

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 666.972.16

ЮХНЕВСКИЙ
Павел Иванович

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ
ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ И КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК
НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ
И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

по специальности
05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Минск, 2014

Работа выполнена в Белорусском национальном техническом университете

Научный консультант Солдатов Владимир Сергеевич, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, заведующий лабораторией ионного обмена и сорбции ГНУ «Институт физико-органической химии» НАН Беларуси

Официальные оппоненты: Блещик Николай Павлович, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник РУП «Институт БелНИИС»;

Воробьева Елена Викторовна, доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией полимерсодержащих дисперсных систем ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси;

Кузьменков Михаил Иванович, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов УО «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация

ГП «Институт жилища – НИПТИС имени Атаева С.С.

Защита состоится 24 апреля 2014 года в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.05.05 при Белорусском национальном техническом университете по адресу: 220013, г.Минск, пр-т Независимости, 65, корп.1, ауд.202. Телефон ученого секретаря: 8(017) 2659587. E-mail: sawa1950@mail.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной печатью учреждения, следует направлять на имя ученого секретаря по адресу: 220013, г.Минск, пр-т Независимости, 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского национального технического университета.

Автореферат разослан «__» марта 2014г.

Зам. председателя совета
по защите диссертаций

Я.Н. Ковалев

© Юхневский П.И., 2014

© Белорусский национальный
технический университет, 2014

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Исследования выполнялись в рамках государственных программ, направленных на повышение эффективности строительства: республиканская КНТП технического перевооружения и реконструкции предприятий сборного железобетона на 1981 – 85 г.г. (утверждена Постановлением Госстроя и Госплана БССР от 20.11.81 №31); ГПОФИ Строительство и архитектура “Разработка новых методов создания строительных материалов и изделий, эффективных технологий и оборудования для возведения зданий и сооружений, методов расчетов строительных конструкций при силовых и несиловых воздействиях», задание 15; ГБ №01-19 «Разработка теоретических основ и технологии производства по утилизации золошлаковых отходов–продуктов сжигания твердых топлив в производстве бетонных и железобетонных изделий», сроки выполнения 03.01.01-31.12.02 г.г., номер госрегистрации 20011389; ГБ 06-63 «Разработка теоретических основ химической модификации цементного бетона для целенаправленного регулирования его физико-механических свойств», сроки выполнения 2006-2010 г.г., номер госрегистрации 2006468. Работа связана с реализацией “Программы технического нормирования и стандартизации Минстройархитектуры Республики Беларусь” по блокам 2.01 “Основные положения надежности зданий и сооружений”, 5.03 “Железобетонные и бетонные конструкции и изделия”, 6.03 “Бетоны и растворы” и 6.07 “Отделочные и облицовочные материалы”, одобренной Постановлением коллегии Минстройархитектуры Республики Беларусь №33 от 21.12.95. В рамках этой программы разработаны СТБ 1112-98, П1-99 к СНиП 3.09.01-85, П1-03 к СНиП 3.04.01-87, ТКП 45-2.01-111-2008 (02250).

Цели и задачи исследования. Целью диссертационного исследования является разработка научных и практических основ методологии оценки и прогнозирования эффективности пластифицирующих добавок на основе выявленной взаимозависимости её от молекулярно-структурного строения вещества для целенаправленного синтеза новых пластифицирующих добавок в бетоны на основе цементных вяжущих.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи исследований:

- исследовать и установить причинно-следственную связь между молекулярным и структурным строением добавок пластификаторов и кремнеземсодержащих добавок и процессами гидратационного твердения и свойствами цементных бетонов, обобщить результаты исследований;

- установить параметры молекулярной структуры для добавок пластификаторов различных групп эффективности, разработать методы их определения, выявить численные значения этих параметров и их влияние на свойства бетонной смеси и бетона;
- разработать квантово-химические модели взаимодействия добавок различной структуры с продуктами гидратации алита (трехкальциевого силиката), как основного минерала цемента;
- определить энергию взаимодействия различных функциональных групп добавок с гидратированным алитом и критерии для прогноза их эффективности;
- исследовать влияние добавок пластификаторов на структуру и свойства тоберморитового геля;
- разработать научно-методические основы создания комплексных химических добавок на базе пластификаторов и солей-электролитов для энергосберегающей (беспрогревной и малоэнергоёмкой) технологии бетона и железобетона;
- на примере сланцевой золы разработать научно-практические основы технологии производства бетонных и железобетонных изделий с кремнеземсодержащими добавками;
- внедрить основные результаты работы в практику производства бетонных и железобетонных изделий с применением химических и минеральных добавок, а также в учебный процесс;
- использовать результаты исследований при разработке технических нормативно-правовых актов, действующих в строительстве.

Объект исследования: свойства бетонов и строительных растворов, бетонных и железобетонных конструкций с химическими добавками.

Предмет исследования: химические добавки различной молекулярной структуры, модели взаимодействия добавок с продуктами гидратации портландцемента и модифицированные добавками цементные бетоны.

Положения, выносимые на защиту:

- методология оценки эффективности добавок пластификаторов для бетонов, базирующаяся на особенностях молекулярно-структурного строения их веществ, включающая установленные характеристики этой структуры и значения их параметров, влияющих на гидратационное твердение цемента, что создает необходимые и достаточные условия для целенаправленной разработки и синтеза новых пластифицирующих добавок, а также применения с учетом их влияния на физико-технические свойства цементных бетонов;
- характеристические особенности молекулярно-структурного строения пластифицирующих добавок, оказывающие основополагающее влияние на

эффект пластификации (водоредуцирования) и гидратационное твердение цементных систем, включающие:

- наличие функциональных групп анионного типа, обеспечивающих максимальное пластифицирующее и диспергирующее действие;

- вид связей в молекуле добавки пластификатора, определяющий её конформацию, а также положение функциональных групп в молекуле для добавок на основе ароматических соединений, роль молекулярной массы и разветвленности молекулы вещества, что определяет способ закрепления добавок на поверхности частиц твердой фазы, влияет на эффект пластификации и кинетику твердения цемента;

- наличие карбоциклических молекул в органическом радикале, повышающих вовлечение воздуха в бетонную смесь и изменяющих свойства бетона;

- характерную особенность нитроновых солей, заключающуюся в способности к изомеризации в исходное нитросоединение, что сопровождается изменением степени воздействия солей на цементные системы во времени;

- установленные характеристики и количественные параметры молекулярной структуры химических добавок пластификаторов и эмпирико-аналитические зависимости для прогнозирования свойств бетонов с добавками на основе замещенных бензолов и алифатических соединений посредством σ -констант Гаммета-Тафта;

- метод определения дипольных моментов добавок пластификаторов и установленную корреляционную связь водоредуцирующего эффекта добавки в бетонной смеси и дипольного момента её молекулы;

- результаты квантово-химических расчетов свойств молекул добавок пластификаторов и взаимодействий в системе «алит – вода – добавка пластификатор», подтверждающие взаимосвязь и взаимозависимость эффекта пластификации и кинетики твердения цементных систем от характеристических параметров молекулярно-структурного строения вещества добавки;

- особенности механизма пластификации цементных систем с учетом установленного факта большей, чем у молекул воды, энергии связи функциональных групп добавок с поверхностью алита, и, как следствие, способности добавок замещать молекулы воды на поверхности частиц цемента;

- обоснование повышения деформативности бетона с добавками пластификаторами вследствие закрепления их в межслое геля и замещения молекул воды в процессе гидратации силикатов кальция;

- научно-методические основы создания комплексных химических добавок на базе пластификаторов и солей-электролитов для реализации

энергосберегающей (малоэнергоёмкой и беспрогревной) технологии производства бетонных и железобетонных изделий;

- технология получения эффективного смешанного вяжущего, содержащего клинкерный цемент и кремнеземсодержащую добавку – сланцевую золу, и бесцементного (зольного вяжущего) для производства бетонных и железобетонных изделий;

- гипотезу механизма упрочнения бетонов на смешанном вяжущем и эмпирико–аналитические зависимости для расчета деформаций расширения цементно-зольных растворов и прочности бетона на смешанном вяжущем с учетом активности цемента, водовяжущего отношения и содержания свободного оксида кальция;

- результаты экспериментального подтверждения теоретических положений и данных, полученных путем моделирования молекулярной структуры различных веществ добавок пластификаторов и взаимодействий с продуктами гидратации цемента, а также результаты производственных испытаний их эффективности.

Личный вклад соискателя. Основные положения, выносимые на защиту, результаты теоретических и экспериментальных исследований получены автором самостоятельно. Постановка задач исследований, определение путей их реализации, разработка планов и методик экспериментов, обработка экспериментальных данных и установление корреляционной связи свойств бетонов с показателями структуры химических добавок пластификаторов выполнены лично соискателем и приведены в единолично написанной монографии [1]. В определении характера продуктов взаимодействия эпоксидной смолы с нитритами принимала участие канд.хим.наук Г.С.Маненок. Квантово-химические расчеты характеристик структуры добавок и взаимодействия их с гидратированным алитом проведены с участием докт. хим. наук В.М.Зеленковского.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертации были представлены в виде докладов и сообщений на научных собраниях: конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского политехнического института (БГПА, БНТУ), начиная с 1982 года; международных и региональных научно-технических семинарах и конференциях, симпозиумах: III Национальная конференция по механике и технологии композиционных материалов, София, БНР, 1982; XII конференция молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии, Рига, 1984; IV Lubelska Konferencja problemowa, Lublin, 1989; Конференция «Полимеры и цементы в строительстве», Пущино, 1990, РСФСР; XXIII международная конференция по бетону и железобетону, Волго-Балт, 1991; Международных симпозиумах «Проблемы современного бетона и железобетона» Минск 2007,

2009 и 2011; международных научно-методических семинарах «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров»: Брест, 1997; Минск, 2001; Минск, 2006; Минск, 2008; Брест, 2009; Минск, 2009; Гродно, 2010; Новополоцк, 2012.

Опубликованность результатов. По результатам выполненных исследований опубликовано 73 работы, из них: 1 монография (объем 14,09 п. л.), 26 статей в рецензируемых научных журналах (всего 10,2 п.л.), 6 публикаций в странах СНГ, 22 статьи в сборниках материалов конференций, 5 тезисов докладов на международных, всесоюзных и республиканских конференциях и семинарах, 8 авторских свидетельств на изобретения, 5 национальных нормативных документов. Без соавторов опубликовано 13 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 6 глав, заключения и приложений; содержит 338 страниц, в том числе 187 основного текста, 48 рисунков на 29 страницах и 71 таблицу на 44 страницах, 7 приложений с 12 рисунками на 53 страницах, список библиографических источников из 326 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность представленной работы.

