

Петр Иванович ЮХНЕВСКИЙ,  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры  
"Технология бетона  
и строительные материалы"  
Белорусского национального  
технического университета

## О МЕХАНИЗМЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДОБАВКАМИ

### ON THE MECHANISM OF PLASTICIZING CEMENT COMPOSITIONS WITH ADDITIVES

*Показано, что электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки, характеризующаяся величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы с гидролизованной поверхностью цемента, обеспечивает пластифицирующий эффект как за счет выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя на зернах цемента, так и за счет электростатического взаимодействия свободных функциональных групп на сегментах добавки в диффузном слое.*

*Сегменты молекул добавок, ориентированные в диффузный слой, за счет латеральных взаимодействий вносят свой вклад в общую энергию сил стерического отталкивания в системе.*

*It is shown that the electrostatic component of the plasticizing effect of additives, which is characterized by the magnitude of the molecular dipole moment and bonding energy of the functional group with the hydrolyzed surface of the cement, provides a plasticizing effect both due to expulsion of water molecules from the adsorption layer on the grains of cement and due to the electrostatic interaction of free functional groups on the segments of the additives in the diffusion layer.*

*The segments of additive molecules, oriented in the diffuse layer due to lateral interactions contribute to the total energy of the forces of steric repulsion in the system.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Более полувека известны добавки-пластификаторы типа лигносульфоната технического (ЛСТ), а в последние десятилетия применяются и более эффективные добавки суперпластификаторы (гиперпластификаторы), позволяющие в широких пределах регулировать удобоукладываемость бетонных смесей, прочность, непроницаемость и другие важные характеристики цементного бетона. Без ясного понимания механизма действия указанных добавок в цементных композициях невозможен целенаправленный синтез более эффективных аналогов и, соответственно, выход на новый уровень качества и долговечности бетонов.

В статье на основе литературных данных и собственных исследований автора предпринята попытка выявить основные факторы механизма пластификации цементных композиций.

В ранних работах авторы [1, 2] объясняли пластификацию за счет адсорбции поверхностно активных добавок (ПАВ) на поверхности цементных частиц, что приводит к изменению их электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала). Полагали, что молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности цементных частиц и наполнителя, экранируют их, изменяя или устраняя электростатическое взаимодействие и снижая поверхностное натяжение жидкости на границе с твердыми частицами  $\sigma_{\text{тк}}$ . Позже было уточнено, что адсорбция происходит только на гидратных новообразованиях и протекает с изменением молекулярно-массового распределения [3, 4].

С накоплением опытных данных стали появляться факты, не соответствующие столь упрощенной схеме. В работе [5] было показано, что введение суперпласти-

фикаторов не всегда сопровождается значительным изменением  $\zeta$ -потенциала, а ряд продуктов, существенно снижающих  $\zeta$ -потенциал, не являются пластификаторами [6]. Полученные результаты свидетельствовали о том, что не только электростатические силы определяют пластификацию цементных композиций.

В конце 1980-х годов были синтезированы суперпластификаторы нового типа [7, 8], значительно различающиеся по своей химической структуре, имеющие привитые боковые длинные цепи и не оказывающие существенного влияния на  $\zeta$ -потенциал цементных частиц. Если первые добавки этого типа еще содержали сульфогруппы [7], то последние исследования показали, что высокий пластифицирующий эффект может быть достигнут и с использованием неионогенных ПАВ.

Полагают [8, 9], что действие гиперпластификаторов базируется на стерическом отталкивании боковых цепей адсорбированных макромолекул. Основная цепь молекулы поликарбоксилата обычно выполняет две функции: место размещения точек связывания (с поверхностью частицы цемента) и предоставление точек закрепления для боковых цепей молекулы. Подвесные боковые цепи являются стерическими или физическими преградами для повторного группирования рассеянных частиц цемента. По другому мнению [9], полиэфиры формируют на поверхности цемента гели, которые благодаря стерическому эффекту обуславливают эффект типа смазки, увеличивая связность и удобоукладываемость бетонной смеси.

В то же время авторы [10, 11] не исключают, что фактор стерического отталкивания в некоторой степени может проявляться и при использовании обычных суперпластификаторов на основе полиметиленафталинсульфонатов.

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

Изменение величины  $\zeta$ -потенциала является следствием адсорбции добавок, однако его значение не играет определяющей роли в процессе пластификации. Как полагает автор [12], помимо стерического отталкивания боковых цепей или несвязанных сегментов основной цепи адсорбированных добавок, основным фактором пластификации является образование вокруг частиц цементного геля структурированного гидратного слоя, стабилизируемого за счет взаимодействия молекул воды с полярными функциональными группами в боковых цепях или свободных сегментах добавок.

