

УДК 666.982.2

## ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНОВ

Докт. техн. наук ЮХНЕВСКИЙ П. И.<sup>1)</sup>, канд. техн. наук, доц. ШИРОКИЙ Г. Т.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

E-mail: sawa1950@mail.ru

Проблема качества химических добавок сводится в большинстве случаев к проблеме их объективной, независимой оценки. Поскольку при поставке продукта для проведения испытаний никакой идентификации не производится, наблюдается разночтение в их результатах и, в конечном итоге, страдает качество строительной продукции. В связи с этим предлагается внести изменения в новую редакцию СТБ 1112–98 и ГОСТ 30459–2003, чтобы при поставках химических добавок для сертификационных испытаний документ о качестве добавки содержал эталон ИР-спектров с активными компонентами. Одновременно этот эталон должен прикладываться и к результатам испытаний добавки по нормируемым критериям эффективности по ГОСТ 30459–2003. Такие нормы заложены в аналогичных европейских стандартах.

Приведены стандартный метод идентификации органических добавок по ИР-спектрам, характеристические полосы поглощения для добавок типа «Лигнопан» и нафталинформальдегидного суперпластификатора С-3. Однако поскольку по величине полос поглощения нельзя судить о количестве функциональных групп в продукте, а только об их наличии, рекомендуется применять также другие методы. В качестве дополнительной характеристики предлагается определение величины дипольного момента молекулы добавки-пластификатора. Ранее авторами была разработана методика и определены дипольные моменты добавок-суперпластификаторов как в порошкообразном виде, так и в виде водных растворов, установлена корреляционная связь водоредуцирующей способности добавки с величиной дипольного момента. Производителям пластифицирующих добавок для бетонов предлагается наряду с ИР-спектрами в технической документации указывать величину дипольного момента молекулы как обобщенной характеристики, определяющей ее пластифицирующие свойства.

**Ключевые слова:** пластифицирующие добавки, эффективность, величина дипольного момента молекулы, метод идентификации.

Ил. 2. Библиогр.: 10 назв.

## ON IDENTIFICATION OF CONCRETE PLASTICIZING ADDITIVES

YUKHNEVSKIY P. I.<sup>1)</sup>, SCHIROKIJ G. T.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Quality problem of chemical additives comes down in general to their objective and independent evaluation. As an identification is not made during product delivery for testing and while carrying out the testing there is difference in the results of investigations and finally construction products suffer from their poor quality. In this connection, it is proposed to make some alterations to revised version of the STB 1112–98 and GOST 30459–2003, so that while supplying chemical additives for certification testing a certificate on additive quality should contain a standard of IR-spectra with active components. Simultaneously, the standard should be applied for additive testing results in accordance with rate efficiency criteria for GOST 30459–2003. Such norms are accepted for similar European standards.

The paper presents a standard method for identification of organic additives according to IR-spectra, characteristic absorption bands for the Lignopan-type additives and naphthalene formaldehyde super-plasticizer C-3. However, due to the fact that it is not possible to judge number of functional groups in the product by absorption band size but it is possible only to assess their availability so it is recommended to use other methods. As an additional characteristics it is proposed to determine magnitude of the dipole moment in a plasticizer-additive molecule. The authors previously developed a technique and determined dipole moments in super-plasticizer-additives as in the form of powder so in the form of aqueous solutions, correlation relationship of water reduction additive capability with the magnitude of dipole moment. It has been proposed to manufacturers of plasticizing additives for concrete along with IR-spectra in the technical documentation to indicate a magnitude of the molecule dipole moment as a generalized characteristics that determines its plasticizing properties.

**Keywords:** plasticizing additives, efficiency, magnitude of molecule dipole moment, identification method.

Fig. 2. Ref.: 10 titles.

Количество химических модификаторов бетонных смесей и бетонов и объемы их применения постоянно растут. В России уже до 60–70 % бетона изготавливается с применением различ-

ных добавок. Увеличиваются объемы их использования и в Республике Беларусь. Например, при возведении Национальной библиотеки до 70 % бетона уложено с применением раз-

личных химических добавок, при строительстве атомной станции бетона с добавками укладывается до 90 %.

В СССР производились суперпластификаторы на основе меламин (МФАС, 10-03), нафталина (С-3, 30-03), фенола и фенольных смол (М-1) и др. Осуществлялся промышленный выпуск около десяти модификаций ЛСТ, воздухововлекающих добавок типа СНВ, гидрофобизирующих типа ГКЖ-10 (11), ГКЖ-94 и др. [1]. В СССР существовал ряд научных центров, где велась разработка новых добавок при наличии квалифицированных специалистов, оборудования и, конечно, государственного финансирования. Это позволяло осуществлять если не всестороннее, то достаточно глубокое изучение перспективных добавок. Поэтому при их промышленном применении не возникало опасных неожиданностей.