В первой главе выполнен анализ общего состояния вопроса, сделаны обобщение и оценка имеющихся исследований по влиянию структурных характеристик добавок на свойства бетонов. Отмечен большой вклад отечественных и зарубежных ученых: И.Н.Ахвердова, Ю.М.Баженова, В.Г.Батракова, Н.П.Блещика, А.И.Вовка, Ф.М.Иванова, В.И.Калашникова, С.С.Каприелова, Ф.М.Ли, Г.В.Несветаева, В.Б.Ратинова, Ш.М.Рахимбаева, Х.Ф.У.Тейлора, В.Р.Фаликмана, В.В.Чистякова, Н.Н.Шангиной, A.Rauen, D.Sakai, H.Uchikawa, F.Ferrari и других. Однако, 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.

Помимо методики испытаний эффективности добавок по ГОСТ 30459-2003, Г.В. Несветаевым, В.С.Демьяновой, А.В.Ушеровым-Маршаком разработаны другие критерии оценки эффективности добавок пластификаторов в бетоне. Такой подход позволяет несколько приблизиться к пониманию сути действия добавок и к прогнозу их эффективности, однако показатели не связаны со структурными характеристиками молекул добавок. При разработке основных направлений модифицирования цементных систем поверхностно-

активными веществами требуют уточнения следующие основные характеристики их строения:

- влияние молекулярно-массового распределения как составляющих компонентов, так и самой добавки на свойства бетонной смеси и бетона;
- вид и положение функциональных групп, вид связей в молекуле добавки пластификатора, их влияние на эффект пластификации и степень комплексообразования с продуктами гидратации цемента;
- природа радикала и его строение, конформационное состояние макромолекулы цепи, характеризующее сплошность пленки продуктов взаимодействия в поверхностном слое гидратирующегося цемента;
- энергия связи различных функциональных групп добавки с продуктами гидратации цемента и ее влияние на эффект пластификации;
- взаимосвязь характеристик электронной структуры с величиной водоредуцирования добавки пластификатора и свойствами бетонов;
- требует уточнения механизм пластификации цементных систем добавками веществ различной молекулярной структуры, что необходимо для обоснованного выбора добавок при решении задач технологии бетонов;
- отсутствуют численные характеристики электронной структуры добавок для прогнозирования их свойств на стадии разработки;
- отсутствует теоретическое обоснование факта увеличения деформативности бетонов при введении добавок пластификаторов.

Накопленный опыт использования высококальциевой сланцевой золы при производстве сборных железобетонных изделий на заводах ЖБИ Республики Беларусь показал, что при определенных условиях зола успешно может применяться взамен части цемента со значительным техническим и экономическим эффектом. Однако, из-за значительного колебания вещественного состава пылевидных сланцевых зол меняются и свойства смешанного вяжущего, а это в ряде случаев вызывает появление брака железобетонных изделий. Кроме того, высокое содержание в сланцевых золах сернистых и сернокислых 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.

Во второй главе изложены результаты исследований свойств бетонов и цементного геля с пластифицирующими добавками известной химической структуры. В качестве добавок использованы: 1) различные соли нитроновых кислот: полученные в результате реакции эпокси соединений (смолы ДЭГ-1 и ТЭГ-1, эпоксициануратная смола, эпихлоргидрин, этиленоксид, пропиленоксид, окись окиси мезитила, фенилглицидиловый эфир и др.) с нитритами и продукты обработки нитроалканов (нитрометан, нитроэтанол,

нитромочевина, фенилнитроэтанол и др.) щелочью; 2) продукты обработки замещенных бензолов (резорцин, гидрохинон, пирокатехин, хингидрон, хинон, галловая кислота и др.) щелочью; 3) продукты конденсации смолы ДЭГ-1 и нитронатов, ДЭГ-1 и анион-радикалов; 4) продукты окисления, карбоксилирования и сульфирования фенолоформальдегидных смол.

В результате исследований нитроновых солей и продуктов их конденсации установлено, что:

– продукты, имеющие плоскостно-сетчатое строение обладают меньшей пластификацией на цементный гель и в меньшей степени замедляют твердение, чем продукты линейного строения (алифатические соединения) при одинаковом расходе;

– сильно ионизированные нитрогруппы $R-NO_2^-$ способствует большей пластификации по сравнению с карбонильными $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C^{\delta+} = O^{\delta-}$ группами;

спиртовые группы $R-OH$ и аминные $R-NH_2^{\delta- \delta+}$ в составе продукта обладают наименьшей пластифицирующей способностью;

– вид связей в молекуле добавки пластификатора определяет конформацию её молекулы и способ закрепления на поверхности частиц твердой фазы, а в конечном итоге влияет на скорость гидратации частиц цемента. Олигомеры с одинарными связями в большей степени замедляют твердение цемента, чем добавки пластификаторы, содержащие двойные связи;

– включение в органический радикал карбоциклических молекул способствует воздухововлечению в бетонной смеси;

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

При примерно одинаковой пластифицирующей способности анион-радикалы, полученные из одно-, двух- и трех-атомных фенолов, оксикислот и хинонов, по-разному влияют на темп твердения цементного бетона. 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. Одновременно, 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.

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.

Поскольку с ростом молекулярной массы добавки растет эффект пластификации и снижается способность к замедлению твердения, нами исследованы добавки на одной основе, но с различными функциональными группами. Для синтеза добавок применяли широко распространенную фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3014, которую окисляли в щелочной среде перекисью водорода (условное название ПО-2), карбоксилировали в щелочной среде (ПО-3) или сульфировали бисульфитом натрия (М-1).

Добавка типа ПО-3 при примерно одинаковой пластифицирующей способности с ПО-2 в меньшей степени замедляет твердение бетона. Несколько большим пластифицирующим эффектом при одинаковом количестве обладает добавка М-1. 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 сульфо-группы в наименьшей степени снижает прочность бетона после ТВО, а с ион-радикальными – в наибольшей степени. При этом, увеличение степени сульфирования олигомеров уменьшает воздухововлечение и повышает подвижность смесей. В свою очередь, жизнеспособность, кинетика твердения и прочность бетона слабо зависят от степени сульфирования и определяются в основном количеством введенной добавки, строением её органической части.

Строение органической части молекул полисульфонатов фенолоформальдегидных олигомеров в большей степени влияет на подвижность бетонной смеси. При низкой степени поликонденсации ($n=3\dots 10$) олигомеров полисульфонаты даже с максимальной степенью сульфирования слабо пластифицируют цементные композиции. Наибольший эффект пластификации, характерный для суперпластификаторов, проявляется при $n \geq 10$ и количестве добавки 0,5 – 1,5 % от массы цемента. Полисульфонаты новолачных (линейных) олигомеров пластифицируют цементные композиции со значительным водоотделением и сильнее влияют на твердение цемента. Полисульфонаты резольных олигомеров, содержащих плоскостно-

конденсированные фенольные структуры, пластифицируют цементные композиции без водоотделения и в меньшей степени влияют на кинетику твердения вяжущего при одинаковом количестве добавки, что обусловлено способом закрепления молекул полисульфонатов на гидролизованной поверхности частиц цемента. Сорбция происходит посредством фенольных кислородных групп молекул, а сульфонатные группы располагаются на внешней поверхности органического экрана.

В третьей главе приведены численные характеристики электронной структуры для молекул добавок пластификаторов. В качестве характеристик выбраны электроотрицательности функциональных групп, σ -константы Гаммета-Тафта, дипольные моменты и поляризуемость молекул. Поскольку добавки на основе замещенных фенолов относятся к ди- и тризамещенным фенолам и экспериментальные значения констант σ отсутствуют, их величину рассчитывали из условия аддитивности влияния заместителей в одном и том же бензольном ядре.

Константа заместителя σ определяется по уравнению:

$$\rho \sigma_x = (pKa)_o - (pKa)_x, \quad (2)$$

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

Прочность бетона с химической добавкой определяется начальной прочностью бетона без добавки, величиной снижения водоцементного отношения бетона за счет добавки и интенсивностью комплексообразования химической добавки.

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

$$a = m \cdot e^{(\sigma \cdot z)} \quad (3)$$

где z – время твердения цемента, сутки;

σ – константа заместителя;

m – количество добавки, доли единицы.

Затем определяют прочность модифицированного бетона с добавкой

$$f_c = f_{c,o} \cdot (1+y)^n \cdot e^{a \cdot c} \quad (4)$$

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

y – снижение В/Ц, доли единицы;

c – постоянная, характерная для данного заместителя;

n – постоянная, характерная для данной добавки.

Коэффициенты корреляции для формулы (4) составляют для разных добавок от 0,96 до 0,98, что указывает на зависимость, близкую к функциональной.

Работа продолжена для алифатических соединений – продуктов обработки эпоксисоединений и нитросоединений. 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 заместителей для групп –ОН, –СОR, –СН₂Сl приняты по данным В.И.Галкина и А.Н.Верещагина. Для заряженных групп =NO₂⁻ групповые σ^* - константы рассчитывали по формуле А.Н.Верещагина:

$$\sigma^* = \sum_{i=1}^n \rho_{A \rightarrow R} / r_i^2, \quad (5)$$

где $\rho_{A \rightarrow R}$ - 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, нм;

n – число атомов в заместителе.

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

$$a = c \cdot m \cdot e^{(\sigma \cdot z)}, \quad (6)$$

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 бетона:

$$f_c = f_{c,o} (1 + y)^n \cdot e^a \quad (7)$$

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

y – снижение В/Ц, доли единицы;

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

Коэффициенты корреляции для формулы (7) составляют от 0,97 для продукта на основе нитрометана до 0,99 для добавки на основе нитропропанола.

Для расчета дипольного момента молекул добавок применяли формулу Ланжевена-Дебая для определения полной поляризации диэлектрика:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_b \cdot T} \right), \text{ м}^3/\text{моль} \quad (8)$$

где M – молекулярная масса, кг/моль;

d – плотность, кг/м³;

α – поляризуемость молекулы, Ф·м²;

N_A – число Авогадро, $N_A = 6.022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

k_b – постоянная Больцмана, $k_b = 1.380662 \cdot 10^{-23}$, Дж/К;

T – абсолютная температура, К;

μ – дипольный момент молекулы, Д;

ε – диэлектрическая проницаемость вещества;

ε_0 – электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Формулу (8) можно представить в виде:

$$P = a + \frac{b}{T}, \quad (9)$$

Поскольку плотность порошковых добавок при незначительном нагреве не изменяется, множитель M/d в (8) не учитывали, а строили зависимость $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = f(1/T)$ и по ней определяли угол наклона прямой к оси абсцисс (φ). Величину дипольного момента рассчитывали по формуле:

$$\mu = \sqrt{\frac{9 \cdot \text{tg} \varphi \cdot \varepsilon_0 \cdot k_b}{N_A}} \quad (10)$$

Для водных растворов добавок суперпластификаторов использовали формулу В.И. Минкина для расчёта дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе:

$$\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_1^2 \cdot x_1 + \mu_2^2 \cdot x_2}{3 \cdot k \cdot T} = P_{\text{р-ра}}^{\text{ор}} = \left[\frac{M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2}{d_{1,2}} \right] \cdot \left[\frac{\varepsilon_{1,2} - 1 \cdot \varepsilon_{1,2} + 2}{8\varepsilon_{1,2}} - \frac{n_{1,2}^2 - 1 \cdot n_{1,2}^2 + 2}{8n_{1,2}} \right] \quad (11)$$

где $\varepsilon_{1,2}$, $n_{1,2}$, $d_{1,2}$ – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и плотность раствора химдобавки;

M_1 и M_2 – молекулярные массы растворителя (воды) и растворимого вещества;

x_1 и x_2 – их мольные доли;

$P_{\text{р-ра}}^{\text{ор}}$ – ориентационная поляризация раствора, м³/моль.