В обобщенном виде, согласно [13], представления о добавках пластифицирующего типа, механизмах и эффектах их действия приведены в таблице 1.

Известные теории механизма пластификации не дают объяснения факту усиления пластификации при увеличении степени сульфирования полимера [14], а также не объясняют пластификацию цементных систем низкомолекулярными добавками [11]. Предлагаемые в литературе механизмы являются по сути описательными, т. е. пытаются воспроизвести последовательность процессов на молекулярном или коллоидном уровне.

### КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ ДОБАВОК- ПЛАСТИФИКАТОРОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ


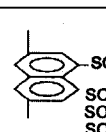
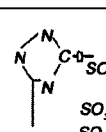
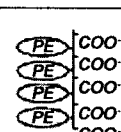
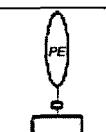
Понятно, что изучать механизм действия добавок-пластификаторов без сведений о конформационной структуре и основных свойствах молекулы представляется очень сложным. Авторами [15] проведены квантово-химические расчеты структурных, электронных и энер-

гетических характеристик макромолекулы полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 и пластификатора ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации.

Расчеты показали, что при небольших значениях степени поликонденсации  $n = (5-7)$  для полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора наиболее энергетически выгодными являются линейные фрагменты (рис. 1). При больших значениях (начиная с  $n = 12$ ) размеров этих молекулярных фрагментов становятся выгодными также изогнутые системы. В этом случае электростатическое отталкивание противоположных ионов натрия одного отрезка цепи с атомами кислорода сульфогрупп, которые принадлежат другим отрезкам. Однако в этом случае взаимодействие добавки с кристаллами гидросиликатов кальция значительно уменьшается, что обусловлено снижением числа функциональных групп, способных взаимодействовать с новообразованиями цементного камня. Число таких "скрученных" фрагментов значительно увеличивается с ростом длины цепи. Рассчитанный дипольный момент таких фрагментов заметно уменьшается, что также свидетельствует об уменьшении вероятных взаимодействий с поверхностными атомами. Для линейных фрагментов заряды на атомах кислорода сульфогрупп и на атомах натрия остаются практически неизменными независимо от их положения в цепи.

Для лигносульфонатов наблюдается похожая картина. Однако расстояния между функциональными группами в этом случае заметно больше — примерно в 2 раза по сравнению с добавкой С-3 для одинаковой степени поликонденсации. Поэтому развитие глобулярной структуры молекулы у добавки ЛСТ начинается значительно раньше. Так, уже при степени поликонденсации  $n = (5-6)$  замедляется увеличение дипольного момента

Таблица 1. Механизмы и эффекты действия пластификаторов и суперпластификаторов

Добавка	Пластификатор	Суперпластификаторы			
		Синтетические соединения		Синтетические соединения нового поколения	
Происхождение	Побочный продукт производства бумаги	Синтетические соединения		Синтетические соединения нового поколения	
Химическая основа	Лигносулфонат	Сульфированный нафталинформальдегид	Сульфированный меламинаформальдегид	Полиоксид поликарбоксилат	Полиоксид акриловый
Форма молекул					
Механизм действия (отталкивания)	Электростатическое	Электростатическое и стерическое	Электростатическое и стерическое	Стерическое и электростатическое	Стерическое
Эффекты:					
адсорбция	++	+++	+++	++	++
отталкивание	+	+	+	++	+++
водоредуцирование	+	++	+	+++	++
сохранность консистенции	+	+	++	+++	+++
воздухововлечение	++	+	0	+	++
замедление гидратации	++	+	+	++	++

молекулы; расчетная молекулярная масса составляет 2400, а при  $n = 12$  молекулярная масса составляет 5000.

Таким образом, взаимодействие заряженных групп между собой способствует развитию глобулярной структуры молекулы добавки пластификатора, увеличению гибкости цепей, что приводит к снижению пластифицирующей способности цементного бетона и замедлению набора им прочности.

В дальнейшем исследованием автором проведено моделирование взаимодействия в системах "трехкальциевый силикат — вода" и "трехкальциевый силикат — вода — добавка-суперпластификатор С-3". Расчеты выполнены с помощью базисного набора STO-3G\* [16]. Данный базисный набор позволяет корректно описывать структурные характеристики сульфатов, силикатов и связей, образованных ионами кальция. Использовалась программа GAMESS [17]. Все геометрические параметры молекул воды оптимизировались до достижения минимума полной энергии.

Расчеты показали, что наибольшая энергия связывания у первой молекулы воды порядка 220 кДж/моль. Дальнейшая гидратация поверхности происходит с уменьшением энергии связывания — для четвертой молекулы она составляет 160 кДж/моль, т. е. с увеличением количества воды энергия связей уменьшается и, соответственно, образуется менее прочная гидросиликатная структура, что подтверждается механическими испытаниями образцов.

