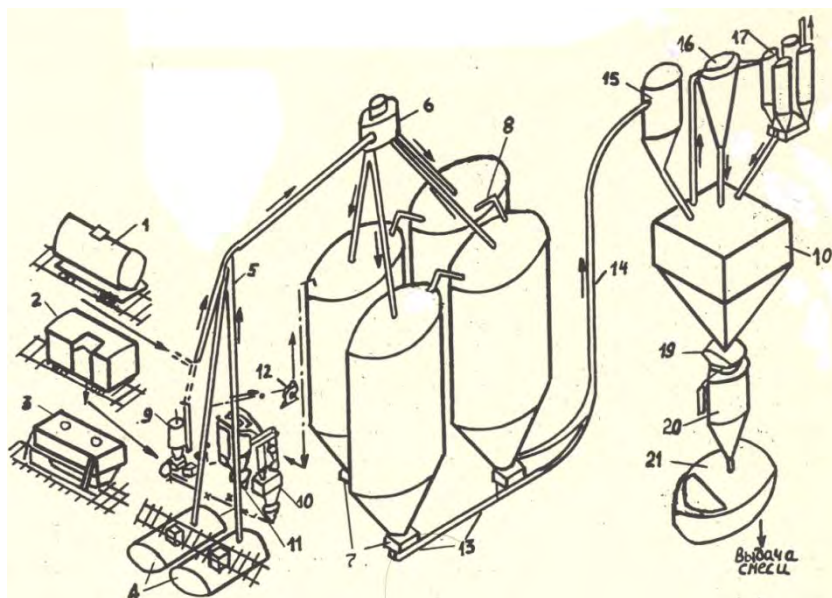
Электрофильтовая зола сухого отбора Прибалтийской и Эстонской ГРЭС является тонкодисперсным продуктом, обладает вяжущими свойствами, не требует предварительной подготовки и вводится в бетонную смесь для замены части цемента.

Для транспортирования, хранения и дозирования золы-уноса сухого отбора применяют, в основном, то же технологическое оборудование и транспортные средства, что и для существующих типовых линий подачи цемента на бетоносмесительный узел с учётом минимальных капитальных затрат на реконструкцию действующего завода. Значительный опыт введения золы по данной схеме накоплен заводами ЖБИ Украины, где соответствующие линии запроектированы Львовским комплексным отделом Киевского филиала КТБ Стройиндустрия (рис. 7.1).

Золу-унос доставляют на завод железнодорожным транспортом в вагонах типа “Хоппер”, разгружают в специально

сконструированные ёмкости с полезным объёмом 60 м^3 , служащие одновременно перекачивающим устройством. Их производительность составляет 100 т/ч при высоте подачи 35 м и рабочем давлении $0,4 \text{ МПа}$.

После разгрузки золы-уноса и герметизации подаётся сжатый воздух в ёмкость для азирования и создания необходимого давления и в смесительное отделение для образования воздушной среды определённой расчётной концентрации.



1 – ж/д цистерна; 2 – полувагон; 3 – вагон типа «Хоппер»; 4 – приемное устройство; 5, 14 – трубопроводы; 6 – распределительное устройство сыпучих материалов; 7 – донный пневморазгрузатель; 8 – силосные банки; 9 – пневморазгрузчик; 10, 11- группа циклонов с пылесборниками; 12- вентилятор; 13 – струйный насос; 15 – бункер-осадитель; 16 циклон «Сиот»; 17 – блок мультициклонов; 18 – расходный бункер; 19 – устройство порционной подачи золы-уноса; 20 – дозатор; 21 - бетономешалка

Рисунок 7.1 – Принципиальная технологическая схема введения золы-уноса

Взрыхлённая сжатым воздухом аэрированная зола поступает под действием разности давлений в смесительную камеру, откуда по транспортному трубопроводу - на склад.

Для складирования золы на заводе задействованы четыре ячейки силосного типа. Нормируемый запас золы принят 10...25 суток, так как зола дольше сохраняет свои свойства при хранении чем цемент. Кроме того обнаружено, что крупнодисперсная зола вообще не схватывается и не уплотняется при хранении на складе. Расчётное количество золы при определении ёмкости склада можно определить по формуле

$$M_{\text{золы}} = P_{\text{г}} * Z * Z_3 * 1,04 / 0,9 * N, \text{ т} \quad (7.1)$$

где $P_{\text{г}}$ - годовая производительность предприятия, м^3 ;

Z - усреднённый расход золы на 1 м^3 продукции, т;

Z_3 - запас золы на складе, сутки; 1,04 - коэффициент, учитывающий возможные потери золы при разгрузочных и транспортных операциях;

N - количество рабочих дней в году.

С помощью устройства, входящего в комплект установки, золу-уноса распределяют по силосам. Для очистки воздуха, выходящего из силосов, предусматриваются фильтры и циклоны, под которыми установлены пылесборники. Пыль отсасывают пневморазгрузчиком ТА-33 и транспортируют на склад. При помощи камерных насосов золу подают в бункер-осадитель, установленный в надбункерном отделении БСЦ, затем в расходные бункера.

Механизмы тракта подачи золы выключаются автоматически по сигналу указателя уровня, установленного в расходном бункере. Неосевшая зола вместе с воздухом попадает в циклон типа “Сиот” и в блок мультициклонов марки 2Х3 УЦ-550, где смесь вторично очищается и осаждается. Из дозатора зола попадает в бетоносмеситель СБ-138 А. Воздух, поступающий в приёмное устройство и струйный насос, должен пройти маслоразделку. Применение неочищенного воздуха приводит к налипанию золы-уноса на стенки трубопроводов и к выходу системы из строя.

Строительство на заводе ЖБИ отдельной системы хранения и подачи золы-уноса в бетонную смесь является желательным, поскольку при использовании золы в достаточно больших объёмах

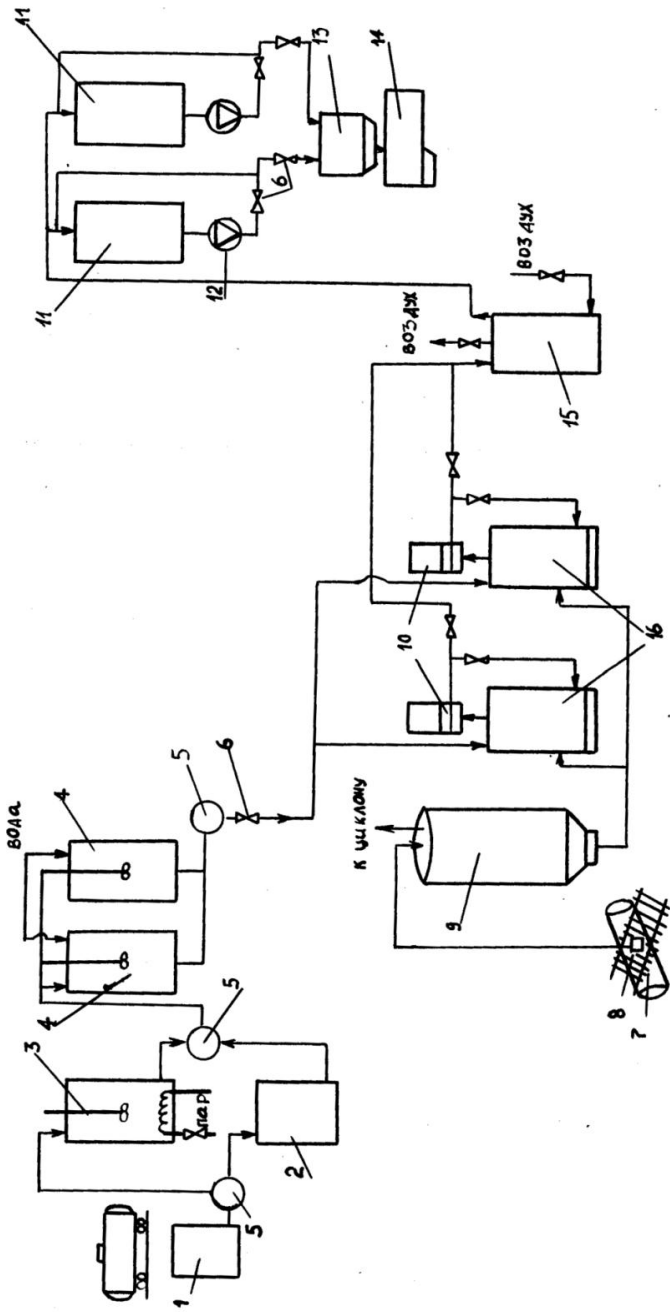
и подаче её в бетонную смесь по линии цемента возможно смешивание её с цементом со всеми вытекающими последствиями. Так как это связано со значительными капитальными затратами, большинство заводов ЖБИ Беларуси используют для подачи и введения золы линию цемента.

Следует отметить, что применение золы-уноса при производстве сборного железобетона остро ставит задачу повышения гомогенности бетонной смеси, так как два тонкодисперсных компонента, какими являются зола и цемент, зачастую не удаётся равномерно распределить в смеси. В этом плане несомненно имеет преимущество технология введения золы в виде шлама. Тем более, что процессы приготовления шлама можно совместить с процессами активизации золы.