Развивающейся строительной индустрии Республики Беларусь необходимы новые технологии и материалы, а от разработчиков ждут современных добавок. В связи с уменьшением государственного финансирования изобретением новых добавок занимаются, как правило, исследователи, не всегда обладающие достаточным багажом знаний. В результате строительный рынок наводнен зарубежными, часто не проверенными химическими и самодельными комплексными добавками.

Проблема качества химических добавок сводится в большинстве случаев к проблеме их объективной, независимой оценки. Это касается в первую очередь импортных и вновь создаваемых добавок. Различные научные центры и лаборатории, аккредитованные в области сертификации химических добавок, не несут ответственности за результаты испытаний. Ведь при поставке продукта для испытаний и их проведении никакой идентификации не производится, хотя возможность ее для органических добавок в СТБ 1112–98 [2] предусмотрена. В итоге наблюдается разночтение в результатах испытаний и, в конечном счете, страдает качество строительной продукции. В связи с этим предлагается внести изменения в новую редакцию СТБ 1112–98 и ГОСТ 30459–2003 [2, 3], чтобы при поставках химических добавок для сертификационных испытаний документ о качестве добавки содержал эталон ИР-спектров

с активными компонентами. Одновременно этот эталон должен прикладываться и к результатам испытаний добавки по нормируемым критериям эффективности по ГОСТ 30459. Такие нормы заложены в аналогичных европейских стандартах EN 480-6 и EN 934-2 [4, 5]. С учетом этого должны быть определены новые критерии выдачи лицензий и сертификатов, что позволит снизить поток фальшивых добавок и уменьшить объемы брака в строительстве, повысит ответственность руководителей аккредитованных центров за результаты испытаний.

Рассмотрим метод идентификации химических добавок. В настоящее время инфракрасная спектроскопия стала одним из основных физических методов исследования в химии, с помощью которого можно решать задачи качественного и количественного анализа вещества и судить о строении молекул. Особенно широко используется ИР-спектроскопия в органической химии для структурно-группового анализа и идентификации самых различных соединений. Благодаря простоте и автоматизации получения спектров метод ИР-спектроскопии нашел широкое применение в научных лабораториях и служит надежным методом контроля на химическом производстве.

Инфракрасная область спектра занимает диапазон длин волн от границы видимой до микроволновой области, т. е. от 0,75 до 200,00 мкм. Однако обычно под инфракрасной областью подразумевают более узкий интервал – от 2,5 до 16,0 мкм. Для характеристики инфракрасного излучения используют волновые числа, т. е. величины, обратные длинам волн, измеренным в сантиметрах. Единицей волнового числа является обратный сантиметр ( $\text{см}^{-1}$ ). Так, интервал 2,5–16,0 мкм соответствует интервалу 4000–625  $\text{см}^{-1}$  [6, 7].

Молекулой поглощаются только те частоты инфракрасного излучения, энергия которых точно соответствует разностям между двумя уровнями энергии связи; амплитуда данного колебания, следовательно, возрастает не постепенно, а скачком. При облучении образца инфракрасным светом с непрерывно меняющейся частотой определенные участки спектра излучения должны поглощаться молекулой, вызывая растяжение или изгиб соответствующих

связей. Луч, проходящий через вещество, ослабляется в зоне поглощения. Регистрируя интенсивность прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел или длин волн, получают кривую, на которой видны полосы поглощения. Соответственно полосы углеводородов, состоящих только из атомов углерода и водорода, являются слабыми, а полосы, относящиеся к связям, соединяющим атомы, сильно различающиеся между собой по степени электроотрицательности, например C—N, C—O, C=O, C≡N, SO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, – обычно довольно сильными.

Достаточно интенсивные полосы поглощения, проявляющиеся в области, характерной для определенной группы, и пригодные для идентификации этой группы, называются характеристическими полосами поглощения или характеристическими частотами. За последние 40 лет собрано множество данных, относящихся к этим полосам, и многие полосы в области «отпечатков пальцев» теперь также эффективно используются для характеристики различных групп. Кроме того, полосы поглощения непосредственно отражают состояние связей в молекуле и в силу этого позволяют получать существенную информацию, представляющую теоретический интерес. Интенсивность полосы поглощения пропорциональна количеству исследуемого вещества, и это обстоятельство лежит в основе еще одного важного направления применения инфракрасной спектроскопии – количественного анализа [7].