Рассчитав $P_{\text{р-ра}}^{\text{ор}}$ и переписав левую часть уравнения (11) в системе СИ получим

$$\frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot x_1 + \mu_2^2 \cdot x_2}{3k_b T} = P_{\text{р-ра}}^{\text{ор}}, \text{ м}^3/\text{моль} \quad (12)$$

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

Для порошковых добавок вычисляли диэлектрическую проницаемость порошка по измеренной диэлектрической проницаемости гетерогенной смеси порошок – воздух по уравнению Винера:

$$2v_1x^3 + (1 - \varepsilon_{12} + v_1\varepsilon_{12})x^2 + (2 - 2v_1 - 2\varepsilon_{12})x - v_1\varepsilon_{12} = 0 \quad (13)$$

где ε_{12} – диэлектрическая проницаемость смеси порошок-воздух;

v_1 – объёмная доля порошка от полного объёма образца.

Результаты расчётов для водных растворов добавок приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели химических добавок

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

Примечание - Расчеты выполнены для молекулярной массы: 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.

Для установления корреляционной связи между величиной дипольного момента молекулы и пластифицирующим действием добавки квантово-химическим методом рассчитали дипольные моменты ранее исследованных продуктов обработки нитросоединений. Расчёты проводились с помощью программного пакета PC GAMESS.

Водоредуцирующее действие добавок определялось по формуле:

$$\Delta W = (V_n - V_d) / V_n, \quad (14)$$

где V_n и V_d - соответственно расход воды в бетонной смеси без добавок и с добавкой, л.

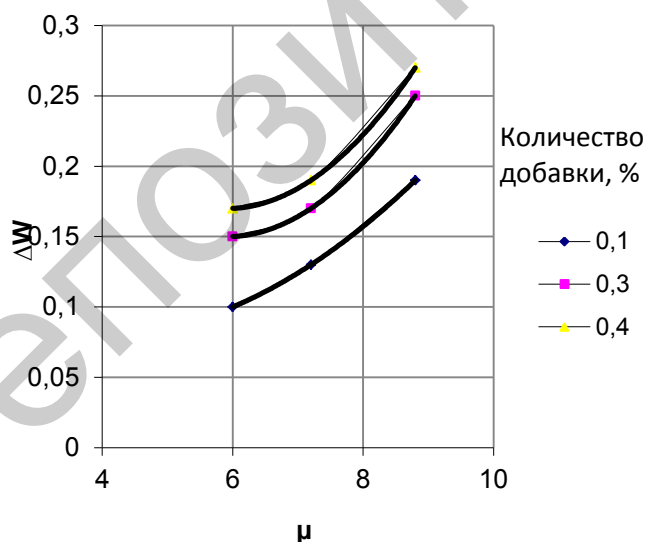
Применительно к химическим добавкам значение дипольного момента молекулы определяли для наиболее выгодной конформации пластификатора, которую определяли по теплоте образования соединения. Продукты, содержащие только гидроксильные группы, обладают очень малым дипольным моментом (ОП-2) и, соответственно, очень слабо влияют на цементные композиции (таблица 2). Введение дополнительно карбонильной группы (ОМ-

2) повышает дипольный момент молекулы. Наименее устойчивым соединением (по теплоте образования) является нитронат нитрометана, что подтверждает ранее высказанные положения о его изомеризации в исходный нитрометан.

Таблица 2 – Структурные и энергетические свойства химических добавок

Шифр продукта	Дипольный момент, D	Теплота образования, H_f 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

Водоредуцирующее действие добавок в зависимости от дипольного момента молекулы приведено на рисунке 1. 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.



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

Рисунок 1 – Зависимость водоредуцирующего эффекта пластификаторов от дипольного момента молекулы

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/м^3) может быть аппроксимирована выражением:

$$\Delta W = a \cdot \mu^n + b \cdot x \quad (15)$$

где μ – дипольный момент молекулы, D ;

x – количество добавки, % от массы цемента;

$a=0,0016$; $b= 0,2787$; $n=2,04$. Максимальное отклонение фактических и расчетных данных $\Delta_{\text{max}}=0,01$, коэффициент корреляции $0,99$.

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

$$\Delta W = (0,0028 \cdot \mu^{0,9057} + 0,0341 \cdot D) \cdot \text{Ц}^{0,3088}, \text{ доли един.} \quad (16)$$

где μ – дипольный момент молекулы, D ;

D – количество добавки, % от массы цемента; Ц – расход цемента, кг/м^3 .

Максимальное отклонение расчётных данных от фактических составляет $\Delta_{\text{max}}=0,02$. Для суперпластификатора С-3 зависимость снижения водосодержания на среднеалюминатном цементе описывается следующим выражением:

$$\Delta W = (0,0028 \cdot \mu^{0,9057} + 0,029 \cdot D) \cdot \text{Ц}^{0,28}, \text{ доли един.} \quad (17)$$

Для других добавок суперпластификаторов формула 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.

В четвертой главе приведены квантово-химические расчёты структурных, электронных и энергетических характеристик макромолекулы полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 и пластификатора ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации. Расчёты проводились с помощью программного пакета PC GAMESS. 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 при увеличении n , увеличивается вероятность реализации

«изогнутых» систем, со значительно меньшими расстояниями между концевыми атомами углерода. В этом случае электростатическое отталкивание противоионов может, в определённой 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 2.

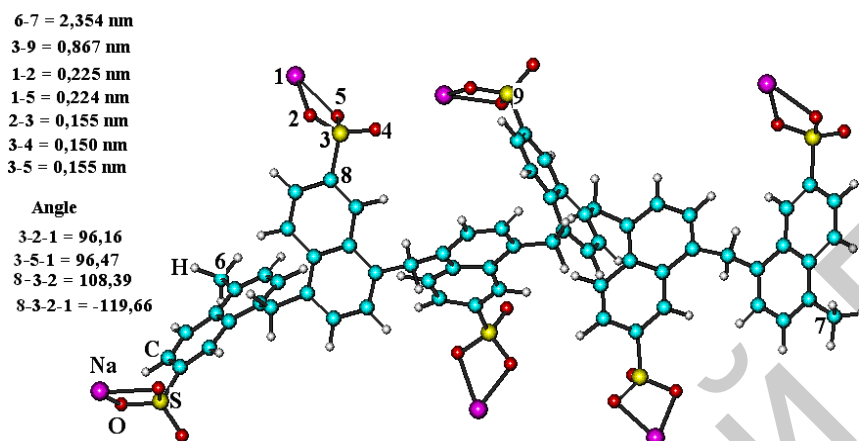


Рисунок 2 – Структура добавки С-3, степень поликонденсации n=6

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 вяжущего. Число таких «скрученных» фрагментов сильно увеличивается с ростом длины цепи. Увеличение молекулярной массы полимера повышает свёрнутость цепи и поэтому длинные макромолекулы обладают большей кинетической гибкостью по сравнению с короткими макромолекулами. Для лигносульфонатов наблюдается похожая картина. Однако расстояния между функциональными группами в этом случае заметно больше, поэтому развитие глобулярной структуры молекулы у добавки ЛСТ начинается раньше.

Для моделирования взаимодействия гидратированной поверхности алита с молекулами воды и пластификатора выбран фрагмент структуры (кластер), состоящий из 58 атомов. Расчеты выполнены с помощью программы GAMESS. 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.

Добавка С-3 моделировалась фрагментом, содержащим два звена нафталинсульфокислоты в натриевой форме. Полученная в результате расчётов структура приведена на рисунке 3. Как видно из рисунка 3, одна сульфогруппа взаимодействует с двумя соседними атомами кальция поверхности. 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.

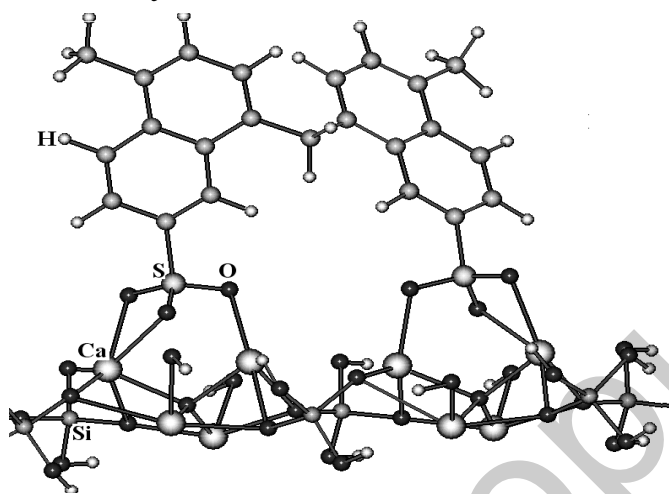


Рисунок 3 – Схема взаимодействия гидратированной поверхности трехкальциевого силиката с молекулой суперпластификатора С-3

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

фазы. Свободные сульфо-группы молекул добавки создают на поверхности цементных частиц одноименный заряд и за счёт электростатического взаимодействия усиливают пластификацию.

По мере гидратации, количество свободной воды уменьшается, SO_3^{2-} -ионы связываются и достраивают кристаллическую решётку гидросиликата кальция, наступает процесс твердения. 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 слоев. Кроме того, этот эффект проявляется и при высоких концентрациях добавок, что связано со способом их закрепления на поверхности гидратирующихся частиц цемента.

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.

Как установлено нами и показано в работах В.Б.Ратинова, В.Г.Батракова, В.И.Калашникова и других авторов, характер влияния органических соединений на свойства цементных композиций определяется природой активных групп. Нами определены энергии образования комплексов с C_3S и величины ионизационных потенциалов для различных функциональных групп добавок-пластификаторов: спиртовых, фенольных и ароматических аминогрупп – 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.

Расчёты выполнены с помощью программы МОРАС 2009 с использованием полуэмпирического Гамильтониана РМ6. Энергию образования комплекса определяли по разности теплоты образования комплекса АВ из простых веществ А и В

$$A + B = AB + Q \quad (18)$$

$$\Delta H_f = H_{fAB} - (H_{fA} + H_{fB}) \quad (19)$$

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 последрождевая барда), обладают слабым пластифицирующим действием на цементный гель.