Как видно из рис. 2, одна сульфогруппа добавки С-3 взаимодействует с двумя соседними атомами кальция поверхности. При этом один из ионов кальция связан с двумя атомами кислорода сульфогруппы, а соседний — с одним. Энергия связывания добавки с поверхностью алита составила 540 кДж/моль на одну функциональную группу, что существенно выше аналогичных величин для двух молекул воды. Образовавшиеся связи S—O—Ca аналогичны таковым в сульфате кальция, устойчивом к взаимодействию с водой.

Сведения о структуре поверхностных соединений, образованных атомами добавки, позволили провести анализ ее взаимодействия с более протяженными кластерами, моделирующими поверхность. Расчеты показали, что вероятно образование большого количества структур, в которых не происходит связывания всех сульфогрупп гидратированной поверхностью трехкальциевого силиката; отдельные сегменты молекул оказываются ориентированными в объеме жидкой фазы. Свободные сульфогруппы молекул добавки создают на поверхности цементных частиц одноименный заряд и за счет электростатического взаимодействия усиливают пластификацию. По мере гидратации количество свободной воды уменьшается,  $SO_4^{2-}$ -ионы связываются и достраивают кристаллическую решетку гидросиликата кальция, наступает процесс твердения.

Как известно [18, 19], при взаимодействии молекул воды с частицами цемента на их поверхности образуется сольватный слой, состоящий из адсорбционного — непосредственно на поверхности частиц — и диффузного слоев.

6-7 = 2,354 nm  
3-9 = 0,867 nm  
1-2 = 0,225 nm  
1-5 = 0,224 nm  
2-3 = 0,155 nm  
3-4 = 0,150 nm  
3-5 = 0,155 nm

Angle

3-2-1 = 96,16  
3-5-1 = 96,47  
8-3-2 = 108,39  
8-3-2-1 = -119,66

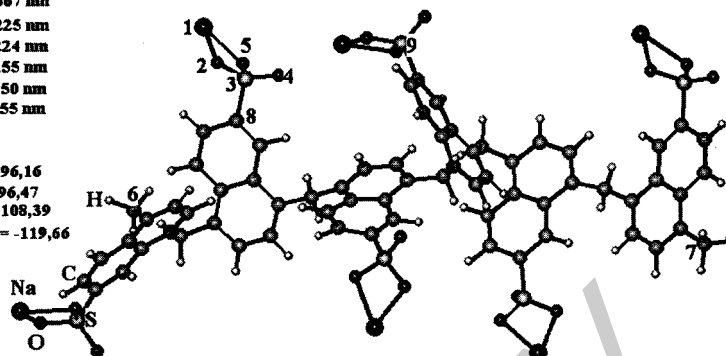


Рис. 1. Структура добавки С-3, степень поликонденсации  $n = 6$

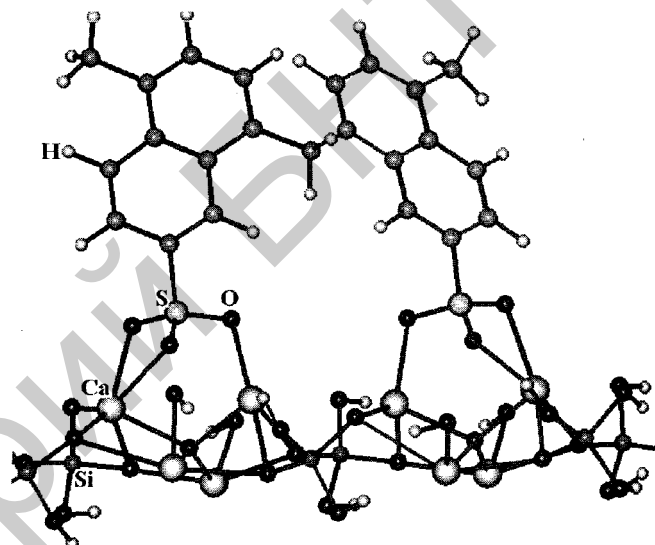


Рис. 2. Схема взаимодействия гидратированной поверхности алита с молекулой полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3

Толщина пленки сольватной оболочки зависит от минералогического состава цемента, размера и формы частиц, химического состава адсорбированных ионов и внешних условий (атмосферного давления и температуры), и по данным [18, 20] составляет примерно 100–150 нм. Если содержание воды превышает необходимое для образования сольватных оболочек, часть ее удерживается между сольватированными частицами и в порах цементного геля.