С целью активизации процессов гидратации циклонной сланцевой золы, более полного гашения трудногидратируемых CaO и MgO нами разработана схема введения золы в виде шлама. Технологическая линия, включающая обработку золы в диспергаторе, смонтирована на Гродненском ЗЖБИ (г.п.Аульс).

Циклонная зола поставляется на завод в вагонах типа “Хоппер” и разгружается в силосную банку. Из последней подаётся в ёмкость для приготовления зольного шлама (используется штукатурно-малярная станция ШЛ-1А или другая ёмкость с принудительным перемешиванием (рис.7.2). Из неё шлам самотёком поступает в диспергатор типа СО-178.

В течение первого цикла диспергирования весь объём шлама подаётся обратно в ёмкость для приготовления; в течение второго цикла - шлам из диспергатора подаётся в ёмкость 15 для хранения и подачи на БСЦ. Из ёмкости 15 шлам воздухом вытесняется в расходную ёмкость 11, установленную на БСЦ. Ёмкость 15 оборудована клапаном для выпуска воздуха в процессе барботирования шлама при хранении. Из расходной ёмкости 11 шлам центробежным насосом типа К 20/35 подаётся в дозатор для воды, а затем в бетоносмеситель.



1-Приемная емкость химдобавок; 2, 3- емкости для хранения УПБ и С-3; 4- емкость для приготовления комплексной добавки; 5- вихревой насос; 6- задвижка; 7- вагон типа «Холпер»; 8- приемное устройство; 9- силосная банка; 10- диспергатор типа СО-178; 11- расходная емкость БСУ; 12- центробежный насос; 13- дозатор воды; 14- бетоносмеситель; 15- емкость для хранения шлама и подачи его на БСУ; 16- емкость для приготовления шлама

Рисунок 7.2 – Схема введения циклонной золы в виде шлама

Для приготовления шлама в емкость 16 можно подавать не воду, а раствор химических добавок рабочей концентрации (на заводе ЖБИ г.п. Аульс - комплексная добавка С-3 + УПБ). Соотношение зола : раствор добавок равно 1,4. Таким образом, сланцевая зола в зависимости от дисперсности частиц (электрофильтовая или циклонная) может вводиться в бетонную смесь либо по схеме цемента, либо в виде шламовой суспензии в комплексе с химическими добавками

Общий цикл приготовления бетонной смеси с учётом времени на обработку зольной суспензии в диспергаторе СО-178 и перемешивание компонентов в бетоносмесителе по сравнению с традиционной технологией не увеличивается, а время перемешивания бетонной смеси в бетоносмесителе СБ-138 А составляет 60...90 с для холодных смесей и 90...120 с - для подогретых бетонных смесей. Приготовление горячих бетонных смесей осуществляется в следующей последовательности:

- отдельно приготавливается зольная суспензия путём пропускания смеси через диспергатор СО-178;

- в бетоносмеситель СБ-138 А при перемешивании подается зольная суспензия, цемент, горячая вода с $t = 60...70$ °С и рабочий раствор комплексной добавки С-3 + УПБ, перемешивается в течение 60 с;

- затем загружают подогретые песок и щебень и перемешивают ещё 60 с.

Раздельное приготовление бетонной смеси позволяет управлять микро- и макроструктурой бетона. На уровне микроструктуры удаётся регулировать процессы структурообразования, кинетику твердения цементно-зольного камня и другие, в частности введением химдобавок и температурой смеси. Для регулирования сроков схватывания и темпа потери подвижности разогретых бетонных смесей рекомендуется добавка пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Как показал производственный опыт, последняя позволяет сохранить удобоукладываемость смесей в течение одного часа [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. На уровне макроструктуры возможно регулировать поровую структуру бетона, его однородность, качество поверхности изделий и другие.

Предложенный комплекс мероприятий по интенсификации технологического процесса на Гродненском ЗЖБИ (г.п.Аульс) позволил снизить расход цемента и энергозатраты на тепловую обработку изделий, повысить качество приготавливаемой бетонной смеси и выпускаемых изделий.

В обоих случаях необходимо строительство линии по организации приёма, приготовления и введения золы и химдобавок в бетонную смесь.

7.2 Техничко-экономическая эффективность использования золы на заводах железобетонных изделий

Применение сланцевой золы в бетонах и растворах существенно изменяет их технические и экономические показатели, что и определяет комплексный характер суммарного технико-экономического эффекта. В значительной мере это объясняется тем, что зола представляет собой полифункциональный компонент бетона. Комплексный эффект использования золы в бетонах и растворах обусловлен следующими основными факторами [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

1. Использование вяжущих свойств золы и сокращение благодаря этому расхода цемента. Такая экономия зависит от ряда конкретных условий: величины исходного расхода цемента, вида бетона или раствора, условий их твердения, свойств составляющих, типа изготавливаемого железобетонного изделия. По данным заводов ЖБИ использование сланцевой золы в тяжёлых бетонах уменьшает расход цемента на 30...120 кг, в растворах марок 25...200 - на 40...100 кг или на 30...40 %.

2. Снижение трещинообразования у вертикальноформуемых изделий из пластичных бетонных смесей. На Могилевском заводе КПД при производстве шахт лифтов из бетонной смеси с ОК = 10...12 см 30 %-ная замена цемента сланцевой золой позволяет снизить водовяжущее отношение с 0,62 до 0,56 и получить 100 %-ную отпускную прочность бетона после тепловой обработки (2+3+6 (80 °С)+2 ч). При производстве сантехкабин (ОК= 15 см) водовяжущее отношение снижается с 0,64 до 0,55 и гарантируется 70 %-ная отпускная прочность после тепловой обработки по

режиму: 1+3+4 (85 ± 5 °C) +2 ч. Одновременно устраняется трещинообразование в изделиях в процессе тепловой обработки.

3. Улучшение качества бетонных и растворных смесей, повышение их перекачиваемости и удобоукладываемости. Введение сланцевой золы позволяет обеспечить перекачиваемость строительных растворов с малым содержанием цемента (марок 50 и выше) и удобоукладываемость кладочных растворов без добавления извести и снизить при этом содержание цемента по сравнению с действующими нормами. Эффект проявляется и в сокращении вибрации при формовании изделий, улучшении формуемости и связности смесей при производстве труб и колец способом радиального прессования (завод ЖБИ, г.п.Аульс).

4. Повышение водонепроницаемости бетонов. Обладая вяжущими свойствами, сланцевая зола активно влияет на формирование структуры бетонов, способствует увеличению их плотности и водонепроницаемости. В тяжёлых бетонах использование золы повышает марку бетона по водонепроницаемости на одну-две ступени, что особенно важно для изделий, подвергаемых тепловой обработке. Чтобы решить аналогичную задачу с помощью цемента, необходимо увеличить его расход на $50...80 \text{ кг/м}^3$.

5. Возможностью гарантированно получать отпускную прочность бетона в изделиях после тепловой обработки. Колеблющиеся значения свойств исходных материалов, погрешности их дозирования, отклонения параметров режима тепловой обработки и другие возможные отклонения в технологии изготовления железобетонных изделий приводят к недобору отпускной прочности бетона. Применение сланцевой золы компенсирует влияние этих факторов.

6. Использование вяжущих свойств золы и активизаторов твердения позволяет организовать производство изделий (например, неармированных фундаментных блоков класса $C^{10}/12,5$ - заводы ЖБИ в г.г.Гродно, Молодечно и другие) из бесцементного золобетона. Отпускная прочность золобетона, являющегося эквивалентом силикатному бетону, должна быть не менее $f_{c,тр.} = 19,3$ МПА. Для обеспечения долговечности и надёжности конструкций,

изготовленных из золобетона, расчётное сопротивление на сжатие в них не должно превышать 10 МПа. Золобетон не рекомендуется использовать для конструкций, работающих на растяжение и изгиб, а также армированных.

7. Улучшение качества бетонных поверхностей изделий и конструкций. Увеличение содержания в бетоне тонкодисперсных частиц, большие возможности регулирования его состава способствуют улучшению качества бетонных поверхностей железобетонных изделий и конструкций, в особенности изделий КПД. Например, при формовании наружных стеновых панелей лицом вверх снижается водоотделение бетонной смеси.

8. Экономический эффект от применения сланцевой золы при её стоимости в нынешних условиях (с учётом таможенных платежей и доставки) равной стоимости порландцемента определяется из технических эффектов, указанных выше.