Наибольшей энергией связи обладают карбоксильные 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, приём изменения вида и количества функциональных групп добавки, конформации молекулы, длины привитых цепей позволяет управлять пластифицирующей способностью добавки, изменять стойкость получаемых комплексов и используется при модификации, например, ЛСТ, разработке гиперпластификаторов и других добавок.

По результатам исследований различных добавок-пластификаторов разработана блок-схема (рисунок 4) методологического подхода к прогнозированию активности пластифицирующих добавок и предложена система (таблица 3) критериальной оценки эффективности добавок пластификаторов по следующим показателям:

- энергия образования комплексов, ΔH_f , кДж/моль;
- дипольный момент молекулы, D ;
- концентрационная активность добавки, определяемая по формуле

$$K_a = \frac{\Delta\Pi_{\min}}{D_{\min}} - \frac{\Delta\Pi_{\max}}{D_{\max}}, \quad (20)$$

где $\Delta\Pi_{\min}$ и $\Delta\Pi_{\max}$ – соответственно увеличение подвижности смеси (см) от исходной при минимальном D_{\min} и максимальном D_{\max} количестве добавки (%).

Как видно из таблицы 3, 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 образования комплекса с C_3S $\Delta H_f = 414,86$ кДж/моль; ионизационный потенциал молекулы $U = 8,9$ eV и дипольный момент молекулы $\mu = 9,74$ D. Добавка ЛСТ, как известно, содержит спиртовые группы $\Delta H_f = 54,18$ кДж/моль, $U = 10,5$ eV, фенольные $\Delta H_f = 50,19$ кДж/моль, $U = 9,1$ eV и алкилсульфонаты $\Delta H_f = 416,2$ кДж/моль, $U = 9,9$ eV. Понятно, что в этом случае прогноз эффективности по критериям усложняется взаимным влиянием различных активных групп.

Пластифицирующий эффект при введении в минеральные вяжущие органических соединений нужно ожидать при наличии в молекуле химического продукта большого углеводородного радикала и активных функциональных.

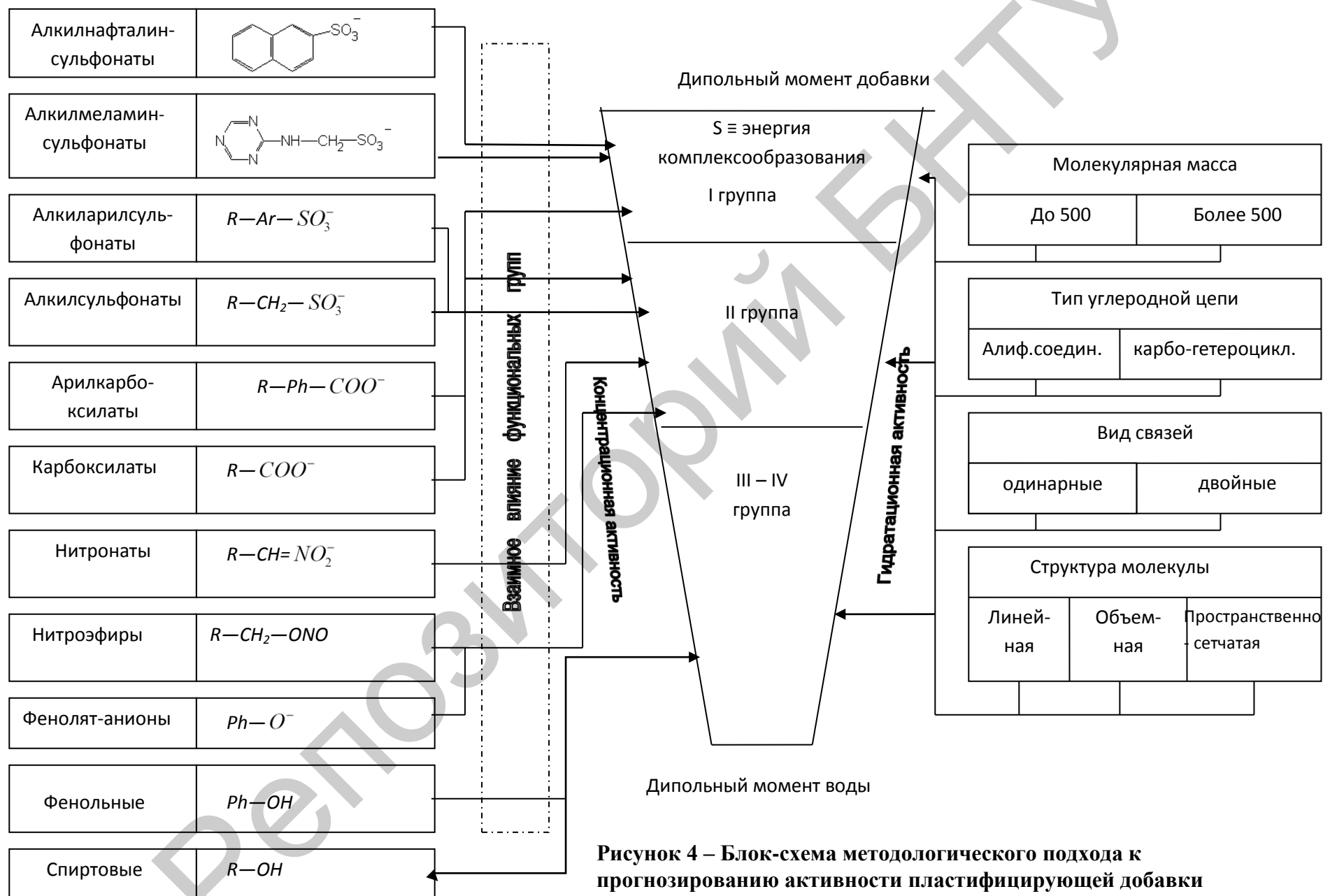


Таблица 3 – Критерии оценки эффективности добавок пластификаторов

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

групп, способных реагировать с минералами вяжущего или продуктами его гидратации. При этом вид и количество электроно-оттягивающих 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. 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. 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 (рисунок 4), большинство показателей количественно учтено в таблице 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.

Известно, что добавки пластификаторы влияют не только на механические свойства бетонов, но и на деформационные. Например, как установлено А.И.Вовком, легкие фракции суперпластификатора С-3 существенно повышают ползучесть бетонов, а при повышении прочности бетона, пластификаторы зачастую снижают его модуль упругости (по данным В.Г.Батракова). Кроме того, неясно как распределяется добавка пластификатор

в гидратированном цементном камне. Представляло интерес определить влияние добавок пластификаторов на структуру геля C-S-H.

Для моделирования взаимодействия добавок с C-S-H нами был построен молекулярный фрагмент тоберморита из кристаллографических данных И.Г.Ричардсона. Расчеты выполнены с помощью программного комплекса MORAS 2012 с использованием полуэмпирического метода PM7. Геометрия фрагмента тоберморита являлась фиксированной. Модель фрагмента тоберморита с водой и добавкой С-3 приведена на рисунке 5.

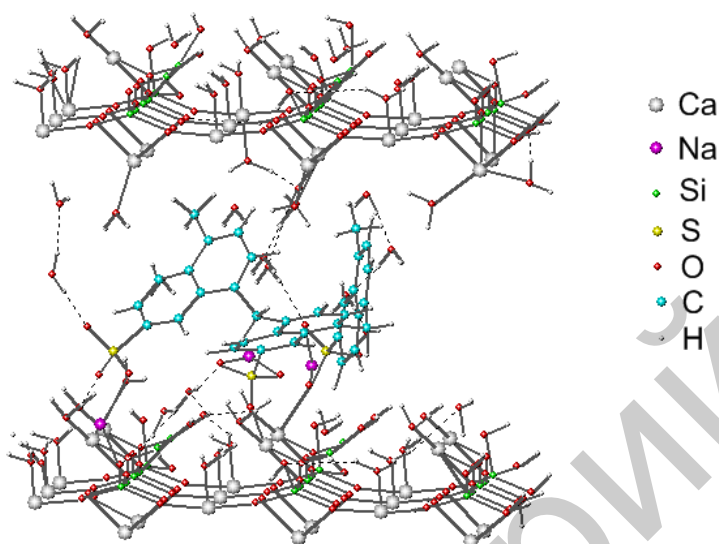


Рисунок 5 – Модель фрагмента 1.4 тоберморита со связанной водой и добавкой С-3

Вода в модели тоберморита адсорбируется не только в областях межслоя, но также и внутри слоя вокруг атомов кремнезёма. 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).

Установлено, что добавки пластификаторы 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. Поскольку 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, по данным Х.М.Дженнигса, вода в межслое обеспечивает упругие свойства гидратированного цемента, 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.

Для понимания упрочняющего действия добавок пластификаторов на структуру цементного камня в бетоне важным является изучение механизма влияния добавок на дисперсно-кристаллитную структуру цементного камня, размеры частиц.

Размер кристаллитов D определяли с использованием формулы П.Шеррера:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (21)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

θ – угол дифракции;

β – полная ширина дифракционного отражения на полувысоте интенсивности пика с учётом поправки на инструментальную составляющую β° , рад.

В образце с добавкой С-3 происходит уменьшение блоков мозаики с 20-33 нм 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 приложении внешней нагрузки происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упрочняет структуру.

В главе 5 предложены научно-методические основы разработки комплексных добавок на основе пластификаторов с учетом их влияния на уровни структуры цементного камня. Реализация разработанных принципов создания комплексных химических добавок для цементных бетонов позволила 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.

При введении добавок пластификаторов на ранней стадии действуют два разнонаправленных процесса: ускорение набора прочности за счет водоредуцирующего эффекта и замедление набора прочности за счет блокирующего действия органических молекул. Уменьшить последнее можно путем применения комплексных добавок, сочетающих в своем составе пластификаторы и ускорители твердения. Предполагалось получить марочную прочность бетона через 24 – 72 ч естественного твердения.

Для интенсификации твердения цемента с добавками анион-радикалов семихинонов, более рационально включать в состав комплексной добавки вещества, способные десорбировать анион-радикалы с гидролизированных частиц цемента. В качестве такого продукта мы использовали водный раствор силиката натрия – жидкое стекло натриевое с модулем 3.1. 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 добавку олигомера, 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.

Кроме того, в состав комплексной добавки предлагается включать соли с отрицательной гидратацией ионов, что повышает подвижность молекул воды, способствует увеличению мономерной воды, уменьшает содержание структурированной воды. Введение таких электролитов в комплексе с пластификаторами усиливает эффект пластификации.

