

**О роли стерической составляющей
в механизме пластификации цементных систем**

Державцев С.С.

Научный руководитель – Юхневский П.И.

Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

В конце 80-х годов XX-ого века были синтезированы суперпластификаторы нового типа, существенно различающиеся по своей химической структуре, имеющие привитые боковые длинные цепи. Основная цепь молекулы пластификатора 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.

Молекулы добавок пластификаторов в начальный момент взаимодействия минералов цемента с водой равномерно распределены во всей воде затворения. 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 решетку гидратов минералов клинкера, одновременно вытесняют часть молекул воды из адсорбционного слоя в диффузный, что повышает подвижность системы. 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.

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. Расчеты показывают, что суммарная посадочная площадь для пластификатора С-3, введенного в количестве 0,6–0,8 % от массы цемента значительно меньше удельной поверхности гидратированных зерен цемента в бетонной смеси, что позволяет говорить об итоговой адсорбции в монослое (для периода формирования кристаллизационной структуры).

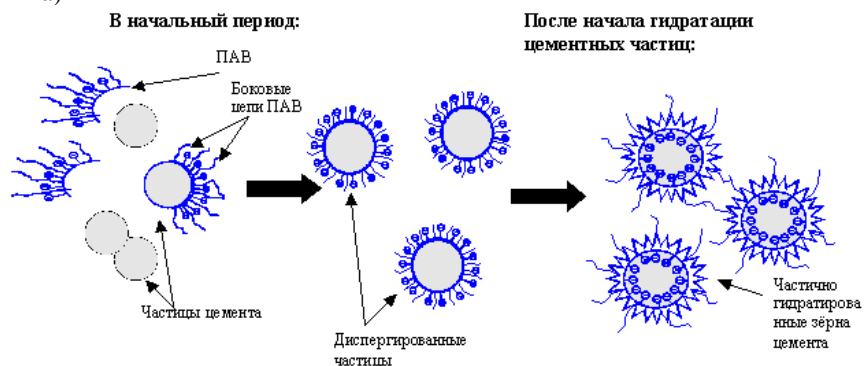
В процессе адсорбции не все функциональные группы добавки связываются поверхностью. Часть активных групп и отдельные сегменты добавки, особенно высокомолекулярных, имеют размеры соизмеримые с тол-

щиной диффузного слоя, ориентируются нормально к поверхности адсорбента и способствуют формированию пространственной структуры диффузного слоя. При сближении частиц проявляется эффект стерического отталкивания. Вклад сил стерического отталкивания особенно проявляется при низких В/Ц (для высококонцентрированных суспензий), когда при сближении частиц происходит перекрытие диффузных слоев. 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 создается структурированный гидратный слой, стабилизируемый за счет взаимодействия молекул воды с полярными функциональными группами в боковых цепях или свободных сегментах добавок, ослабляющий силы взаимодействия между частицами, растет подвижность и сохраняемость бетонной смеси.

В зависимости от вида и количества функциональных групп в молекуле добавки, наличия привитых боковых цепей в процессе пластификации цементной композиции может преобладать электростатический эффект за счет выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя в диффузный, а также взаимодействия заряженных функциональных групп (обычные пластификаторы и суперпластификаторы) или стерический эффект действия добавки в диффузном слое (суперпластификаторы и гиперпластификаторы). При этом эффективность добавки по части замедления или ускорения твердения цемента зависит от конформационной структуры молекулы, вида и положения функциональных групп, молекулярной массы.

а)



б)

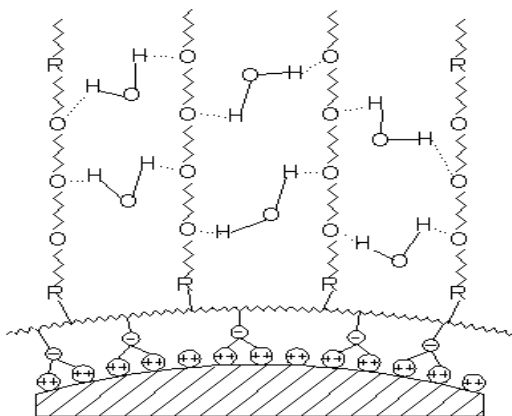


Рисунок – Схема пластификации (а) и модель взаимодействия (б) для гиперпластификаторов: $\oplus\oplus$ – ионы кальция; \ominus – функциональные группы добавок

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Иванов, Ф.М. Добавка для бетонных смесей – суперпластификатор С-3 / Ф.М. Иванов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1978. – № 10. – С. 13–16.
- 2) Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 400 с.
- 3) Баженов, Ю.М. Влияние молекулярных масс СДБ на свойства бетона / Ю.М. Баженов [и др.]. // Бетон и железобетон. – 1980. – № 6. – С. 11–12.
- 4) Фаликман, В.Р. Новое поколение суперпластификаторов / В.Р. Фаликман, А.Я. Вайнер, Н.Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. – 2000. – № 5. – С. 5–7.
- 5) Юхневский, П.И. Квантовохимические расчеты свойств молекул пластифицирующих добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации / П.И. Юхневский, В.М. Зеленковский // Проблемы современного бетона и железобетона: сборник трудов II международного симпозиума. Ч. 2: Технология бетона. – Минск: Минсктипроект, 2009. – С. 439–447.
- 6) Волков, В.А. Коллоидная химия (поверхностные явления и дисперсные системы) / В.А. Волков. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001. – 640 с.
- 7) 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. 740–753.