Экономический эффект от применения сланцевой золы-уноса, полученный заводами ЖБИ Республики Беларусь на ранней стадии использования, зависел от объёмов применения. Например, по данным завода ЖБК Гроднопромстроя за период с 01.01.1989 по 30.06.1992 экономия цемента с учётом выпуска всех видов продукции составила 20959, 93 тонн, а по сборному железобетону в среднем $53,3 \text{ кг/м}^3$ железобетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Урьев, Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов/ Н.Б.Урьев. – М.: Химия, 1988. – 256 с
2. Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики: Ч.2 /Н.Н.Круглицкий. – Киев: Вища школа, 1976. –208 с
3. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика / П.А.Ребиндер. – М.: Знание, 1958. – 64 с
4. Физико-химическая механика природных дисперсных систем /Под ред. Е.Д.Щукина [и др.]. – М.: МГУ, 1985. – 285 с
5. Ахвердов, И.Н. Теоретические основы бетоноведения. Учеб. пособие./И.Н.Ахвердов. – Минск: Вышэйшая школа, 1991. – 188 с
6. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий/ Ю.М.Баженов, А.Г.Комар. – М.: Стройиздат,1984. – 671 с
7. Блещик, Н.П. Структурно-механические свойства и реология бетонной смеси и бетона /Н.П.Блещик. – Минск.: 1977. – 230с
8. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии :Учебник для вузов/ Д.А.Фридрихсберг.-3-е изд. Исправл.– СПб.:Химия,1995.– 400 с
9. Волков, В.А. Коллоидная химия (поверхностные явления и дисперсные системы) /В.А.Волков. – М.: МГТУ им.А.Н.Косыгина. 2001. –640с
10. Шмитько, Е.И. Управление процессами твердения и структурообразования бетонов: Дис. ...докт.техн.наук: 05.23.05 /Е.И.Шмитько. – Воронеж, 1994. –525 с
11. Горюнов, Ю.В. Эффект Ребиндера / Ю.В.Горюнов, Н.В.Перцов, Б.Д.Сумм. – М.: Наука, 1966. – 128 с
12. Вода в дисперсных системах /Под ред. Б.В.Дерягина, Ф.Д.Овчаренко, Н.В.Чураева. – М.: Химия, 1986 – 286 с
13. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах /Под ред. Е.Д.Щукина. М.: Изд-во МГУ, 1988 . – 279 с
14. Kiratzisy, N. E., Luckham P. F. The Rheology of Aqueous Alumina Suspensions in the Presence of Hydroxyethylcellulose as Binder/ N. E.Kiratzisy, P.F.Luckham // J. European Ceramic Society. – 1999. №19. –Р. 2605-2612
15. Гранковский, И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих/ И.Г.Гранковский. – Киев: Наукова думка.1984. – 300 с.

16. Овчинников, П.Ф. Виброреология / П.Ф.Овчинников. – Киев: Наукова думка, 1983. – 271 с
17. Добавки к бетону, строительному и цементному растворам. Часть 2. Добавки к бетону – Определения, требования, соответствие, маркировка и этикетирование. EN 934-2 – 2001
18. ASTM C494 / C494M - 11 Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. –P.10
19. Бетоны конструкционные тяжелые. Технические условия: СТБ 1544-2005. –Введ.01.01.2010. –Минск. 2009. –4с
20. Национальный комплекс нормативно-технических документов в строительстве. Пособие к строительным нормам и правилам. Применение добавок в бетоне. П1-99 к СНиП 3.09.01-85. Введ. с 01.07.2000. –Минск: Госстандарт, 1999. –33с
21. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон. / В.Б.Ратинов, Т.И.Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188с
22. Иванов, Ф.М. Добавки в бетоны и перспективы применения суперпластификаторов /Ф.М.Иванов. Бетоны с эффективными суперпластификаторами. Под ред. Ф.М.Иванова. Сб. НИИЖБ. –М., 1979. –с.6–21.
23. DIN EN 934-2-2009. Добавки для бетона, раствора и нагнетаемого раствора – Часть 2: Добавки для бетона; определения, требования, соответствие, маркировка и этикетирование
24. DIN EN 206-1 Beton- Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN206-1:2000/A1:2004
25. Илясов, А.Г. Ускорители схватывания и твердения на основе оксидов и гидроксидов алюминия / А.Г.Илясов, И.Н.Медведева, В.И.Корнеев // Цемент и его применение. –2005, –№6. – с.58–60
26. Хозин, В.Г Модификация цементных бетонов малыми легирующими добавками/ В.Г.Хозин [и др.] // Строительные материалы, –2006. –№10. –с.30–31
27. Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D. The Role of Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in fresh Paste prepared with Organic Admixtures. / H.Uchikawa, S.Hanehara, D.Sawaki, / Cement and Concrete Research// –1997. vol. 27. –pp. 37–50
28. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. / В.Г.Батраков. 2-е изд., – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.

29. Калашников, В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов: дис. ...д-ра техн. наук в форме научного доклада: 05.23.05/ В.И.Калашников. – Воронеж, 1996. – 89с.
30. Rixom, L. Chemical Admixtures for Concrete. 3th Ed., London E& FN Symp., London, –1999.
31. Национальный комплекс нормативно-технических документов в строительстве. Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. –Введ.01.01.99. –Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. –23с
32. Добавки для бетонов. Методы определения эффективности: ГОСТ 30459-2003. –Введ.01.07.98. –М.: –40с
33. Несветаев, Г.В. Эффективность применения суперпластификаторов в бетонах /Г.В.Несветаев // Строительные материалы, – 2006. –№10. – с. 23–25
34. Демьянова, В.С. Методологические и технологические основы производства высокопрочных бетонов с высокой ранней прочностью для беспрогревных и малопрогревных технологий: дис. ...д-ра техн. наук: 05.23.05/ В.С.Демьянова. – Пенза, – 2002. – 472с
35. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы /А.В. Ушеров-Маршак//Строительные материалы. – 2006. – №10. – с. 8–12
36. Сергеева, В.Н. Лигносальфонаты как пластификаторы цемента. /В.Н.Сергеева [и др.]; Обзор. Химия древесины. –1979. –№3. –с.12–33
37. Баженов, Ю.М. Влияние молекулярных масс СДБ на свойства бетона. / Ю.М.Баженов [и др.] //Бетон и железобетон, –1980, – №6. –с.11–12
38. Тринкер, Б.Д. Опыт применения полифункционального пластификатора ЛТМ./ Б.Д.Тринкер, Г.Д.Уздин, А.Б.Тринкер// – Бетон и железобетон, –1989, –№4. – с.4–5
39. Сегалова, Е.Е. Исследование механизма процессов структурообразования в цементных суспензиях и влияния гидрофильного пластификатора ССБ на эти процессы./ Е.Е.Сегалова, Е.С.Соловьева. – В.кн.: Труды совещания по химии цемента, –М.: Промстройиздат, 1956. –с.138–156

40. Ратинов, В.Б. Исследование механизма твердения гипсовых вяжущих веществ в присутствии добавок./ В.Б.Ратинов, Я.Л.Забезинский, Т.И.Розенберг // Докл. АН СССР. –1956, т.109. – №5. – с.979–981
41. Юсупов, Р.К. Исследование путей повышения эффективности химических добавок на основе лигносульфонатов/ Р.К.Юсупов, В.Г.Карпис, В.Л.Гольдштейн // Новые разработки в области усовершенствования производства железобетонных, бетонных и других строительных конструкций на предприятиях Главмоспромстройматериалов. – М., 1985. –с.48–56
42. Химические добавки для бетонов и строительных растворов. Каталог. Кхд2-2011. –Минск. 2011. – 102 с
43. Иванов, Ф.М. Добавка для бетонных смесей – суперпластификатор С-3 /Ф.М.Иванов [и др.] // Бетон и железобетон, –1978, – №10. –с.13–16
44. Щербак, Ю. Отечественные суперпластификаторы для бетона./ Ю.Щербак, О.Богословская//Военно-строительный бюллетень, –1978, –№3, –с.39–41.
45. Rauen, A. Zum Wirkungsmechanismus von Beton-verflüssigern auf der Basis von Wasserlöslichen Melaminharzen. / A.Rauen // Cem.and Concr.Res., –1976. t.6, –№1, –z.57–61
46. Бетонная смесь и способ ее приготовления: а.с. №58115 СССР. МКИЗ С04В /В.С.Солдатов, А.А.Барташевич, А.Ф.Пестрак, А.К.Далевский, П.И.Юхневский. –Опубл. в Б.И.,–1977, –№43. –с.53
47. Солдатов, В.С. Взаимодействие эпоксидной смолы на основе диэтиленгликоля с нитритами./В.С.Солдатов [и др.] //ДАН БССР, –1979. т.23, –№9, –с.824–827
48. Далевский, А.К. Некоторые результаты исследований добавок в бетон с повышенным пластифицирующим действием. /А.К.Далевский [и др.] //Техника, технология, организация и экономика строительства. Вып.9.–Мн., Вышэйшая школа, –1983. –с.36–42
49. Ахвердов, И.Н. Фенольный пластификатор для бетона./ И.Н.Ахвердов [и др.] // Бетон и железобетон, –1986. –№2, –с.27–29
50. Фаликман, В.Р. Новое поколение суперпластификаторов./ В.Р.Фаликман, А.Я.Вайнер, Н.Ф.Башлыков // Бетон и железобетон, –2000,–№5, – с.5–7

51. Falikman, V.R. New High Performance Polycarboxilate Superplasticizers based on Derivative Copolymers of Maleinic Acid, 6th International Congress "GLOBAL CONSTRUCTION", Advances in Admixture Technology. Dundee, 2005, p.p. 41–46.

52. Калиновская, Н.Н. Комплексный гиперпластификатор для бетона: автореф.дис. канд.техн.наук: 05.23.05/ Н.Н.Калиновская; БНТУ. – Минск. 2008. –20с

53. Травень, В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул /В.Ф. Травень. – М.: Химия, 1989. – 384 с.