Введение комплексных добавок заметно ускоряет набор прочности бетона даже на пластичных смесях, 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 счет исключения из режима изотермического прогрева; на жестких смесях для плит пустотного настила из бетона классов $C^{20/25}$ и $C^{25/30}$ добавки позволяют получать 80-100 % марочной прочности через 24 ч естественного твердения.

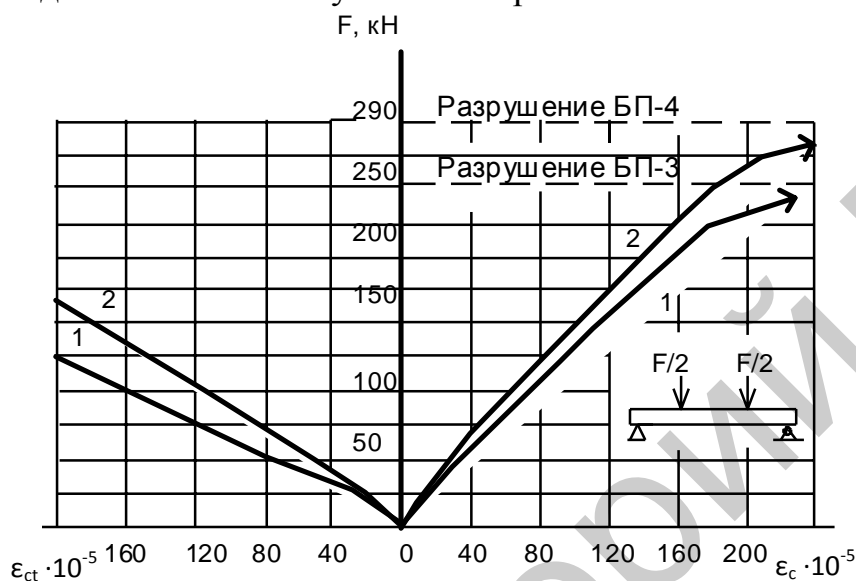
С повышением активности цемента и его расхода прочность бетона в суточном возрасте достигает 40-60 МПа при жесткости смеси 15-25 с. Значительный интерес представляет влияние вида ускорителя твердения в составе комплексной добавки. По эффективности влияния на прочность бетона в суточном возрасте добавки 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 работах В.В.Чистякова.

При участии автора 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 были отформованы четыре железобетонные балки длиной 2000 мм прямоугольного поперечного сечения 120x240 мм.

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 (рисунок 6).

Результаты выполненных испытаний позволили оценить работу балок при раннем загрузении по сравнению с их работой под нагрузкой при достижении 28-суточной прочности бетона. Все балки разрушались от



1- балка БП-3; 2 – балка БП-4

Рисунок 6 – Продольные деформации сжатой зоны (ϵ_c) бетона и средние деформации крайнего растянутого волокна (ϵ_{ct})

при одном уровне загрузения в обоих случаях практически одинаков. При этом для опытных образцов зависимость «р-ε» до уровня нагрузки, равной примерно 0,9 разрушающей, сохранялась практически линейной.

Полученные результаты были использованы для изготовления железобетонных изделий по беспрогревной технологии в заводских условиях. Результаты испытаний панелей ПТ89-12 и плит ПК 8-58-15, изготовленных по беспрогревной технологии показали, что плиты полностью удовлетворяют требованиям проектной документации по прочности, жесткости и трещиностойкости при кратковременном действии нагрузки. Результаты НИР использованы при разработке национальных ТНПА в строительстве.

текучести растянутой арматуры с последующим раздроблением бетона в сжатой зоне.

Характер разрушения образцов из модифицированного бетона практически не отличается от характера разрушения аналогичных образцов из обычного бетона при нормально-

армированном сечении. Как видно из деформаций бетона по высоте сечения балок БП-3 и БП-4 в зоне максимального изгибающего момента, характер их распределения

В шестой главе изложены структурно-механические свойства бетонов и растворов с кремнеземсодержащей добавкой, на примере сланцевой золы-уноса.

На основании анализа свойств сланцевой золы и способов повышения растворимости извести разработан способ предварительной обработки высококальциевой сланцевой золы путем многократного пропускания суспензии состава зола : вода = 1,4 через диспергатор типа СО-178. Продолжительность обработки соответствовала 2-3-м циклам диспергирования. Для ускорения гидратации СаО и повышения ее реакционной способности в суспензию вводят дополнительно фенолоформальдегидную смолу типа СФЖ-3014 в количестве 0,5...1 % от массы золы. 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.

Для выявления оптимальной доли золы в смешанном вяжущем и длительности активизации на прочность цементно-зольного камня использовали метод планирования двухфакторного эксперимента второго порядка. 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).

По результатам анализа экспериментальных данных получена зависимость, позволяющее рассчитать прочность цементно-зольного камня на сжатие:

$$Y = 67,89 - 9,8 \cdot X_1 + 2,55 \cdot X_2 - 7,85 \cdot X_1^2 - 3,2 \cdot X_2^2 + 2,85 \cdot X_{12} \quad (22)$$

Формула адекватна, так как теоретический критерий Фишера (19,16) больше расчетного (6,33). 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.

Результаты исследований цементно-песчаных растворов состава 1:3 показали, что 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. Зависимость прочности раствора f_p от $W/(Ц+З)$ отношения и содержания свободной CaO в вяжущем методом наименьших квадратов аппроксимирована выражением:

$$f_p = f_0 - 1,31 \cdot X^2 + 22,1 \cdot X \cdot W, \text{ МПа} \quad (23)$$

где f_0 - прочность раствора, МПа на цементном вяжущем без добавки золы и при содержании $\text{CaO}_{\text{своб}} = 0$ %; $f_0 = 39,7$ МПа;

X - содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$, % в вяжущем;

$W = W/(Ц+З)$ - водоцементнозольное отношение, д. ед..

Расширение (Y , мм/м) растворных образцов в возрасте 14...28 суток при твердении в нормально-влажностных условиях аппроксимируется формулой

$$Y = 0,3207 \cdot \ln(x) + 0,0013 \cdot X^4 - 0,1965 \cdot X + 0,3145 \quad (24)$$

где X - содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в вяжущем, %.

При изменении X в пределах от 0,3 (для цемента) до 6 % формула дает максимальную абсолютную ошибку $\Delta_{\text{max}} = 0,0373$, что вполне приемлемо.

Сланцевая зола существенно пластифицирует бетонную смесь: осадка конуса с 3 см возрастает до 9 см при введении 30 % золы, что способствует снижению $W/(Ц+З)$ отношения смешанного вяжущего и росту прочности бетона. Наиболее эффективно ее применение для пластичных бетонных смесей (шахты лифтов, сантехкабины - бетон класса $C^{12}/_{15}$), где она позволяет заменять до 50 % цемента без снижения прочности затвердевшего бетона.

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 В.Х.Кикаса, Ю.Г.Расса, 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.

На основании результатов исследований и производственного опыта нами получены зависимости для расчета прочности бетона на цементно-зольном вяжущем:

$$f_{c, cube} = R_{ц} \frac{0,27}{В \quad Ц+3} + 0,14 - 1,51 * X, \text{ МПа при } X \leq 3,5 \% \quad (25)$$

и

$$f_{c, cube} = R_{ц} \frac{0,15}{В \quad Ц+3} - 0,1 * X, \text{ МПа при } X > 3,5 \% \quad (26)$$

где $R_{ц}$ - активность цемента, МПа;

$В/(Ц+3)$ - водоцементно-зольное отношение, доли единицы;

X - содержание свободной извести в смешанном вяжущем, %.

Фактические и расчетные данные свидетельствуют об удовлетворительной сходимости значений прочности бетона (коэффициент корреляции 0,99). При известном содержании $CaO_{своб}$ цемента (примерно 0,1...0,6 %) и сланцевой золе (от 8 до 15 %) можно обосновано назначить долю золы в цементно-зольном вяжущем.

Как показано в работах И.А.Иванова и А.М.Сергеева кислая зола снижает модуль упругости и прочностные характеристики бетона. Прочностные и деформационные свойства бетонов на смешанном вяжущем определяли на образцах-кубах с ребром 100 мм и образцах-призмах размерами 100x100x400 мм.

Бетон на смешанном вяжущем имеет границы микротрещинообразования в среднем на 10 % выше, чем у обычного тяжелого бетона сопоставимой прочности. Водонасыщение снижает границы микротрещинообразования в среднем на 8 – 16 % по сравнению с образцами в воздушно-сухом состоянии (влажность $W=1,3\%$).

В процессе твердения бетоны на цементно-зольном и зольном вяжущем претерпевают деформации расширения, на которые накладываются деформации усадки. Периоды наиболее интенсивного развития деформаций бетонов на цементно-зольном вяжущем соответствуют 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 CaO (оксидное расширение) и частично за счет кристаллизации этtringита (сульфоалюминатное расширение), ускоренное образование которого нами отмечалось ранее. Связанные деформации расширения, развиваемые в бетоне на смешанном вяжущем в результате оксидного и сульфалюминатного расширения, вызывают самоуплотнение и самонапряжение бетона, противодействуют развитию усадочных деформаций, способствуют усилению контакта цементного камня с заполнителем и кристаллизационных контактов.

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 при 100 %-ной отпускной прочности.

Как показал опыт заводов ЖБИ г.Гродно, производство блоков из золобетона отпускной прочностью 14-18 МПа не обеспечивает требуемой долговечности золобетона. С учетом этого был подобран состав золобетона класса С12 / 15 с отпускной прочностью $f_{с.тр.}$ не менее 19,3 МПа после тепловой обработки. Значение начального модуля упругости золобетона составляет в среднем 23850 МПа, что на 11,7 % ниже расчетного значения модуля упругости для тяжелого бетона класса С12 / 15 , но близко значению модуля упругости для бетона класса С8 / 10 ($E_{cm}=24000$ МПа).

Значение коэффициента Пуассона для золобетона составляет $\nu_c = 0,27$. Для тяжелого бетона значение этой характеристики составляет 0,2 (СНБ 5.03.01-02). 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, расчетное сопротивление на сжатие в них не должно превышать 10 МПа.

Повышенное содержание ионов SO_3 (6...10,5 % - для электрофильтровой и 3...6 % - для циклонной золы) обуславливает опасность коррозии арматуры железобетонных конструкций. В связи с этим проведены электрохимические исследования коррозии стальной арматуры в бетоне на смешанном вяжущем по методике СТБ 1168-99. Как показали результаты исследований, в бетонах класса $C^{16}/_{20}$ и ниже нецелесообразна с точки зрения коррозии арматуры замена более 20 % цемента электрофильтровой сланцевой золой. Содержание же циклонной золы в смешанном вяжущем может быть увеличено на 7...10 % по сравнению с электрофильтровой.

