

## О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СИСТЕМУ ЦЕМЕНТ–ВОДА

Наиболее эффективными из широко распространенных суперпластификаторов (СП) являются полиэлектролиты конденсационного типа (щелочные полисульфонаты нафталин- и меламинформальдегидных олигомеров) [1].

В литературе имеются весьма противоречивые суждения о механизме воздействия СП на систему цемент–вода. Под этим воздействием понимается характер сорбции молекул органической добавки на поверхности цементных частиц, соответствующее изменение свойств поверхностных слоев этих частиц, а также механизм взаимодействия молекул СП с новообразованиями системы, который оказывает влияние на прочностные характеристики цементного камня. Если сорбция молекул органической добавки новообразованиями необратима (хемосорбция), по мере роста новообразований добавка нарушает их упорядоченную кристаллическую структуру. Это неизбежно приводит к снижению прочности цементного камня при постоянном В/Ц и увеличении содержания добавки. Подобное явление характерно, например, для органических добавок, содержащих ионизованные или способные к ионизации фенольные фрагменты (щелочные соли фенолов, фенолоальдегидных олигомеров, лигносульфонатов и др.). Если же сорбция добавок новообразованиями обратима (адсорбция), кристаллическая структура новообразований нарушается в меньшей мере, чем при хемосорбции (например, в присутствии полистиролсульфонатов щелочных металлов). Суперпластификаторы относятся к классу добавок, адсорбционно взаимодействующих с гидролизованной поверхностью цементных частиц [2] и быстро высаждающихся на активных центрах системы цемент–вода, которые имеют высокий положительный потенциал и поэтому не включаются в структуру новообразований и не снижают прочность цементного камня.

В настоящей работе предпринята попытка экспериментального определения механизма воздействия СП на систему цемент–вода. С этой целью изучена активность СП марки С-3, представляющего собой натриевый поли- $\alpha$ -сульфонат нафталинформальдегидного олигомера с примесями сульфата натрия [2], и комплексных добавок (С-3 + хлорид кальция) в концентрированной цементной суспензии, приготовленной из портландцемента М500 Волковвысского завода с  $K_{н.г} = 0,265$ . Цементную пасту приготавливали согласно п. 1.2.4 ГОСТ 310.3–76. Добавку вводили вместе с водой затворения в один прием. Пластичность пасты оценивали, используя конус АзНИИ (КР-1), по диаметру расплыва, который измеряли с точностью до  $\pm 1$  мм.

Анализ кривых пластификации цементной пасты (рис. 1) показывает, что максимальная ее пластичность ( $V/C = 0,3$ , кривая 1) достигается при введении дозы С-3, составляющей 0,7 % от массы цемента (в расчете на сухое вещество добавки). При  $V/C = 0,425$  (кривая 2) пластичность пасты достигает максимума при дозе СП, равной 0,9 %, а при дальнейшем увеличении дозы добавки (до 5 %) при различных значениях  $V/C$  пластичность цементной пасты не изменяется. Указанное смещение максимума пластичности при увеличении  $V/C$  вполне соответствует представлению зависимости сорбции от равновесной концентрации СП в растворе — при одинаковом содержании СП увеличение  $V/C$  приводит к уменьшению концентрации СП в жидкой фазе цементной пасты. Наличие горизонтального участка на кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что заряд поверхности частиц цемента не изменяется после достижения определенной концентрации СП в жидкой фазе пасты. Адсорбция добавки С-3 при увеличении ее концентрации возрастает по кривой, указывающей на полимолекулярный характер адсорбции [2]. Заряд поверхности цементных частиц определяется характеристиками внешнего двойного электрического слоя адсорбированных молекул СП. Таким образом, увеличение количества адсорбированных слоев молекул СП не приводит к повышению заряда поверхности цементных частиц, а следовательно, и к пластификации цементной пасты.

Кривые 3–5 показывают, что пластичность цементной пасты с комплексными добавками (С-3 + хлорид кальция) ниже, чем только с С-3, причем чем больше отношение массовых долей хлорида кальция и СП, тем меньше эффект пластификации (максимум пластичности пасты сдвигается вправо). На всех трех кривых после достижения максимума пластичности цементной пасты наблюдается ее спад.