54. Реутов, О.А. Органическая химия. Ч.1 / О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин.–М.: Изд-во МГУ, 1999. – 560 с

55. Мартынович, С.И. Физико-химические предпосылки совершенствования известных и разработки новых пластифицирующих добавок для цементно-водных дисперсных композиций/ С.И.Мартынович, П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко// Полимеры и цементы в строительстве. Материалы конференции. Т.2. –Тюмень, – 1990. –с.216–220

56. Доэрти, К.Е. Действие органических соединений на реакции гидратации трехкальциевого алюмината. / К.Е.Доэрти, М.Д.Ковалевский / Пятый международный конгресс по химии цемента. –М., Стройиздат, 1973, –с.403.

57. Копп, Р.З. О пластифицирующем действии высокомолекулярных поверхностно-активных веществ на систему цемент-вода./ Р.З.Копп, Ф.Л.Глекель // Известия АН СССР, Неорганические материалы. –1979. т.15, –№7, –с.1280–1286.

58. Любимова, Т.И. Зависимость пластифицирующей способности органической добавки от ее функционального состава /Т.И.Любимова, П.Н.Володин // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование: сб.трудов XI науч.конф.ТГТУ. Тамб. Гос. Ун-т. – Тамбов, 2006. Ч.2. – С.133–136

59. Рахимбаев, Ш.М. Исследование закономерностей влияния состава вяжущих и добавок на основные свойства тампонажных материалов: автореф.дис. ...докт.техн.наук: 05.23.05/ Ш.М.Рахимбаев, – Ташкент, 1974. – 44 с

60. Ramachandran V.S. Hydration Cement – Role of Triethanolamine. – Cement and Concrete Res., –1976, vol.6, –No. 5, –p.623–632

61. Калашников, В.И. О преимущественной роли ионно-электростатического механизма в разжижении минеральных дисперсных композиций. /В.И.Калашников// Долговечность конструкций из автоклавных бетонов. Сб. тезисы докл. √ республ. конф. ч.2. –Таллин,1984. –с.68–71
62. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. / Г.С.Ходаков. –М.: Стройиздат, 1972. –240 с
63. Невилль, А.М. Свойства бетона. /Пер. с англ. В.Д.Парфенова и Т.Ю.Якуб. – М.: Стройиздат, 1972. – 344с
64. Александрин, И.П. Строительный контроль качества бетона./ И.П.Александрин.– М.: Стройиздат, 1955. – 227 с
65. Боженев, П.И. Использование минеральных побочных продуктов и отходов промышленности в бетоне. / П.И.Боженев, Г.Д.Дибров, К.В.Гладких. – Тез. Докл. IX Всесоюзной конференции. Повышение качества бетона и железобетона, 25-27 мая 1983 г. – М.: Стройиздат, 1983. – с.145-152
66. Стольников, В.В. Бетоны с добавкой золы-уноса. Основной доклад/ В.В.Стольников, В.А.Фоминых. –В кн.:VI международный конгресс по химии цемента. –М.:Стройиздат,1976.т.3. –С.83...94
67. Пуццолановые цементы. /Под ред. А.А.Байкова [и др.]. –Л.: 1936, Изд-во ВНИИЦ. – 598с
68. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями./ Л.И.Дворкин [и др.]. –Киев, Будівельник, 1991. –135с
69. Ракина, Н.Н. Особенности формирования структуры цементного камня и свойства бетона с минеральными наполнителями: автореф. Дис. ...канд.техн.наук: 05.23.05/ Н.Н.Ракина; – Днепропетровск, 1988. –19с
70. Свиридов, В.Л. Свойства цеолитсодержащих смешанных вяжущих и бетонов на их основе: автореф....дис.канд.техн.наук: 05.23.05/ В.Л.Свиридов; –Новосибирск, 1988.–23 с
71. Тейлор, Х.Ф.У. Химия цемента. /Х.Ф.У.Тейлор. –Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. –560 с
72. Ли, Ф.М. Химия цемента и бетона. /Ф.М.Ли. –М.: Госстройиздат, 1961. –628 с
73. Spellman L.U. Granulated Blast Furnace Slag as a Mineral Admixture, Concrete International 4(7) :p.66–71 /1982

74. Энтин, З.Б. Зольные цементы. Технология и механизм гидратации. /З.Б.Энтин. –Труды НИИЦемент, –1982. №69, –с.46–50
75. Боженев, П.И. Технология автоклавных материалов. Учебное пособие для вузов/П.И.Боженев. – Л.:Стройиздат, 1978. –367 с
76. Волженский, А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов/ А.В.Волженский, И.А.Иванов, Б.Н.Виноградов . –М.: Стройиздат, 1984. –256 с
77. Иванов, И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций/ И.А.Иванов. –М.: Стройиздат, 1986. –134 с
78. Смоляков, А. В. Технологические свойства бетонных смесей и прочность бетона с добавкой молотого гранитного отсева / А. В. Смоляков, Э.И. Батыновский, А.А. Дрозд // Строительная наука и техника. – 2009. – № 2. – С. 49–57
79. Шангина, Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: дис.... доктора технических наук: 05.23.05, /Н.Н.Шангина. –Санкт-Петербург, 1998. –387 с.
80. Скрамтаев, Б.Г. Экономия цемента в бетоне путем замены части цемента молотыми добавками / Б.Г.Скрамтаев // Цемент. – 1939, №9. – с. 24–26
81. Ахвердов, И.Н. Легкий бетон./ И.Н.Ахвердов, Н.С.Годзиев, И.М.Овадовский.– М.: Стройиздат, 1955. – 100 с
82. Кинд, В.И. Получение песчаных портландцементов./ В.И.Кинд, В.Ф.Журавлев // Цемент, –1937, –№4. –с. 36–41
83. Россинский, И.И. Исследование растворов и бетонов на смешанных цементах, полученных путем совместного помола базальта и портландцемента. / И.И.Россинский, О.В.Кунцевич. //Исследования строительных материалов и вопросы строительной механики. Сборник ЛИИЖТ. Вып.148. – М.: Трансжелдориздат, 1955. с.123–134
84. Комохов, П.Г. Управление свойствами цементных смесей природой наполнителя / П.Г.Комохов [и др.]; //Известия Вузов, строительство. –1997, –№9, –с.51–54
85. Копаница, О. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / О.Копаница, Л.А.Аникалова, М.С.Макаревич// Строительные материалы. –2002, –№9, –с.2–3

86. Гиббс, Д. Термодинамические работы. / Д.Гиббс.–М.: Гостехиздат, 1950. –492с

87. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С.Каприелов // Бетон и железобетон, –1995, – №4, –с.16–20

88. Савинкина, М.А. Зола канско-ачинских бурых углей./ М.А.Савинкина, А.Т.Логвиненко.–Новосибирск: Наука.1979.–164 с

89. Галибина, Е.А. Автоклавные строительные материалы из отходов ТЭЦ./ Е.А.Галибина.–Л.:Стройиздат. 1986. –127 с

90. Кикас, В.Х. Изучение и применение сланцезольных цементов: автореф.дис. ...д-ра техн. наук: 05.23.05/ В.Х.Кикас; –ТПИ. Таллинн. 1974. –59 с

91. Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия: ГОСТ 25818-91. Введ.01.07.1991. –М.: Изд-во стандартов, 1991. – 13с

92. Юрик, Ю.Ю. Тяжелый бетон с золой-уноса /Ю.Ю.Юрик [и др.] //Сельское строительство Белоруссии. –1988. –№3. –С.17–18

93. Сергеев, А.М. Теория и практика массового использования зол и шлаков тепловых электростанций в производстве бетонов: автореф.дис.д-ра техн.наук: 05.23.05/А.М.Сергеев; –Л.: 1988. –48 с

94. Лещинский, М.Ю. Бетоны и растворы с применением золы ТЭС (опыт Украины)/ М.Ю.Лещинский. –М.: Знание. 1988. –48с

95. Nixon P.J., Rage C.L., Bollinghaus R., Canham J. The Effect of a pfa With a High Total Alkali Content on Pore Solution Composition and Alkali Silica Reaction. Magasine of Concrete Research, 1986, Vol.38, N 134, p.30–35

96. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций. –М.: Стройиздат, 1986. –81 с

97. Юхневский, П.И. О влиянии химического строения солей нитроновых кислот и анион-радикалов семихинона на свойства цементных композиций /П.И.Юхневский//Строительная наука и техника, –2006. –№3. – с.30–36

98. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия: ГОСТ 10178-85.–Введ.01.01.87.–М.:Изд-во стандартов. –7с

99. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия: ГОСТ 8267-93. –Введ. 01.01.95. – М.: –15с
100. Песок для строительных работ. Технические условия: ГОСТ 8736-93. –Введ.01.01.96. –М.: –11с
101. Вода для бетонов и растворов. Технические условия :СТБ 1114-98. –Введ.01.01.99. –Минск: ГП Стройтехнорм. –12с
102. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия: ГОСТ 20907-75. –Введ.01.01.1977. –М.: 1975. –37с
103. Бетоны. Правила подбора состава: СТБ 1182-99. – Введ.01.07.2000. –Минск.: –11с
104. Смеси бетонные. Методы испытаний: СТБ 1545-2005. – Введ.01.07.2005. –Минск. –20с
105. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180-90. –Введ.01.01.91. –М.: 45с
106. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема: ГОСТ 310.3-76. –Введ.01.01.78. –М.: –9с
107. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии: ГОСТ 310.4-81. –Введ.01.07.83. М.: –17с
108. Баженов, Ю.М. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона /Ю.М.Баженов, В.А.Вознесенский.–М.:, Стройиздат, 1974–192с
109. Лещинский, М.Ю. Испытание бетона. Справочное пособие /М.Ю.Лещинский. –М.: Стройиздат, 1980. – 360с
110. Noland W.E., Freeman H.J., Baker M.S.J. – Am. Chem. Soc., t.78. 1956. P.188
111. Челинцев, Г.В. О диадной таутомерии. /Г.В.Челинцев, В.К.Кусков // – ЖОХ, 1946. Т.16. вып.9. –с.1481
112. Горопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М.Горопцева, К.А.Белгородская, В.М.Бондаренко . –Л.: Химия, 1972. –415с
113. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.Мир, 1965.-216с
114. А.Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. М., Мир, 1982.-327с