Введение сланцевой золы повышает на 50...100 циклов морозостойкость бетона по сравнению с контрольным. Повышенная морозостойкость бетона на смешанном вяжущем в сравнении с портландцементным бетоном определяется не только его пониженной водопотребностью, но и благоприятной структурой цементного камня, в которой воздухосодержание выше на 30-34 %, а капиллярная пористость на 15-18 % ниже. Последнему способствует гашение свободной извести зольного компонента, благодаря чему обеспечивается частичная закупорка капиллярных пор и повышенная водонепроницаемость бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. Разработана методология оценки эффективности добавок пластификаторов для цементных бетонов, базирующаяся на особенностях молекулярно-структурного строения их веществ, включающая характеристики этой структуры и параметры, влияющие на гидратационное твердение цемента, позволяющая целенаправленно разрабатывать и осуществлять синтез новых пластифицирующих добавок, применять их с учетом влияния на физико-технические свойства и характеристики цементных бетонов [25].

2. Установлено, что основополагающее влияние на эффект пластификации (водоредуцирования) и гидратационное твердение цементных систем оказывают характеристические особенности молекулярно-структурного строения добавок, включающие:

- наличие функциональных групп анионного типа, обеспечивающих максимальное пластифицирующее и диспергирующее действие;

- вид связей в молекуле добавки пластификатора, определяющий конформацию ее молекулы и способ закрепления на поверхности частиц твердой фазы, а в конечном итоге и особенности гидратационного твердения цемента: вещества с одинарными связями в большей степени замедляют твердение цементного вяжущего, чем продукты, содержащие двойные связи;

- положение функциональных групп в молекуле для добавок на основе ароматических соединений, что приводит к изменению способа закрепления молекулы на поверхности цементных частиц вследствие смещения электронной плотности вдоль бензольного кольца, и влияет на гидратационное твердение цемента;

- увеличение молекулярной массы и разветвленности молекулы пластификатора повышает пластифицирующее действие и снижает степень замедления твердения цемента. Добавки, имеющие плоскостно-сетчатое строение (гетероциклы) обладают большим пластифицирующим действием на цементный гель, чем продукты линейного строения (алифатические соединения) вследствие другого способа закрепления на частицах твердой фазы;

- карбоциклические молекулы в органическом радикале способствуют повышенному воздухоовлечению в бетонную смесь;

- особенность нитроновых солей, заключающаяся в способности к изомеризации в исходное нитросоединение. Нитронаты метана на ранней стадии способствуют пластификации цементного геля, а затем (вследствие изомеризации) влияние добавки нивелируется и продукт способствует ускорению твердения бетона из высокопластичной смеси и повышению его проектной прочности [1, 2, 3, 5, 7, 8, 10, 11, 17, 36, 41, 42, 43, 44, 47, 52, 55].

3. Разработан метод определения дипольных моментов добавок пластификаторов и установлена корреляционная связь величины водоредуцирующего действия добавки в бетонной смеси и дипольного момента её молекулы. Подтверждена определяющая роль электростатической составляющей механизма пластификации цементных композиций, а полученные зависимости могут использоваться при подборе составов бетонов [20, 24, 31, 49].

4. Квантово-химическими расчетами свойств молекул добавок пластификаторов и взаимодействий в системе «алит – вода – добавка пластификатор» установлено, что:

- увеличение степени поликонденсации полиметилен-нафталинсульфонатов и ЛСТ приводит к взаимодействию заряженных групп, способствует развитию глобулярной структуры молекулы добавки пластификатора, увеличению гибкости цепей, а в конечном итоге вызывает снижение пластифицирующей способности и замедление набора прочности цементного бетона;

- энергия связи функциональных групп добавок пластификаторов с поверхностью алита значительно выше, чем энергия связи у молекул воды, в результате чего молекулы добавки способны замещать молекулы воды на поверхности частиц цемента, что способствует пластификации;

- 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; предложен механизм пластификации, включающий хемосорбцию пластификатора на гидратированной поверхности продуктов гидратации цемента;

- в процессе гидратации алита и образования геля C-S-H добавки пластификаторы закрепляются и в межслое геля, замещают там молекулы воды, что влияет на деформационные свойства бетона. Введение в цементные материалы фрагментов молекул химических добавок способствует образованию дефектов в кристаллических решетках гидросиликатов кальция и легированию структуры, приводит к уменьшению блоков мозаики и повышению прочности композита [21, 22, 23, 26, 27, 29, 30, 50].

5. Разработаны основы для целенаправленного синтеза химических добавок пластификаторов цементных систем путем предварительной теоретической оценки их вероятной эффективности, учитывающей закономерности взаимосвязи показателей молекулярно-структурного строения добавок с технологическими свойствами смесей и физико-механическими

свойствами бетонов. При этом обеспечивается сокращение цикла разработки и количества опытов, а также получение веществ для направленного регулирования свойств бетонов.

Определены характеристики молекулярной структуры химических добавок пластификаторов, получены эмпирико-аналитические зависимости для прогнозирования свойств бетонов с добавками на основе замещенных бензолов и алифатических соединений посредством σ - констант Гаммета-Тафта [18, 19, 28, 48].

6. Разработана технология производства бетонных и железобетонных изделий на смешанном вяжущем, содержащем клинкерный цемент и кремнеземсодержащую добавку – сланцевую золу, и на зольном (бесцементном) вяжущем. Изучены свойства бетонов с добавкой сланцевой золы, 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 самоуплотнение и самоупреждение бетона, противодействуют развитию усадочных деформаций, способствуют усилению контакта цементного камня с заполнителем, а также межкристаллизационных контактов. Предложены эмпирико-аналитические зависимости для расчета деформаций расширения цементно-зольных растворов и прочности бетона на смешанном вяжущем с учетом активности цемента, водовяжущего отношения и содержания свободного оксида кальция [4, 12, 13, 14, 15, 16, 39, 40, 46, 54, 56, 58, 64].

7. Разработаны научно-методические основы создания комплексных добавок на основе пластификаторов и солей-электролитов, что позволило предложить и доказать в производственных условиях возможность применения энергосберегающих технологий – малоэнергоемкой (с кратковременным подводом тепла к бетону) со снижением в 1,5-2 раза затрат энергии на нагрев изделий и беспрогревной – при полном отказе от традиционной тепловой обработки изделий. Результаты исследований составили основу положений нормативных документов по применению химических добавок в различных областях строительного производства (СТБ 1112-98, П1-99 к СНиП 3.09.01-85, ТКП 45-2.01-11-2008 разд.5, П1-03 к СНиП 3.04.01-87), а производственное использование подтвердило их практическую и экономическую эффективность [6, 9, 68, 69, 70, 71].

Рекомендации по практическому использованию

1. Предложенные научно-методологический подход и критерии оценки эффективности добавок пластификаторов рекомендуются к использованию на стадии их создания, что повышает эффективность эксперимента по разработке и синтезу новых целевых соединений, сокращает время и расходы на

экспериментальные исследования, а также оценки эффективности применяемых в строительной отрасли добавок [53].

2. Рекомендуются к производству и использованию разработанные новые химические добавки для бетонов и растворов (защищенные авторскими свидетельствами), что расширяет номенклатуру и возможности применения [59, 60, 61, 62, 63, 65, 66].

3. К использованию проектными организациями и технологическими службами строительных предприятий рекомендуются данные о степени влияния добавок на структуру и деформационные свойства цементного камня и бетона, а также при разработке новых добавок пластификаторов [27].

4. К практическому применению при изготовлении бетонных и железобетонных изделий и конструкций рекомендуются разработанные комплексные добавки, которые на жестких и малопластичных смесях позволяют через 24-72 часа получать 80-100 % проектной прочности бетона или в 2 раза сократить продолжительность его тепловлажностной обработки, исключив из традиционного режима период изотермической выдержки [37, 51, 67].

5. Результаты исследований использованы при разработке национальных ТНПА в строительстве и рекомендуются к использованию при их переработке [32, 33, 34, 35, 45].

6. Положения по механизму пластификации цементных композиций химическими добавками внедрены в учебный процесс и рекомендуются к использованию при преподавании специальных дисциплин студентам строительных специальностей ВУЗов и ССУЗов, повышении квалификации работниками заводов по производству бетонных и железобетонных изделий, проектных и строительных организаций [72, 73].

7. Разработанные технология применения смешанного вяжущего, способ активации сланцевой золы и состав бесцементного золобетона класса $C12/15$, апробированные при производстве блоков стен подвалов, рекомендуются для применения при производстве бетонных и железобетонных изделий, элементов фундаментов зданий и сооружений и строительных растворов.

Экономический эффект от применения сланцевой золы-уноса, полученный заводами ЖБИ Республики Беларусь, зависел от объемов применения: 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, что составило примерно 480 тыс. руб за 1991 год (в ценах 1991 года) [38, 57].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Монография

1. Юхневский, П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов /П.И.Юхневский. –Минск: БНТУ, 2013. – 309 с

Статьи

2. Барташевич, А.А. Добавки в бетоны для мелиоративных сооружений /А.А.Барташевич, А.К.Далевский, П.И.Юхневский, А.И.Гурков// НТИ «Мелиорация и водное хозяйство». –Минск. –1975. –№3. –с. 8–10.

3. Голубко, П.И. Повышение эффективности изготовления центрифугированных труб /П.И.Голубко, Е.Л.Пальчик, В.В.Бабицкий, А.К.Далевский, В.Л.Марцинкевич, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский// Строительство и архитектура Белоруссии. –Минск.–1977. –№4. –с.29.

4. Пальчик, Е.Л. Применение высокоактивных цементов в бетонах низких марок / Е.Л.Пальчик, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, А.К.Далевский, А.Э.Змачинский, Г.Т.Широкий//Бетон и железобетон. –М., 1978. –№8.–с. 23-24

5. Далевский, А.К. Повышение эксплуатационных свойств низконапорных центрифугированных труб /А.К.Далевский, А.Э.Змачинский, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский// Строительство и архитектура Узбекистана. –Ташкент, 1978. –№10. –с.43–45.

6. Ахвердов, И.Н. Назначение режимов пропаривания расчетно-графическим методом /И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский// Строительство и архитектура Белоруссии. –Минск, 1979. –№1. –с.32–33.

7. Юхневский, П.И. Применение комплексных добавок для повышения долговечности железобетона /П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич, А.К.Далевский, А.Э.Змачинский, Г.Т.Широкий// Строительство и архитектура Узбекистана. –Ташкент.–1980. –№2. –с. 36–37.

8. Полейко, Н. Новая пластифицирующая добавка// Н.Полейко, П.Юхневский// Сельское строительство Белоруссии. –Минск, 1981. –№4. –с.28–29.

9. Ахвердов, И.Н. Прочностные и деформативные свойства быстротвердеющего модифицированного бетона //И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич, С.И.Мартынович// Строительство и архитектура Белоруссии. –Минск, 1982. –№1. –с. 33–34.