Методика снятия IR-спектров обычно следующая. Навеска исследуемого порошкообразного продукта массой 2–4 мг распылением смешивается с 800 мг порошка KBr и запрессовывается в прозрачную или полупрозрачную таблетку. Для жидких продуктов образец в виде капли наносится на пластинку KRS (или пластинку KBr) и прижимается второй такой пластинкой для образования тонкой пленки. Подготовленные образцы закладываются в IR-спектрометр с Фурье-преобразованием марки M2000 Series. Для обработки спектров используется программа GRAMS/32 фирмы Galactic. Условия съемки: разрешение 4 см<sup>-1</sup>; волновое число  $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Хотя эти методы широко применяются, они имеют серьезные ограничения и не могут быть приняты как стандартные для всех образцов.

Метод «жидкой пленки» применим к нелетучим, не реакционно способным образцам. Желательно, чтобы в пределах сечения светового луча спектрометра толщина образца была одинаковой. Спектры, полученные таким путем, не очень воспроизводимы, и приходится прибегать к методу проб и ошибок, чтобы получить удовлетворительный результат.

Во-первых, влияние на качество спектра оказывают растворители. Поскольку все общепринятые растворители поглощают в IR-области, исследователь должен использовать тонкие слои и выбирать те из растворителей, которые имеют окна прозрачности в интересующих областях спектра. Кроме того, растворитель должен быть химически инертным по отношению к образцу. Для обычной работы в области 625–4000 см<sup>-1</sup> общепринято использовать CCl<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> при 1330–4000 см<sup>-1</sup> и CS<sub>2</sub> при 625–1330 см<sup>-1</sup>.

Во-вторых, на характеристики спектра сильно влияет концентрация. Большинство органических веществ дает хорошие спектры при концентрациях 1 г/10 см<sup>3</sup> в кювете толщиной 0,1 мм в интервале 625–4000 см<sup>-1</sup>. При этом очень важно стандартизировать растворители и условия разбавления, так как спектры могут резко изменяться при разбавлении или изменении растворителей. Пики полос поглощения, характерные для определенных функциональных групп, сохраняются, но интенсивность полос резко изменяется. Чем больше концентрация, тем выше интенсивность поглощения, хотя содержание групп может быть меньше.

Метод прессованных таблеток с KBr рекомендуется для образцов, которые:

- 1) нерастворимы в обычных IR-растворителях;
- 2) аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру;
- 3) не содержат ионов, способных к обмену.

Образцы IR-спектров химических добавок показаны на рис. 1, 2. Приведем некоторую характеристику, например для пластифицирующей добавки С-3 (полиметиленаполифталинсульфонаты натрия). Полосы поглощения в областях 3054, 1595, 1504, 1443 характерны для бензольного кольца; полосы в областях 1356, 1443, 117 и 1184 – для сульфонатов типа R—SO<sub>2</sub>—OR', полосы в областях 620, 682 и 1035 – для сульфокислот типа R—SO<sub>2</sub>—OH.

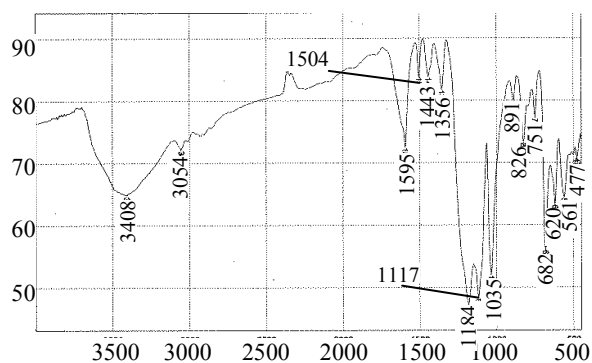


Рис. 1. IR-спектры добавки С-3 (натриевая соль продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида)

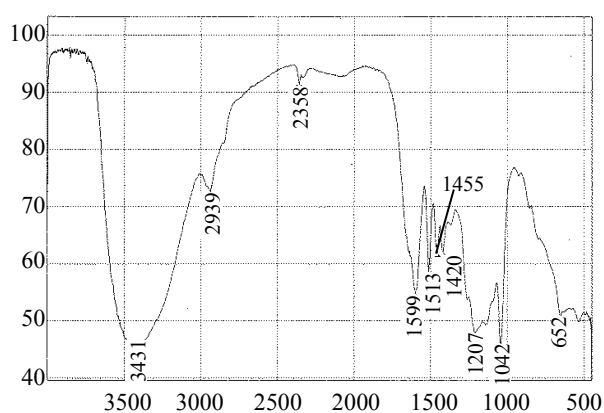
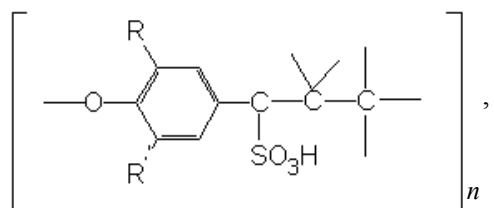