115. Химия нитро- нитрозогрупп./Г.Фойер [и др.] Перевод с английского; под ред. Г.Фойера . –М., Мир, 1972. т.1, –376с
116. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии /А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. –М.: Химия. 1974. Т.1. –623с
117. Артеменко, А.И. Органическая химия. /А.И.Артеменко.–М., Высшая школа, 2002. –559с
118. Саталкин, А.В. Цементно-полимерные бетоны. / А.В.Саталкин, В.А.Солнцева, О.С.Попова. –Л., Стройиздат, 1971.– 169с
119. А.с. 181134 СССР (Для служебного пользования)/ А.Ф.Пестрак, А.К.Далевский, В.С.Солдатов, А.А.Шункевич, П.И.Юхневский, В.А.Артамонов; Ин-т общей и неорг.химии АН БССР. - №2231533/2231701/2233662/2240802; заявл. 30.01.1978
120. А.с. 147015 СССР (Для служебного пользования)/ И.Н.Ахвердов, П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, А.Ф.Пестрак, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич, А.К.Далевский; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т. - №2257257; заявл. 21.05.1979
121. А.с. 141630 СССР (Для служебного пользования)/ Г.С.Маненок, П.И.Юхневский, А.А.Шункевич, А.К.Далевский, А.Ф.Пестрак, В.С.Солдатов, В.А.Артамонов; Ин-т общей и неорг.химии АН БССР. - №2237412; заявл. 26.05.1978
122. А.с. 181135 СССР (Для служебного пользования)/ В.С.Солдатов, В.А.Артамонов, П.И.Юхневский, А.Ф.Пестрак, А.К.Далевский, А.А.Шункевич; Ин-т общей и неорг.химии АН БССР. - №2235688/2235689/2237673/2235691; заявл. 20.04.1978
123. Юхневский, П.И. О механизме пластификации цементных композиций добавками /П.И.Юхневский//Строительная наука и техника, –2010. – №1-2. – с.64–69
124. Вавржин, Ф. Химические добавки в строительстве /Ф.Вавржин, Р.Крчма. Перевод с чешского А.В.Кокорова. –М. Изд-во лит.по стро-ву, 1964. –288с
125. Бетонная смесь: а.с. №309924 СССР, МКИ С04В 25/02 ; ЛИИЖТ/ А.В.Саталкин, В.А.Солнцева, Е.И.Иванов; - №1411817; заявл. 02.3.1970; опубл. 26.07.1971// Открытия, изобретен. Пром.образцы, товарные знаки –1971. –№23. – С.72

126. Булатов, А.И., Пеньков А.И., Швачкин Ю.А. О корреляционной зависимости эффективности действия замещенных фенолов на сроки схватывания портландцементов от σ -констант пара- и метазаместителей. / А.И.Булатов, А.И.Пеньков, Ю.А.Швачкин // ДАН СССР, -1973, т.213, -№2. -с.362-363

127. Берберова, Н.Т. Органические ион-радикалы. Н.Т.Берберова // СОЖ, -1999. -№5, -с.48-53

128. А.с. 148239 СССР (Для служебного пользования)/ С.И.Мартынович, А.А.Шункевич, А.Ф.Пестрак, В.А.Артамонов, А.К.Далевский, П.И.Юхневский, В.С.Солдатов; Ин-т общей и неорг.химии АН БССР. -№2237411/2238822/2238823/2238824/2241486/2246951; заявл.26.05.1978

129. Бетонная смесь: а.с. 1004295 СССР, МКИЗ С04В 13/24/ П.И.Юхневский, С.И.Мартынович, Н.Л.Полейко, И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, В.Г.Повидайко; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т. - №3345842/29-33; заявл. 16.10.1981; опубл.15.03.83// Открытия. Изобрет.-1983. - №10. - С.94

130. Комплексная добавка для цементнобетонной смеси: а.с.1065371 СССР, МКИЗ С04В 13/24 /И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, А.А.Дрозд, П.И.Юхневский, С.И.Мартынович, Н.Л.Полейко; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т.- №3459241/29-33; заявл. 28.06.82; опубл.07.01.84// Открытия. Изобрет. -1984. - №1. - С.100

131. А.с. 154874 СССР (Для служебного пользования)/С.И.Мартынович, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, И.Н.Ахвердов; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т.- №2268574; заявл. 10.12.79

132. Добавка для бетонной смеси: а.с. 833720 СССР, МКИЗ С04В 13/24 /С.И.Мартынович, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т.-№2827661/29-33; заявл. 10.10.79; опубл. 30.05.81 //Открытия. Изобрет. - 1981. - №20. - с.71

133. Добавка для бетонной смеси: а.с. 903341 СССР, МКИЗ С04В 25/02 /С.И.Мартынович, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т.-№2917030/29-33; заявл. 28.04.80; опубл. 07.02.82 //Открытия. Изобрет. - 1982. - №5. - с.121

134. Паулинг, Л. Природа химической связи /Л.Паулинг.–М.-Л.: Госхимиздат, 1947. –65с.

135. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии. Справочное пособие / С.С.Бацанов.–М.: Изд-во стандартов, 1986. –239с

136. Черкасов, А.Р. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы./А.Р.Черкасов [и др.] // Успехи химии. –1998.т.67, –№5.–С.423–441

137. Черкасов, А.Р. Индуктивный эффект заместителей в корреляционном анализе: проблема количественной оценки./А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов // Успехи химии. –1996. т.65, –№8. – С.696–711

138. Джонсон, К. Уравнение Гаммета /К.Джонсон. –М.: Мир, 1977. –240с

139. Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект /Ответ.ред.Б.А.Арбузов. –М.: Наука. 1987.–326с

140. Галкин, В.И. Связь строения с реакционной способностью. Индуктивный эффект заряженных групп./ В.И.Галкин [и др.] //Журнал общей химии. –1995. т.65. –Вып.3. –с.477–479

141. Осипов, О.А. К вопросу о связи между диэлектрической проницаемостью полярной жидкости и дипольным моментом /О.А.Осипов //Ж.Ф.Х., –1957. т.31, –вып.7. –с. 1542–1545

142. Эме, Ф. Диэлектрические измерения. Для количественного анализа и для определения химической структуры. /Под редакцией Заславского И.И. –М. : Химия, 1967. – 223 с

143. Осипов, О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский. –М.: Высшая школа, 1971. – 414с

144. Пальм, В.А. Основы количественной теории органических реакций. / В.А.Пальм .–Л.: Химия. 1977. – 360 с

145. 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

146. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. –М.: ВИНТИ, 1975. т.1.–602с

147. Галкин, В.И. Связь строения с реакционной способностью. Новая модель индуктивного эффекта./ В.И.Галкин [и др.]// Журнал общей химии, –1995. т.65, –№3. – с. 458–468
148. Галкин, В.И. Связь строения с реакционной способностью. Индуктивный эффект заряженных групп./ В.И.Галкин [и др.] // Журнал общей химии, –1995. т.65,–№3. – с. 477–479
149. Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа / А.Н.Верещагин. –М.: Наука. 1988. – 111 с
150. Вилков, Л.В. Определение геометрического строения свободных молекул. / Л.В.Вилков, В.С.Мастрюков, Н.И.Садова. –Л., Химия, 1978. – 224с
151. Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии./ В.И.Минкин, О.А.Осипов, Ю.А.Жданов. – Л.: Химия. 1968. – 246 с
152. Юхневский, П.И. Определение дипольных моментов добавок пластификаторов для цементных бетонов /П.И.Юхневский //Вестник БНТУ. –2010. –№2. –с11–14
153. Бурштейн, К.Я. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии./К.Я.Бурштейн, П.П.Шорыгин. –М.: Наука. 1989. –91с
154. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz I.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Yengen I.H., Koseki S. / J. Comput. Chem., –1993. –v.14. –№7, – p.1347–1363
155. Мак-Вини, Р. Квантовая механика молекул /Р.Мак-Вини, Б.Сатклиф // –М.: Мир. 1972. –380 с.
156. Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. / М. Дьюар//– М.: Мир. 1972. –590 с.
157. Pople, J.A., Santry D.P., Segal G.A. // J. Chem. Phys. –1965. – Vol. 43, –N 10. –P. S129–S135
158. Pople, J.A., Segal G.A. // Ibid. –1966. –Vol. 44, –N 9. –P. 3289–3296.
159. Boyd, R.J., Whitehead M.A. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1972. –N 1. –P. 73–86.
160. Pople, J.A., Beveridge D.L., Dobosh P.A. // J. Chem. Phys. – 1967. –v. 47, –N 6. –P. 2026–2033.
161. Bingham, R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. // Ibid. –1975. –Vol. 97, –N 6. –P. 1294–1301.