10. Ахвердов, И.Н. Фенольный пластификатор для бетона // И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, В.Л.Марцинкевич, С.И.Мартынович// Бетон и железобетон. –М., 1986. –№2. –с.27–29.
11. Далевский, А.К. Интенсификация производства сборного железобетона при использовании разжижителей типа «Монолит»// А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, С.И.Мартынович// Строительство и архитектура Белоруссии. –Минск, 1986. –№4. –с. 30–31.
12. Юрик, Ю. Тяжелый бетон с золой-уноса //Ю.Юрик, П.Юхневский, Н.Полейко, Е.Тарасик// Сельское строительство Белоруссии. –Минск, 1988, №3. –с.17–18.
13. Далевский, А.К. Применение активных наполнителей и модификаторов для жидкостекольных бетонов в условиях солевой коррозии// А.К.Далевский, П.И.Юхневский, Г.Ф.Новик, Б.Ф.Шамсутдинов// Строительство и архитектура Узбекистана. –Ташкент, 1990. –№6. –с.11–12.
14. Полейко, Н.Л. Резерв экономии цемента./Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский// Архитектура и строительство Беларуси. –Минск, 1992. –№4. –с.21.
15. Юхневский, П.И. Бетон на зольном вяжущем //П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, Е.А.Тарасик// Архитектура и строительство Беларуси. –Минск, 1993. –№4. –с. 22.
16. Юхневский, П.И. Технология применения золы ТЭС для улучшения свойств бетонов и растворов/ Юхневский П.И., Широкий Г.Т.// Мир технологий. –Минск, 2000. –№1. –с.141–145.
17. Юхневский, П.И. О влиянии химического строения солей нитроновых кислот и анион-радикалов семихинона на свойства цементных композиций /Юхневский П.И.// Строительная наука и техника. –Минск, 2006, №3. –с. 30–35.
18. Юхневский, П.И. О взаимосвязи кинетики твердения цементного бетона с добавками на основе замещенных фенолов и химического строения мета- и паразаместителей// Юхневский П.И., Широкий Г.Т.// Вестник БНТУ. – Минск, 2008. –№1. –с. 15–17.
19. 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. –Минск, 2008. –№3. –с.32–37.
20. Юхневский, П.И. Определение дипольных моментов добавок пластификаторов для цементных бетонов /П.И.Юхневский// Вестник БНТУ. – Минск, 2010. –№2. –с.11–14.

21. Юхневский, П.И. О механизме пластификации цементных композиций/ П.И.Юхневский// Строительная наука и техника. –Минск, 2010, №1–2. –с.64–69.

22. Юхневский, П.И. Квантово-химические расчеты структурных и энергетических характеристик молекул полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора цементных систем С-3/ П.И.Юхневский, В.М.Зеленковский, В.С.Солдатов// Доклады НАН Беларуси, т.55, 2011. –№1. – с.71–74.

23. Юхневский, П.И. Об определяющей роли функциональных групп и вида связей в структуре молекулы химической добавки пластификатора /П.И.Юхневский, В.М.Зеленковский, В.С.Солдатов// Строительная наука и техника. –Минск, 2011. –№4. –с. 25–27.

24. Юхневский, П.И. О взаимосвязи характеристик молекулярной структуры химических добавок пластификаторов с их эффективностью в цементных композициях /П.И.Юхневский// Наука и техника. –Минск, 2012. – №1. –с. 48–52.

25. Юхневский, П.И. Критериальная оценка добавок-пластификаторов бетонных смесей для прогноза их эффективности /П.И.Юхневский// Известия Вузов. Строительство. –Новосибирск, 2012. –№5. –с. 36–43.

26. Юхневский, П.И. Влияние химических добавок пластификаторов на структуру и свойства гидросиликатного геля /П.И.Юхневский// Известия Вузов. Строительство. –Новосибирск, 2013. –№4. –с.43–48

27. Юхневский, П.И. О модели структуры гидросиликатного геля и влиянии химических добавок пластификаторов/ П.И.Юхневский, В.М.Зеленковский, В.С.Солдатов// Строительная наука и техника. –Минск, 2013. –№1. –с.25-29

Статьи в журналах

28. Юхневский, П.И. О взаимосвязи химического строения добавок на основе замещенных фенолов и кинетики твердения цементного бетона /П.И.Юхневский// Технологии бетонов. –М., 2008. –№5 –с.22–24.

29. Юхневский, П.И. Определение структурных и энергетических характеристик добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации/ П.И.Юхневский// Технологии бетонов. –М., 2010. –№1–2. –с.33–35.

30. Юхневский, П.И. Квантово-химическое моделирование взаимодействия полиметиленафталинсульфонатов натрия (добавка С-3) с гидратированной поверхностью алита (C_3S) /П.И.Юхневский, В.М.Зеленковский, В.С.Солдатов //Технологии бетонов. –М., 2010. –№5–6. –с. 31–33.

31. Юхневский, П.И. О корреляционной связи водоредуцирующей эффективности с величиной дипольного момента химической добавки-пластификатора /П.И.Юхневский, В.М.Зеленковский, В.С.Солдатов //Технологии бетонов. –М., 2010. –№9–10. –с. 28–29.

Статьи в сборниках

32. Полейко, Н.Л. /Влияние пластифицирующей добавки на кинетику твердения и состав цементного камня /Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский// Теплообмен в процессах структурообразования и гидратации вяжущих веществ: сб. науч. трудов/ Академия наук БССР, ин-т тепло- и массообмена им.А.В.Лыкова. –Минск, 1981. –с.171–175.

33. Полейко, Н.Л. Влияние добавки М-1 на физико-механические свойства бетона/ Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, С.И.Мартынович, А.К.Далевский, М.М.Боровлев//Сб. Технология производства изделий из бетона и композиционных материалов: науч ред. Н.П.Блещик/ ИСиА Гостроя БССР.– Минск, 1981. –с. 42–48.

34. Ахвердов, И.Н. Свойства бетона с добавкой М-1. /И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, С.И.Мартынович, П.И.Юхневский//Сб. Технология бетона и композиционных материалов: науч. ред. Н.П.Блещик/ ИСиА Гостроя БССР.–Минск, 1983. –с. 50–57.

35. Далевский, А.К. Коррозионная стойкость бетона и арматуры с добавкой ПО-1/А.К.Далевский, П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко// Сб. Техника, технология, организация и экономика строительства: Технология бетона и строительные материалы, вып.9.1983. –с.31–35

36. Далевский, А.К. Некоторые результаты исследований добавок в бетон с повышенным пластифицирующим действием /А.К.Далевский, П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко// Сб. Техника, технология, организация и экономика строительства: Технология бетона и строительные материалы, вып.9.1983. –с.36–42

37. Далевский, А.К. Интенсификация технологии сборного железобетона путем использования модификатора /А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, С.И.Мартынович, М.М.Боровлев// сб. Технология производства железобетонных изделий и композиционных материалов: науч. ред. Н.П.Блещик, А.Я.Барташевич. /ИСиА Госстроя БССР. –Минск, 1985. –с. 37–43

38. Юхневский, П.И. Бетоны и растворы с применением сланцевой золы ТЭС. Опыт Белоруссии/ П.И.Юхневский, Ю.Ю.Юрик, Н.Л.Полейко, Е.А.Тарасик // –Минск, БелНИИТИ. –1991. –49с

39. Юхневский, П.И. К механизму упрочнения бетонов с добавкой сланцевой золы /П.И.Юхневский, Ю.Ю.Юрик. Сб. Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь.–Брест, 1997. –с.174–177.

40. Юхневский, П.И. Активизация вяжущих свойств высококальциевой золы ТЭС для производства золобетонов/ П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий// Сб. Проблемы технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций, строительства зданий и сооружений, подготовки инженерных кадров для строительной отрасли. VIII межд.научно-практ.семинар. –Минск, 2001. –163–168.

41. Юхневский, П.И. Разработка теоретических основ химической модификации цементного бетона для целенаправленного регулирования его физико-механических свойств /П.И.Юхневский//Государственная программа ориентированных фундаментальных исследований «Строительство и архитектура» (2006-2010): анализ итогов второго года работы/Б.М.Хрусталеv, С.Н.Леонович. –Минск, 2008. –с.59–63.

42. Juchnevskiy, P.I. Development of Theoretical bases of Chemical updating of Cement Concrete for Purposeful regulation of ITS{HIS} Physicomechanical Proprieties/P.I.Juchnevskiy// Construction and Architecture. Proceedings of International Conference. v.3. –Minsk, BNTU, 2008. –s.31-33

Материалы конференций

43. 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

44. Далевский, А.К. Технологические и физико-механические свойства бетона с суперпластификатором М-1 /А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, С.И.Мартынович, П.И.Юхневский // III Национальная конференция по механике и технологии композиционных материалов. –София: Издательство Болгарской академии наук.–1982. –. С. 481–484.

45. Далевский, А.К. К вопросу об оптимальных дозировках инициатора твердения в кислотостойкий бетон /А.К.Далевский, П.И.Юхневский// IV Lubelska konferencja problemowa. Nowe rozwiazania oraz wdrozenia z zakresu postepu technicznego w budownictwie.–Lublin, Wydwnictwa Uczelniane. –1989. s.235-242

46. Юрик, Ю.Ю. Технология изготовления железобетонных изделий с применением сланцевой золы/ Ю.Ю.Юрик, П.И.Юхневский, Е.А.Тарасик,

Н.Л.Полейко//В кн. Материалы XXIII Международной конференции в области бетона и железобетона. Волго-Балт -91. М.: Стройиздат, 1991. –с.

47. Юхневский, П.И. Влияние солей нитроновых кислот на свойства цементных композиций /П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий, Ю.А.Шапаревич//Сб. статей XIV международного научно-практического семинара. Т.1. –Минск, БНТУ, 2006. –с.160–165.

48. Юхневский, П.И. О взаимосвязи химического строения добавок на основе замещенных фенолов и кинетики твердения цементного бетона /П.И.Юхневский//Проблемы современного бетона и железобетона. Ч.2. Технология бетона.–Минск, Стринко, 2007. –С.337–344.

49. Юхневский, П.И. Метод определения дипольных моментов порошкообразных добавок пластификаторов /П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий, В.Г.Зарапин// Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь. Сб науч. труд. XVI междунар. научно-практич.семинара 28-30 мая 2009 года. Ч.2. –Брест, 2009. – с.3–6.

50. 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. Ч.2. Технология бетона.–Минск, Минсктиппроект, 2009. –С.439–447.

51. 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. Сб.науч. статей.–Гродно, ГрГУ им.Я.Купалы, 2010. –С.380–384

52. Юхневский, П.И. Влияние химического строения молекул химических добавок пластификаторов на свойства цементных композиций /П.И.Юхневский// Проблемы современного бетона и железобетона. Ч.2. Технология бетона.–Минск, Минсктиппроект, 2011. –С.515–524.