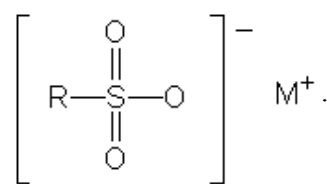
Рис. 2. IR-спектры добавки «Лигнопан Б-1» (смесь модифицированных лигносульфонатов, сополимеров акрилового ряда, неорганических солей и простых эфиров целлюлозы)

По данным производителя, добавки «Лигнопан» представляют собой смесь модифицированных лигносульфонатов, сополимеров акрилового ряда, неорганических солей и простых эфиров целлюлозы. В общем виде формула лигносульфонатов выглядит следующим образом:



где R=R=H; R=H; R=OCH<sub>3</sub>; R=R=OCH<sub>3</sub>.

Существенный вклад в основное свойство добавки, обуславливающее пластифицирующий эффект, вносят ионогенные группы – соли сульфоновой кислоты



На всех IR-спектрах продукта «Лигнопан» им присущи полосы поглощения в областях 1038–1043 и 1184–1207 см<sup>-1</sup> (рис. 2). В продукте, содержащем большее количество простых эфиров целлюлозы, появляется полоса поглощения, характерная для групп С—О—С с частотой поглощения 1131 см<sup>-1</sup>, на которую накладываются полосы неорганических сульфатов в области 1080–1130 см<sup>-1</sup>.

Анализируя IR-спектры «Лигнопанов», можно судить о качестве добавки по содержанию солей сульфоновой кислоты (полосы 1037–1043 и 1180–1207 см<sup>-1</sup>), метокси-групп R—OCH<sub>3</sub> (1451–1458 см<sup>-1</sup>), простых эфиров целлюлозы (1131 см<sup>-1</sup>), а также неорганических сульфатов SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (1123 и 622 см<sup>-1</sup>) и карбонатов CO<sub>2</sub><sup>-2</sup> (1423 см<sup>-1</sup>). Характеристическими полосами поглощения для «Лигнопана Б-1» являются полосы в областях 1042 и 1207 см<sup>-1</sup> для группы SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, еле заметная (не обозначена цифрами) при 1130 см<sup>-1</sup> для С—О—С, и новая, едва заметная полоса при 1080 (не обозначена цифрами) для неорганических сульфатов SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, бензольного кольца – 1599 и 1513 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, используя только метод IR-спектроскопии довольно трудно однозначно идентифицировать вещество. По величине полос поглощения нельзя судить о количестве функциональных групп в продукте, а только об их наличии. Дополнительно необходимо применять химические методы, например определение кислотно-щелочного числа продукта и потенциометрическое титрование.

Проблема выявления взаимосвязи между строением (структурой) органического соединения и проявляемыми им свойствами, например между электронным строением и пластифицирующей способностью, является актуальной задачей практической органической химии добавок-пластификаторов для цементного бетона не только с позиций идентификации добавок, но и в процессе создания новых пластификаторов с заданными свойствами. При известных виде функциональных групп, форме и наличии боковых цепей химических добавок удается предсказывать характер их влияния на цементный бетон. Рассчитав значение дескриптора молекулярной

структуры (квантовохимическим или экспериментальным методом), удастся прогнозировать свойства модифицированного цементного бетона в зависимости от характеристик электронной структуры химических добавок, сформировать научные принципы подбора новых добавок и прогнозирования их свойств [8]. При этом обобщенное значение дескриптора молекулярной структуры, например значение дипольного момента, может служить в качестве активных компонентов наряду с IR-спектрами для идентификации химических добавок.