162. Dewar, M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F. et al. // *Ibid.* –1985. – v. 107, –N 13. –P. 3902–3909.
163. Hehre, W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *Ibid.* –1972. –Vol. 56, – N 5. –P. 2257–2261.
164. Binkley, J.A., Pople J.A., Hehre W.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. –v. 102, –N 3. –p.939–947
165. Фаликман, В.Р. Зависимость свойств бетона с суперпластификатором С-3 от степени поликонденсации полиметиленафталинсульфонатов. /В.Р.Фаликман [и др.]. // *Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. Сб.науч.трудов НИИЖБ. Под ред Ф.М.Иванова, В.Г.Батракова.* –М.: 1985. –с.14–25
166. Вовк, А.И. Механизм адсорбции суперпластификаторов на силикатных и алюминатных компонентах портландцемента./А.И.Вовк // *Коллоидный журнал.* –2000. т.62, –№3.–с.303–308
167. Fleeer, G.J, Lyklema J. Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic colloids. *J.Colloid Science*, –1976, –v.46, –№1
168. Батраков, В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы /В.Г.Батраков // *Строительные материалы.* – 2006, №10. –с.4-7
169. J.Björnström, S.Chandra. Effect of Superplasticizers on the rheological properties of cements / *Materials and Structures // Materiaux et Constructions*, –December 2003, –Vol.36., –p.p.685–692
170. Ferrari F., Basile F., Dal Bo A., Mantoni A. The influence of the molecular weight of beta-naphthalene sulfonate based polymers on the rheological properties of cement mixes. /*Cemento.* –1986. –V.83. –№4. –P.445–454
171. Юхневский, П.И. Определение структурных и энергетических характеристик молекул пластифицирующих добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации/ П.И.Юхневский // *Технологии бетонов*, –2010. –№1-2. – с. 33–35
172. Куренков, В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений: Конспект лекций /В.Ф.Куренков. –Казань: Изд-во: Редакция «Бутлеровские сообщения». 2004. – 146 с
173. Юхневский, П.И. Квантово-химическое моделирование взаимодействия полиметиленафталинсульфонатов натрия (добавка С-3) с гидратированной поверхностью алита (С₃S)/ П.И.Юхневский,

В.М.Зеленковский, В.С.Солдатов// Технологии бетонов. –2010. – №5-6. –с.31–33

174. Джеффри, Дж. Фаза трехкальциевого силиката. /Дж.Джеффри// – В кн.: Третий международный конгресс по химии цемента. –М.: Госстройиздат, 1958. –с.5–27

175. Справочник по химии цемента. Под ред.Б.В.Волконского. – Л.: Стройиздат. 1980. –221 с

176. Тимашев, В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов. Избранные труды / В.В.Тимашев. –М.: Наука. 1986. –424с

177. De Noirfontaine M.-N., Dunstatter F. Courtial M., Gabecki G., Signes-Frehel M.// Cement and concrete research. –2006. –Vol. 36, –N1, – P. 54-64

178. Zhidomirov G.M., Kazansky V.B. Adv in catal. –1986. –Vol. 34. – P. 131–202

179. Seel M. // International Journal Quantum Chemistry. –2004. – Vol. 34. –p. 265–2742.

180. Hehere W.J., Stewart R.F., Pople J.A.// J. Chem. Phys. –1969.– Vol. 51. –P. 2657–2664

181. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон. Справочное пособие./ В.С.Рамачандран. – М.: Стройиздат, 1984, –571с

182. Sakai D., Daimon M. Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains. ACI SP 173. –1997. –P.187–201.

183. Uchikawa H., Hanehara Sh. Influence of characteristics of sulfonic acid-based admixtures on interactive force between cement particles and fluidity of cement paste. ACI SP 173. –1997. –P. 23–34.

184. Krijga P.C. Plasticizers and dispersing admixtures. Proc. Of the International Congress on admixtures. April 1980. –New York. Costruction Press. –1980. –P. 1–16

185. Nagele E., Schneider U. The zeta-potential of cement. V. Effect of surfactant. Cem. and Concrete research. –1988. –V.18. –P.257–264

186. Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y. Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizer. ACI SP 173. – 1997. –P.359–378

187. Spiratos N., Jolicoeur C. Chemical admixtures for the 21 century. VI CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete. ACISP 195-1, –2000

188. Вовк, А.И. Современные представления о механизме пластификации цементных систем. /А.И.Вовк // II Всероссийская конференция по бетону и железобетону. Бетон и железобетон – пути развития. Т.3. Технология бетона. –М.: 2005. –с.740-75
189. Mosquet M., Canevet C, Guise L. Domieszki nowej generacji// **Polski cement: spec, numer «Domeszki do betonu»**, –2003. – P. 21–23.
190. Gay M. Admixtures for High Performance Concrete. Proc. Of Intern. Cong. “Durability of High Performance Concrete”/ – Freiburg, – 2004. –P.53–61
191. Zhor J., Bremner T.W., Lora J.H. Effect of chemical characteristics of Alcell® ligninebased methylsulphonates on their performance as water-reducing admixtures. ACI SP, 148. –1994. –P.333–351
192. Юхневский П.И., Зеленковский В.М., Солдатов В.С. Об определяющей роли функциональных групп и вида связей в структуре молекулы химической добавки пластификатора /Строительная наука и техника, –2011, –№4. –С.25–27
193. Юхневский, П.И. Критериальная оценка добавок-пластификаторов бетонных смесей для прогноза их эффективности /П.И.Юхневский// Известия вузов. Строительство. –2012. –№5. – с.36–43
194. Powers, T.C. Studies of physical properties of hardened Portland cement paste [Текст]/ T.C.Powers, T.L.Brownyards / Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, March, Bulletin 22, 1948.
195. Tennis, P.D. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes [Текст] / P.D.Tennis, H.M.Jennigs// Cement and Concrete Research/- 2000.- Vol.30. – P.855-863
196. Feldman, R.F. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications [Text] / R.F.Feldman, P.J.Sereda // Engineering Journal (Canada). – 1970. – Vol.53, 8/9. – p.53-59
197. Bonaccrsi, E. The crystal structure of tobermorite 14Å (Plombierite), a C-S-H phase. [Текст]/ E. Bonaccorsi, S.Merlino, A.R.Kampf // J.Am.Ceram.Soc. – 2005, Vol.88, p.505-512
198. R.J.-M. Pellenq. A realistic molecular model of cement hydrates [Текст]/R.J.-M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari, K.J. Van Vliet,

M.J. Buehler, S. Yip, F.J. Ulm // PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES - VOL.106. Issue 38, pp. 16102-16107.–2009

199. Н.М.Дженнигс Refinements to colloid model of C-S-H in Cement: CM-II / Cement and Concrete Research 38 (2008). P.275-289

200. **Вовк, А.И. О КАЧЕСТВЕ НАФТАЛИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ/ А.И. ВОВК // ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ. –2008, №2. –с.18-19**

201. Richardson, I.G. The calcium silicate hydrates [Текст] //I.G. Richardson // Cement and Concrete Research.-2008. Vol.38. –P.137-158

202. MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 12.290W web: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net)

203. J. J. P. Stewart /Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. –J. Mol. Mod., 13, p.1173-1213

204. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы/ А.И.Гусев, А.А.Рампель. –Москва: Физматлит, 2000, –224с

205. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд. доп. и перераб. С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев. — М.: МИСИС, 1994. —328 с

206. Способ приготовления бетонной смеси: а.с. №1661172 СССР, МИКЗ С04В 40/00 / Юрик Ю.Ю., Юхневский П.И., Тарасик Е.А., Полейко Н.Л.; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т.-№4600148/33; заявл. 31.10.88; опубл. 07.07.91//Открытия. Изобрет. –1991. –№25. –с.90

207. Пузырев, Ю.А. Изучение возможности широкого использования сланцевых зол в бетонах. / Ю.А.Пузырев, Ю.В.Пухаренко// Сб. Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. –Л.: ЛИСИ. 1987. –С.87–91

208. Овчаренко, Г.И. Бетон с повышенным содержанием высококальциевой золы /Г.И.Овчаренко [и др.]// Экспресс-информация. Отеч. произв. опыт. Вып.5. Промышленность строительных материалов. –М.: 1987. –С.3–5

209. Бойнтон, Р.С. Химия и технология извести (сокращенный перевод с английского) /Р.С.Бойнтон. –М.: Изд-во литер. по строительству. 1972. – 239 с