53. Юхневский, П.И. Научно-методологический подход к прогнозированию эффективности добавок пластификаторов/П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий//Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь. 28-29 ноября 2012. –Новополоцк, ПГУ, 2012. –С.40–44.

Тезисы докладов

54. Пальчик, Е.Л. Коррозионное состояние стальной арматуры в бетонах с пониженным расходом цемента/ Е.Л.Пальчик, В.В.Бабицкий, А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский// Тезисы сообщений к всесоюзной конференции

«повышение эффективности и качества бетона и железобетона». Ч.1. – Минск, ИСиА Госстроя БССР, 1977. –с.37–41.

55. Мартынович, С.И. Влияние строения добавок щелочных полисульфонатов фенолоформальдегидных олигомеров на физико-механические характеристики цементных композиций /С.И.Мартынович, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский //Тезисы докладов XII конф. молодых ученых и спец. Прибалтики и Белоруссии по пробл. строит. материалов и конструкций, Рига, 31 января-2 февраля 1984. –с. 21–22.

56. Юхневский, П.И. Тепловлажностная обработка бетона на цементно-зольном вяжущем /П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, А.А.Авдеев// Сб. Теплофизические аспекты технологии бетона и других строительных материалов на основе вяжущих веществ: тезисы докладов совещания-семинара 3-5 декабря 1991г. –Минск, 1992. –с. 87–89.

57. Бабицкий, В.В. Технология бетона пониженной энергоемкости/ В.В.Бабицкий, Э.И.Батяновский, П.И.Юхневский, Р.Ф.Осос//Сб. Мат-лы междунар. 51 –й НТК «Состояние и перспективы развития науки и подготовки инженеров высокой квалификации в БГПА». Ч.6. –Минск, 1995. –с.140–141.

58. Юхневский, П.И. Влияние оксидного и сульфатоалюминатного расширения на свойства бетона на цементнозольном вяжущем/ П.И.Юхневский, Ю.Ю.Юрик// Сб. Мат-лы междунар. 52 –й НТК БГПА «Технические вузы – республике». Ч.5. –Минск, 1997. –с.154.

Авторские свидетельства на изобретения

59. 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

60. 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

61. 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

62. 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

63. Бетонная смесь: а.с. 920024 СССР, МКИЗ С04В 13/24 / П.И.Юхневский, Н.Л.Полейко, С.И.Мартынович, И.Н.Ахвердов, В.В.Бабицкий; Белор.ордена Труд.Красного знамени политех. ин-т.-№2885095/29-33; заявл. 20.02.80; опубл. 15.04.82 //Открытия. Изобрет. – 1982. - №14. – с.119

64. 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

65. Добавка для бетонной смеси: а.с. 1098922 СССР, МКИЗ С04В 13/24 / С.И.Мартынович, 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

66. 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

Нормативные документы

67. Ахвердов, И.Н. Рекомендации по применению суперпластификатора М-1 и комплексной химической добавки М-1К в бетоне/ И.Н.Ахвердов, А.К.Далевский, Н.Л.Полейко, П.И.Юхневский, С.И.Мартынович, В.В.Бабицкий, В.Л.Марцинкевич.–Минск: Полымя, 1982. –10с

68. Национальный комплекс нормативно-технических документов в строительстве. Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. –Введ.01.01.99. –Минск: Беларус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. –23с

69. 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: Беларус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1999. –33с

70. Национальный комплекс нормативно-технических документов в строительстве. Пособие к строительным нормам и правилам. Смеси растворные и растворы строительные. Приготовление и применение. П1-03 к СНиП 3.04.01-87. –Введ.01.01.2004. –Минск: Беларус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2003. –39с.

71. Национальный комплекс нормативно-технических документов в строительстве. Защита строительных конструкций от коррозии. Строительные нормы проектирования. ТКП 45-2.01-11-2008. –Минск, 2009.–82с

Учебные пособия

72. Батяновский, Э.И. Технологическое обеспечение производства железобетонных конструкций: учебное пособие для вузов / Э.И.Батяновский, В.В.Бабицкий, Е.В.Коробко, П.И.Юхневский. –Минск, 2001. –161с.

73. Юхневский, П.И. Строительные материалы и изделия: учебное пособие для вузов /П.И.Юхневский, Г.Т.Широкий .–Минск. Технопринт, 2004. –475с

УПЛЫЎ МАЛЕКУЛЯРНА-СТРУКТУРНАЙ БУДОВЫ
ПЛАСТЫФІКУЮЧЫХ І КРЭМЕНЯЗЕМ-УТРЫМЛІВАЮЧЫХ ДАБАВАК
НА ПРАЦЭСЫ ГІДРАТАЦЫЙНАГА ЦВЯРДЗЕННЯ І
ЎЛАСЦІВАСЦІ ЦЭМЕНТАВЫХ БЕТОНАЎ

Ключавыя словы: цэментавы бетон, малекулярна-структурная будова, дабаўкі, уласцівасці бетонных сумесяў, дыпольныя моманты, квантава-хімічныя разлікі.

Мэта працы – распрацоўка навуковых і практычных асноў метадалогіі ацэнкі і прагназавання эфектыўнасці пластыфікуючых дабавак для цэментавых бетонаў на аснове выяўленай узаемазалежнасці яе ад малекулярна-структурнай будовы рэчыва дабавак, ад параметраў, якія характарызуюць асаблівасці гэтай будовы.

Аб'ект даследаванняў – уласцівасці бетонных сумесяў і бетонаў, будаўнічых раствораў, бетонных і жалезабетонных канструкцый з дабаўкамі.

Прадмет даследаванняў – хімічныя дабаўкі рознай малекулярнай структуры і спосабы вызначэння лікавых характарыстык іх структуры, мадэлі ўзаемадзеяння дабавак з прадуктамі гідратацыі портландцэменту.

У працы выкарыстаныя стандартызаваныя метадыкі даследавання уласцівасцяў бетонных сумесяў і фізіка-механічных уласцівасцяў бетонаў, статыстычныя метады ацэнкі вынікаў эксперыментаў, распрацаваны аўтарам метады вызначэння дыпольных момантаў пластыфікуючых дабавак, квантава-хімічныя метады разліку структурных і энергетычных характарыстык дабавак.

Распрацавана і прапанавана метадалогія ацэнкі эфектыўнасці дабавак пластыфікатараў для цэментавых бетонаў, якая грунтуецца на асаблівасцях малекулярна-структурнай будовы іх рэчываў. Распрацаваны метады вызначэння і ўстаноўлена карэляцыйная сувязь дыпольных момантаў дабавак пластыфікатараў з уласцівасцямі бетонаў.

Квантава-хімічнымі разлікамі ўласцівасцяў малекул дабавак пластыфікатараў і ўзаемадзеянняў у сістэме « C_3S - вада - дабаўка пластыфікатар» удакладнены механізм пластыфікацыі і ўплыву дабавак на дэфармацыйныя і трывальныя ўласцівасці бетонаў.

Вынікі даследаванняў склалі аснову палажэнняў нарматыўных дакументаў па ўжыванні хімічных дабавак у розных галінах будаўнічай вытворчасці (СТБ 1112-98, Д1-99 да БНіП 3.09.01-85, ТКП 45-2.01-11-2008 разд.5, Д1-03 да БНіП 3.04.01-87).

РЕЗЮМЕ

Юхневский Павел Иванович

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ И КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

Ключевые слова: цементный бетон, молекулярно-структурное строение, добавки, свойства бетонных смесей, дипольные моменты, квантово-химические расчеты

Цель работы – разработка научных и практических основ методологии оценки и прогнозирования эффективности пластифицирующих добавок для цементных бетонов на основе выявленной взаимозависимости её от молекулярно-структурного строения вещества добавок, от параметров, характеризующих особенности этого строения.

Объект исследований – свойства бетонных смесей и бетонов, строительных растворов, бетонных и железобетонных конструкций с добавками.

Предмет исследований – химические добавки различной молекулярной структуры и способы определения численных характеристик их структуры, модели взаимодействия добавок с продуктами гидратации портландцемента.

В работе использованы стандартизированные *методики* исследования свойств бетонных смесей и физико-механических свойств бетонов, статистические методы оценки получаемых результатов, разработанный автором метод определения дипольных моментов пластифицирующих добавок, квантово-химические методы расчета структурных и энергетических характеристик добавок.

Разработана и предложена методология оценки эффективности добавок пластификаторов для цементных бетонов, базирующаяся на особенностях молекулярно-структурного строения их веществ. Разработан метод определения и установлена корреляционная связь дипольных моментов добавок пластификаторов со свойствами бетонов.

Квантово-химическими расчетами свойств молекул добавок пластификаторов и взаимодействий в системе « C_3S – вода – добавка пластификатор» уточнен механизм пластификации и влияния добавок на деформационные и прочностные свойства бетонов.

Результаты исследований составили основу положений нормативных документов по применению химических добавок в различных областях строительного производства (СТБ 1112-98, П1-99 к СНиП 3.09.01-85, ТКП 45-2.01-11-2008 разд.5, П1-03 к СНиП 3.04.01-87).

SUMMARY
Yukhneuski Pavel Ivanovich

INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE
THE PLASTICIZING AND SILICA-BEARING ADDITIVES
ON THE PROCESSES OF THE HYDRATION AND HARDENING
THE PROPERTIES OF THE CEMENT CONCRETE

Keywords: cement concrete, molecular structural composition, additives, properties of concrete mixtures, dipole moments, quantum-chemical calculations

Objective - development of scientific and practical bases of assessment methodology and predicting the effectiveness of plasticizing additives for cement concrete on the basis of identified its interdependence of the molecular structure of matter, structural additives on the parameters characterizing features of this structure.

Research object - properties of concrete mixes and concrete, mortars, concrete and reinforced concrete with additives.

Subject of research - chemical additives of different molecular structures and methods for determining the characteristics of their numerical structure interaction models with food additives portland cement hydration.

We used a standardized research methodology properties of concrete mixtures and the physical and mechanical properties of concrete, statistical methods for assessing the results, the author developed method for determining the dipole moments of plasticizing additives, quantum chemical methods for calculating the structural and energetic characteristics of the additives.

Developed and proposed a methodology to assess the effectiveness of additives plasticizers for cement concrete, based on the features of the molecular structure of their structural materials. A method for determining and established correlation dipole moments additives plasticizers with the properties of concrete.

Quantum-chemical calculations of molecular properties and additives plasticizers interactions in the system «C₃S - water - plasticizer additive" to clarify the mechanisms and plasticizing effect of supplementation on deformation and strength properties of concrete.

Research results formed the basis of the provisions of the regulations on the use of chemical additives in various fields of construction production (STB 1112-98, P1-99 to SNIP 3.09.01-85, TAP 45-2.01-11-2008 Section 5, P1-03 to SNIP 3.04.01-87).