В [9] была приведена методика и определены дипольные моменты добавок-суперпластификаторов как в порошкообразном виде, так и в виде водных растворов. Учитывая то, что уменьшение водосодержания бетонной смеси линейно зависит от расхода цемента, предложены формулы для расчета снижения водосодержания бетонной смеси с добавками олигомеров

$$\Delta W = (0,0028\mu^{0,9057} + 0,0341D)\rho^{0,3088}$$

и для нафталинформальдегидного суперпластификатора С-3

$$\Delta W = (4,0628\mu^{-4,8086} + 0,0001D)\rho^{0,9075},$$

где  $\mu$  – дипольный момент молекулы,  $D$ ;  $D$  – количество добавки, % от массы цемента;  $\rho$  – расход среднеалюминатного цемента, кг/м<sup>3</sup>.

Максимальное отклонение расчетных данных от фактических составляет  $\Delta_{\max} = 0,02$  [10].

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

### ВЫВОД

Производителям пластифицирующих добавок для бетонов предлагается наряду с IR-спектрами в технической документации указывать величину дипольного момента молекулы как обобщенной характеристики, определяющей ее пластифицирующие свойства. Это повысит достоверность идентификации добавок и позволит качественнее оценивать их эффективность в бетонах по основному действию.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Применение добавок в бетоне: ПП–99 к СНиП 3.09.01–85. – Введ. 01.07.2000. – Минск: Минстройархитектуры, 2000. – 33 с.
2. Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112–98. – Введ. 01.01.1999. – Минск: Минстройархитектуры, 1998. – 23 с.

3. Добавки для бетонов. Методы определения эффективности: ГОСТ 30459–96. – Введ. 01.07.1998. – Минск: Минсктиппроект, 1998. – 40 с.

4. Admixtures for Concrete, Mortar and Grout. Test Methods. Part 6: Infrared Analysis; German Version: DIN EN 480-6:2005. – Introduced 01.12.2005. – 7 p.

5. Admixtures for Concrete, Mortar and Grout. Part 2: Concrete Admixtures. Definitions, Requirements, Conformity, Marking and Labelling; German Version: DIN EN 934-2:2009+A1:2012. – Introduced 01.08.2012. – 25 p.

6. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

7. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 327 с.

8. Юхневский, П. И. Критериальная оценка добавок-пластификаторов бетонных смесей для прогноза их эффективности / П. И. Юхневский // Известия вузов. Строительство. – 2012. – № 5. – С. 36–43.

9. Юхневский, П. И. Определение дипольных моментов добавок-пластификаторов для цементных бетонов / П. И. Юхневский // Вестник БНТУ. – 2010. – № 2. – С. 11–14.

10. 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. – 2010. – № 9–10. – С. 28–29.

Поступила 15.05.2015

### REFERENCES

1. ПП–99 for Standard SNiP 3.09.01–85 [Construction Rules and Regulations]. Application of Additives in Concrete. Minsk: Architecture and Construction Ministry of the Republic of Belarus, 2000. 33 p. (in Russian).
2. STB [Standards of the Republic of Belarus] 1112–98. Additives for Concrete. General Technical Specifications. Minsk: Architecture and Construction Ministry of the Republic of Belarus, 1998. 23 p. (in Russian).
3. State Standard 30459–2003. Additives for Concrete. Methods for Efficiency Determination. Minsk: Minsktiproekt, 1998. 40 p. (in Russian).
4. DIN EN 480-6:2005. Admixtures for Concrete, Mortar and Grout. Test Methods. Part 6: Infrared Analysis. German Version. 7 p.
5. DIN EN 934-2:2009+A1:2012. Admixtures for Concrete, Mortar and Grout. Part 2: Concrete Admixtures. Definitions, Requirements, Conformity, Marking and Labelling. German Version. 25 p.
6. Nakanisi, K. (1965) *Infrared Spectra and Structure of Organic Compounds*. Moscow, Mir. 216 p. (in Russian).
7. Smith, A. (1982) *Applied Infrared Spectroscopy*. Moscow, Mir. 327 p. (in Russian).
8. Yuhnevskiy, P. I. (2012) Criteria Assessment of Plasticizing Additive for Concrete Mixes with the Purpose to Forecast Their Efficiency. *Izvestiia Vuzov. Stroitelstvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction], 5, 36–43 (in Russian).
9. Yuhnevskiy, P. I. (2010) Determination of Dipole Moments in Plasticizing Additives for Cement Concrete. *Vestnik BNTU* [Bulletin of the Belarusian National Technical University], 2, 11–14 (in Russian).
10. Yuhnevskiy, P. I., Zelenkovskiy, V. M., & Soldatov, V. S. (2010) On Correlation Relationship of Water-Reducing Efficiency with the Dipole Moment Value of Chemical Plasticizing Additive. *Tekhnologii Betonov* [Concrete Technologies], 9–10, 28–29 (in Russian).

Received 15.05.2015