210. Конторович, С.И. О влиянии условий гашения окиси кальция на дисперсность образующегося гидрата окиси кальция /С.И.Конторович// Сб. Физико-химическая механика дисперсных систем. –М.: Наука. 1965. –С.123–126
211. Murray I. Summary of Fundamental Research on Lime. Research Rep. To Nat.Lime Ass'n, 1956
212. Ларионова, З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементно камня и бетона / З.М.Ларионова, Л.В.Никитина, В.Р.Гарашин. –М.: Стройиздат, 1977. –262 с
213. Методы исследования цементного камня и бетона / Под редакцией З.М.Ларионовой, НИИЖБ. –М.: Стройиздат, 1970. –159 с
214. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества./ А.В.Волженский, Ю.С.Буров, В.С.Колокольников. –М.: Стройиздат, 1979. –476 с
215. Kawada H., Nemato A. Zement - Kalk - Gips. -N2, 1967
216. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов/Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев.–М.: Высшая школа, 1973.–498 с
217. Рамачандран, В.С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цементов/ В.С.Рамачандран. –М.: Стройиздат, 1977. –407 с
218. Юхневский, П.И. Технология применения золы ТЭС для улучшения свойств бетонов и растворов /П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий// Мир технологий. –2000. –№1. –с.141-145
219. Кикас, В.Х. Использование фракций летучей золы сланца-кукерсита в качестве добавки к бетонам./ В.Х.Кикас, П.А.Уткин, Ю.Г.Расс //В кн.: Труды Таллинского политехн.института, вып. №675. 1988. –С.44 –55
220. Расс, Ю.Г. Зависимость расширения мелкозернистого бетона на зольном цементе от содержания свободной извести и гипса в цементе./ Ю.Г.Расс, Э.И.Пиксарв.// –В кн.: Труды Таллин. политех.института, вып. №541.1982. –С.83–95
221. Юхневский, П.И. Бетоны и растворы с применением сланцевой золы ТЭС. Опыт Белоруссии/ П.И.Юхневский [и др.] // –Минск, БелНИИНТИ. –1991. –49с
222. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона. / И.Н.Ахвердов. –М.: Стройиздат, 1981. –464 с

223. Sulphate and Acid Resistance of Cement Paste Containing Pulverized Limestone and fly ash. Marsh B.K., Yoshi R.C. Durability of Building Materials, 1986, vol.4, N1, p.67–89

224. Flyash as cement ingredient. Agrawal T.P., Singh P.K. “I.Ytruct. Eng.” (India), 1986, 13, N3, p.81–85

225. Гольденберг, Л.Б. Применение зол ТЭС для улучшения свойств мелкозернистых бетонов / Л.Б.Гольденберг, С.Л.Оганесянц // Бетон и железобетон.–1987. –№1. –С.15–17

226. Бетоны. Методы определения призмной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона: ГОСТ 24452-80. – Введ.01.01.1982. –М.:1981. –20с

227. Писанко, Г.Н. Влияние микроструктуры бетона на процессы деформирования и разрушения при сжатии / Г.Н.Писанко [и др.] // Бетон и железобетон. –1972. –№8. –С.31–33

228. Бетонные и железобетонные конструкции: СНБ 5.03.01-02. – Введ.01.01.2005. –Минск. 2004. –25с

229. Кикас, В.Х. Влияние содержания золы сланца-кукерсита на свойства сланцевольного напрягающего цемента./ В.Х.Кикас, Ю.Г.Расс, Е.Ф.Хралович// В кн.: Труды Таллинского политехн. института, вып. №618, 1986. –С.9–16

230. Судаков, В.Б. Рациональное использование бетона в гидротехнических сооружениях/В.Б.Судаков. –М.: Энергия, 1976. –241 с

231. Montgomery G. Fly ash in concrete of mikrostructure study. “Cem. And Concr. Res.”, m.81,11, N4, s.591–605

232. Энтин, Э.Б. Гидратация и твердение зольных цементов / Энтин, Э.Б. [и др.] // Цемент. –1981. –№10. –С.12–14

233. Нильсон, С., Мейер Е. Новые данные по усадке бетона./ С.Нильсон, Е.Мейер// В кн.: II Международный конгресс по бетону в Висбадене. – М.:Госстройиздат, 1960. – 179с

234. Вербецкий, Г.П. Прочность и долговечность бетона в водной среде./Г.П.Вербецкий. –М.: Стройиздат,1976. –128 с

235. Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести: ГОСТ 25544-81*. –Введ.01.01.1982. –М.: 1981. –26с

236. Красильников, К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня./ К.Г.Красильников, Л.В.Никитина, Н.Н.Скоблинская. –М.:Стройиздат, 1980. –255 с

237. Волконский, Б.В. Справочник по химии цемента./ Б.В.Волконский, Л.Г.Судакас . –Л.: Стройиздат, 1980. – 221с
238. Михайлов, В.В. Расширяющийся и напрягающийся цементы и самоупроченные железобетонные конструкции./ В.В.Михайлов, С.Л.Литвер. –М.: Стройиздат, 1974. –312 с
239. Раадо, Л.В. Исследование возможности изготовления расширяющихся сланцезольных портландцементов./ Л.В.Раадо, Р.Л.Лехисте . // В кн.: Труды Тал. полит. ин-та, вып. №498. –Таллин. 1980. –С.33–43
240. Юхневский, П.И. Бетон на зольном вяжущем /П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, Е.А.Тарасик //Архитектура и строительство Беларуси. –1993. –№4. –с.22–23
241. Саталкин, А.В. Раннее нагружение бетона и железобетона в мостостроении/ А.В.Саталкин, Б.А.Сенченко. –М.: НТИ автотранспортной литературы. 1956 г. –216 с
242. Штаерман, Ю.Я. Виброактивированный бетон./ Ю.Я.Штаерман. –Тбилиси: “Сабчота Сахартвело”,1963. –181с
243. Тур, В.В. Экспериментально-теоретические основы предварительного напряжения конструкций при применении напрягающего бетона./ В.В.Тур . –Брест: Изд. БрПИ, 1998. –246с
244. В. Marchese, Cem. Coner. Res., 7,9, (1977)
245. Конструкции бетонные и железобетонные фундаментные. Общие технические условия: СТБ 1076-97. –Введ.01.03.1998. – Минск, 1997. –14с
246. Бетон силикатный плотный. Технические условия: ГОСТ 25214-82. –Введ.01.01.1983. –М.: 1982. –5с
247. Блоки бетонные для стен подвалов. Технические условия: ГОСТ 13579-78. –Введ.01.01.79. –М.:, 1978. –8с
248. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона и методы защиты./В.М.Москвин [и др.]. –М.: Стройиздат, 1980. –535 с
249. Бетоны. Методы контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона: СТБ 1168-99. – Введ.01.01.2000. – 23с
250. Загайчук, А.С. Исследование свойств портландцементов, растворов и бетонов с добавками отдельных фракций зол-уноса ТЭС: автореф. дис. канд.техн.наук: 05.23.05./А.С.Загайчук. –Киев. 1973. –20с

251. Sehgal P., Chattin J. High strength concrete control / Concret. – 1986.-Vol.50.-N7. –Р.30 –33

252. Стольников, В.В. Использование золы-уноса от сжигания пылевидного топлива на тепловых электростанциях./ В.В.Стольников. –Л.: Энергия, 1989. –50 с

253. Йоон, Х.Ф., Кикас В.Х. Влияние добавки разных фракций зол твердых топлив на морозостойкость золопортландцементного бетона./ Х.Ф.Йоон, В.Х.Кикас // В кн.: Труды Таллин.политех.ин-та, вып. №548. –1983. –С.3–17

254. Госстрой УССР. Инструкция по изготовлению и применению тяжелых бетонов с использованием зол шлаков и золошлаковых смесей тепловых электростанций: РСН 278-83. –Донецкий ПромстройНИИпроект. –Донецк. 1984. –15с

255. Йоон, Х.Ф. Изучение структуры пористости мелкозернистых золопортландцементных бетонов / Х.Ф.Йоон// В кн.: Труды Таллин. политех. ин-та, вып №541. – 1982. –С.15. –.24

256. Бетоны. Методы определения показателей пористости: ГОСТ 12730.4-78. –Введ. 01.01.1980. –М.: –8с

257. Добролюбов, Г. Прогнозирование долговечности бетона с добавками./ Г.Добролюбов, В.Б.Рапинов, Т.И.Розенберг. –М.: Стройиздат, 1983. – 213 с

258. Бетоны. Базовый метод определения морозостойкости: ГОСТ 10060.1-95. –Введ.01.04.1997. М.: –6с

259. Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многократном замораживании и оттаивании: ГОСТ 10060.2-95. –Введ.01.04.1997. М.: –6с

260. Бетоны. Методы определения водонепроницаемости: ГОСТ 12730.5-84. –Введ.01.07.1985. М.: –9с

261. Юхневский, П.И. Уровни дисперсности структур цементного геля и камня во взаимосвязи с влиянием на них химических добавок пластификаторов /П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь: сб.науч.ст. /ГрГУ им.Я.Купалы, – Гродно, 2010, – с.380–384

262. Добавка для бетонной смеси: а.с. 1098922 СССР, МКИЗ С04В 13/24 / С.И.Мартьянович, Г.Т.Широкий, П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, А.К.Далевский; Белор.ордена Труд.Красного знамени

политех. ин-т. -№3588441/29-33; заявл.11.05.83; опубл.23.06.84 //Открытия. Изобрет. – 1984. - №23. – с.82

263. Комплексная добавка для бетонной смеси: а.с. 1174407 СССР, МКИЗ С04В 24/00 / С.И.Мартынович, И.Н.Ахвердов, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, А.К.Далевский; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т. -№3668901/29-33; заявл.24.11.83; опубл.23.08.85 //Открытия. Изобрет. – 1985. - №31. – с.97

264. Каприелов, С.С. Влияние органоминерального модификатора МБ-50С на структуру и деформативность цементного камня и высокопрочного бетона./ С.С.Каприелов [и др.] // Бетон и железобетон, –2003, –№3. –с.2–7

265. Демьянова, В.С. Высокодисперсные органоминеральные модификаторы цементного камня и бетона /В.С.Демьянова [и др.] // Известия Вузов. Строительство и архитектура, –2003, –№3. –с.49–52

266. А.с. 137202 СССР (Для служебного пользования)/ И.Н.Ахвердов, В.С.Солдатов, А.К.Далевский, А.Ф.Пестрак, П.И.Юхневский, В.Л.Марцинкевич, Н.Л.Полейко, В.В.Бабицкий; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т, ин-т общей и неорг. химии АН БССР. –№2233600; заявл.19.09.77.