Смещение максимума пластичности цементной пасты связано, по-видимому, с уменьшением поляризуемости молекул СП, вследствие чего снижается их сродство с поверхностью цементных частиц, а уменьшение пластичности пасты — с понижением эффективного заряда внешней поверхности слоя ад-

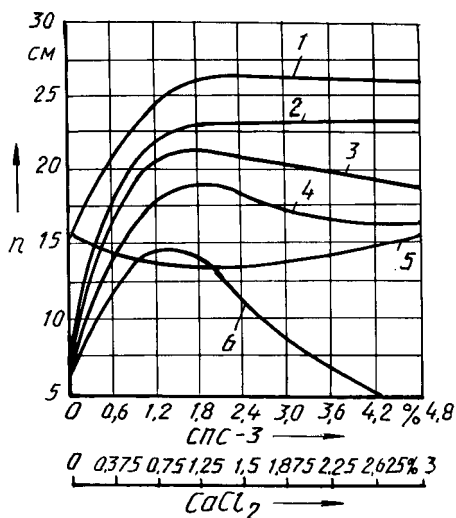


Рис. 1. Зависимость пластичности цементного теста от содержания в нем суперпластификатора С-3, хлорида кальция и С-3 + хлорид кальция:

- 1 — С-3 ( $V/C = 0,425$ ); 2 — С-3 ( $V/C = 0,3$ );
- 3 —  $CaCl_2 / C-3 = 0,22$  ( $V/C = 0,3$ ); 4 —
- $CaCl_2 / C-3 = 0,63$  ( $V/C = 0,3$ ); 5 —  $CaCl_2$
- ( $V/C = 0,425$ ); 6 —  $CaCl_2 / C-3 = 2,13$  ( $V/C = 0,3$ )

сорбированных молекул полиэлектrolита при наличии избытка катионов кальция. Взаимодействие сульфонат-анионов СП с катионами кальция является равновесным ионообменным процессом. В случае необратимого химического взаимодействия, например, с катионами бария СП полностью теряет пластифицирующую активность уже при эквивалентном массовом соотношении между сульфонат-анионами СП и катионами щелочноземельного металла. Отношение массовых долей хлорида кальция и СП, соответствующее эквивалентному, составляет всего 0,22 (см. рис. 1).

Снижение пластичности цементной пасты после достижения ею максимума можно объяснить тем, что с ростом концентрации хлорида кальция в жидкой фазе пасты происходит увеличение ионной силы раствора, а это всегда сопровождается уменьшением размеров двойного электрического слоя [3] адсорбированных молекул СП и, следовательно, уменьшением заряда цементных частиц.

Способность полиэлектrolитов к обратимому высаждению на активных центрах системы цемент—вода, имеющих высокий положительный потенциал, является важнейшим свойством суперпластификаторов, отличающим их от пластифицирующих органических добавок других типов. Все СП обратимо коагулируют в слабокислых разбавленных растворах, содержащих катионы трехвалентного железа. Это свойство СП лежит в основе экспресс-теста для дифференциации пластификаторов и суперпластификаторов при сопоставимых уровнях пластификации цементной пасты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Применение суперпластификаторов в бетоне / В.Г. Батраков, Ф.М. Иванов, Е.С. Сирина, В.Р. Фаликман // Строит. материалы и изделия: Обзор. информ. — М., 1982. — Вып. 2. — 60 с. 2. И в а н о в Ф.М. Добавки в бетоны и перспективы применения суперпластификаторов // Бетоны с эффективными суперпластификаторами. — М., 1979. — С. 71. 3. Г р и г о р о в О.Н. Электрокинетические явления. — Л., 1973. — 198 с.

УДК 666.97.031 (075.8)

М.А. ШАЛИМО

### УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТЬ БЕТОНОВ ПРИ РАСЧЕТЕ ИХ СОСТАВОВ

Химические добавки вводятся с целью улучшения технологических свойств бетонных смесей, ускорения твердения или улучшения строительно-технических свойств бетонов: водонепроницаемости, морозостойкости, коррозионной стойкости и др. Наибольшее распространение получили пластифицирующие, воздухововлекающие и ускоряющие твердение бетона добавки [1, 2].

Выбор химических добавок носит в основном эмпирический характер, вследствие чего технические свойства бетонов устанавливаются путем варьирования составов бетонов и постепенного приближения к заданным их свойст-