267. Батыновский, Э.И. Эффективность и проблемы энергосберегающих технологий цементного бетона / Э.И.Батыновский, Е.А.Иванова, Р.Ф.Осос // Строительная наука и техника/ –2006, – №3. –с.7–17

268. Технические свидетельства на применение в строительстве импортируемых строительных материалов и изделий. Основные положения и порядок выдачи: ТКП 45-1.01-46-2006. –Введ. 01.05.2009. –Минск. –5с

269. Торба, А. Беспризорные опасные добавки. Как от них избавиться? /А.Торба [и др.]. // Строительная газета, –2007,–№43–44

270. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды./Г.Н.Зацепина// М.: Изд-во Московского уни-та, –1998. –183 с

271. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды. / Д.Эйзенберг, В.Кауцман // Пер. с англ. –Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 279с

272. Electric Dipole Moments of Water Clusters from a Beam Deflection Measurement. J. Phys. Rev. Lett. –2006. –V.97, –№12,–р.4

273. Дерягин, Б.В. Вода в дисперсных системах. /Б.В.Дерягин [и др.]. / –М.: Химия, 1989. –288 с.
274. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. / Под ред. Е.Д. Щукина// –М.: Изд-во МГУ, 1988. –279 с.
275. Королев, В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы. /В.А.Королев // Соросовский образовательный журнал. –1996. –№9, –с.79–82
276. Райхель, Б. Бетон, Ч.1. Свойства. Проектирование. Испытание. / Б.Райхель, Д.Конрад// Перевод с немецкого О.П.Мчедлова-Петросяна под ред.В.Б.Радинова. //–М.: Стройиздат, 1979. –109 с
277. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетонов./ Н.А.Мощанский. –М.:Госстройиздат, 1951. – 175 с
278. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов./О.Я.Самойлов/ –М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 182 с
279. Антонченко, В.Я. Основы физики воды. / В.Я.Антонченко, А.С.Давыдов, В.В.Ильин// –Киев: «Навукова думка», 1991. – 667с
280. А.с. 125582 СССР (Для служебного пользования)/ В.С.Солдатов, А.Ф.Пестрак, А.К.Далевский, П.И.Юхневский; Ин-т общей и неорг. химии АН БССР, Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т. – №2233947; заявл.24.06.77.
281. Чистяков, В.В. Интенсификация твердения бетона./ В.В.Чистяков, Ю.М.Дорошенко, И.Г.Гранковский. – Киев: Стройиздат, 1988. –118с
282. Ахвердов, И.Н. Прочностные и деформативные свойства быстротвердеющего модифицированного бетона /И.Н.Ахвердов [и др.]// Строит-во и архитектура Белоруссии. –1982. – №1. – с. 33–34
283. Вихрова, Т.Н., Юрик Ю.Ю. Опыт применения сланцевой электрофильтровой золы-унос Прибалтийской ГРЭС на Гродненском заводе ЖБИ / Т.Н.Вихрова, Ю.Ю.Юрик// Науч.-практич.конф. “Пути повышения эффективности производства железобетона”: Тез. доклада. –Челябинск. 1988. –С.27

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1	
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ДОБАВКАМИ	
1.1 Структурные характеристики бетона с позиций механики дисперсных систем	8
1.2 Классификация добавок и критерии определения их эффективности	15
1.3 Применение добавок-пластификаторов для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов	21
1.4 Проблемы корреляционной связи химического строения молекул органических добавок со свойствами цементных композиций	27
1.5 Роль активных минеральных добавок в формировании бетонов заданной структуры и свойств	34
1.6 Задачи исследований	45
Глава 2	
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ И БЕТОНА С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ	
2.1 Методика исследований	49
2.1.1 Характеристика материалов и опытных образцов	49
2.1.2 Средства измерений и испытательное оборудование	53
2.1.3 Оценка достоверности экспериментов	56
2.2 Взаимодействие эпоксидных смол на основе ди- и триэтиленгликоля с нитритами	58
2.3 Общая характеристика солей нитроновых кислот и ион- радикалов семихиноновой структуры	64
2.4 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами обработки нитросоединений	70
2.5 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами обработки замещенных бензолов	79
2.6 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами взаимодействия смолы ДЭГ-1 и нитронатов, ДЭГ-1 и анион-радикалов	83

2.7 Исследование свойств цементного геля и бетона с добавками - продуктами окисления, карбоксилирования и сульфирования фенолоформальдегидных	85
---	----

Выводы к главе 2 90

Глава 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СТРУКТУРЫ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ И СВОЙСТВАМИ БЕТОНОВ

3.1 Численные характеристики электронной структуры молекул органических веществ для корреляционного анализа	92
---	----

3.2 Корреляционная связь σ -констант Гаммета–Тафта замещенных бензолов, солей нитроновых кислот и кинетики твердения модифицированного бетона	100
--	-----

3.3 Определение диэлектрических характеристик добавок пластификаторов и методика расчёта дипольных моментов молекулы	106
--	-----

3.3.1 Методика испытаний 106

3.3.2 Диэлектрическая проницаемость и дипольные моменты молекул добавок пластификаторов	110
---	-----

3.4 Определение корреляционной связи электростатической составляющей пластифицирующего эффекта добавок олигомеров со свойствами цементных бетонов	113
---	-----

Выводы к главе 3 121

Глава 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ДОБАВКА ПЛАСТИФИКАТОР – ЦЕМЕНТ – ВОДА

4.1 Квантово-химические расчеты в органической химии	121
--	-----

4.2 Квантово-химические расчеты свойств молекул добавок пластификаторов ЛСТ и С-3 в зависимости от степени поликонденсации	125
--	-----

4.3 Квантовохимические расчеты характеристик структуры и энергии взаимодействия молекул в системах трехкальциевый силикат – вода, трехкальциевый силикат – вода – добавка С-3	132
---	-----

4.4 Разработка механизма пластификации цементных композиций органическими добавками–пластификаторами в связи со структурой их молекул	139
---	-----

4.5 Комплексообразование в системе «добавка–пластификатор – цементный гель »	150
4.6 Критериальная оценка добавок пластификаторов на стадии их разработки	158
4.7 О модели структуры гидросиликатного геля и влиянии добавок пластификаторов	164
Выводы к главе 4	174

Глава 5

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

5.1 Комплексные добавки – полифункциональные модификаторы смесей и бетонов	176
5.2 Научно-методические основы разработки комплексных добавок на основе пластификаторов	178
5.3 Влияние химических добавок на структуру воды	184
5.4 Исследование комплексных химических продуктов для беспропарочной технологии бетона	188
5.4.1 Исследование комплексных добавок на основе пластификаторов, взаимодействующих с продуктами гидратации цемента на надмолекулярном уровне	188
5.4.2 Влияние солей с различным типом гидратации	190
5.4.3 Исследование комплексных добавок для беспропарочной технологии бетона	192
Выводы к главе 5	202

Глава 6

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ С ДОБАВКОЙ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ-УНОСА

6.1 Теоретические предпосылки способа активации сланцевой золы	203
6.2 Структурно-механические свойства цементно-золяного геля и камня	206
6.3 Рентгенографические, дифференциально-термические исследования активизированной сланцевой золы и цементно-золяного камня	215
6.4 Экспериментальные исследования свойств бетонов с добавкой сланцевой золы	225

6.4.1 Технологические свойства бетонных смесей и физико-механические свойства бетонов на смешанном вяжущем	225
6.4.2. Прочностные и деформационные свойства бетонов	236
6.4.3 Гипотеза о механизме упрочнения бетонов на смешанном вяжущем	241
6.4.4 Разработка составов золобетона для производства фундаментных блоков	251
6.5 Коррозионная стойкость стальной арматуры и бетона	
6.5.1 Методика исследований	255
6.5.2 Анализ результатов исследований коррозии арматуры в бетоне	260
6.5.3 Морозостойкость и водонепроницаемость бетона	266
Выводы к главе 6	271

Глава 7

ЗАВОДСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВВЕДЕНИЯ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СБОРНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

7.1 Технологические схемы введения золы и приготовления бетонной смеси	273
7.2 Техничко-экономическая эффективность использования сланцевой золы на заводах железобетонных изделий	279
ЛИТЕРАТУРА	282

Научное издание

ЮХНЕВСКИЙ Павел Иванович

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ
ДОБАВОК НА СВОЙСТВА БЕТОНОВ**

Подписано в печать 16.05.2013. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 18,02. Уч.-изд. л. 14,09. Тираж 100. Заказ 435.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет. ЛИ № 02330/0494349 от 16.03.2009. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.