Молекулы добавок-пластификаторов в начальный момент взаимодействия минералов цемента с водой равномерно распределены во всей воде затворения. По мере гидролиза цемента в процессе хемосорбции молекулы добавки-суперпластификатора за счет не связанных с поверхностью сульфогрупп создают вокруг частиц цементного геля структурированный гидратный слой, одновременно вытесняют часть молекул воды из адсорбционного слоя в диффузный, где они удерживаются значительно слабее и располагаются неупорядоченно. Вода выталкивается по той причине, что энергия связей кальция с кислородом сульфогрупп в 2 раза выше энергии связей кальция с кислородом воды (см. рис. 2).

\* В расчетах принимали участие доктор химических наук, академик НАН Беларуси В. С. Солдатов и кандидат химических наук В. М. Зеленковский.

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

### О ПРИРОДЕ СТЕРИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ И МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК С ЦЕМЕНТОМ

Как уже было показано, начальным процессом взаимодействия является адсорбция химических добавок на гидратных новообразованиях цемента. В случае ионогенных ПАВ наблюдается, как правило, хемосорбция, в результате которой заряженные ионы внедряются в кристаллическую решетку гидратов минералов клинкера. При этом отдельные сегменты добавок, особенно высокомолекулярных, ориентируются нормально к поверхности адсорбента и способствуют формированию пространственной структуры адсорбционного слоя.

Адсорбцию ионов на заряженной поверхности следует рассматривать как особый случай специфической адсорбции. Для количественного описания процессов адсорбции с учетом латеральных (боковых при соприкосновении) взаимодействий между гидрофобными частями адсорбированных ионов применяют уравнение Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма [21]:

$$Kx_i = \frac{\theta_i}{1-\theta_i} \exp(A \cdot \theta_i), \quad (1)$$

где  $Kx_i$  — постоянная равновесия процесса адсорбции;

$\theta_i$  — степень заполнения поверхности адсорбента при адсорбции  $i$ -того вида ионов;

$A$  — постоянная, определяется как  $A = -E/RT$ , учитывает энергию латерального взаимодействия  $E$ , определяется из максимального угла наклона изотермы  $d\theta_i/d\ln x_i$  при  $\theta = 0,5$ . При низких степенях заполнения постоянная  $A$  отражает электростатическое отталкивание адсорбированных ионов, а при высоких — притяжение их углеводородных частей.

Уравнение (1) применимо лишь для оценки изменения электростатического взаимодействия в зависимости от степени заполнения поверхности адсорбента в области разбавленных адсорбционных слоев.

Сегменты молекул добавок (особенно добавок-гиперпластификаторов), ориентированные в диффузный слой и создающие его пространственную структуру, имеют размеры, соизмеримые с толщиной диффузного слоя, и обуславливают латеральные взаимодействия в адсорбционном слое (электростатические взаимодействия свободных заряженных групп, взаимодействие гидрофобных радикалов, полярных частей молекулы и др.). По мере гидратации минералов цемента количество свободной воды уменьшается, пластификатор адсорбируется поверхностью гидратов, происходит сближение и перекрытие сольватных слоев цементных частиц.

Для объяснения сил отталкивания, возникающих при сближении частиц и перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек, применяют теории, основанные на осмотическом давлении при смешении полимерных молекул в зоне перекрытия и теории, основанные на рассмотрении структурно-механических свойств полимерных оболочек частиц, которые перекрываются при сближении частиц и полимерные молекулы в которых не смешиваются в образовавшемся зазоре. Чаще всего для расчетов стерической энергии отталкивания частиц при их сближении используют уравнение Фишера [21], базирующееся на идее Ленгмюра об осмотической природе сил отталкивания, возникающих при перекрытии стабилизирующих слоев:

$$\Delta^{(s)} G^{(a)} = 2 \int_0^V RT B_2 C_2 dV = 2RT B_2 C_2^2 V_h, \quad (2)$$

где  $V_h$  — объем перекрытия адсорбционно-сольватных слоев при сближении частиц на расстояние  $h$ ;  $B_2$  — второй вириальный коэффициент;  $C_2$  — концентрация полимера в адсорбционном слое;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

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

$$V_h = \left(\frac{2}{3}\right) p \left(D - \frac{h}{2}\right)^2 \cdot \left(3r + 2D + \frac{h}{2}\right), \quad (3)$$

где  $D$  — толщина адсорбционно-сольватной оболочки;  $h$  — наименьшее расстояние между поверхностями частиц радиусом  $r$ .

Второй вириальный коэффициент  $B_2$  необходимо определять экспериментально для растворов полимеров, имеющих концентрацию, соизмеримую с их концентрацией в адсорбционном слое. Его можно также рассчитать по уравнению теории растворов полимеров Флори-Хаггинса [21]:

$$B_2 = \frac{0,5 - x_1}{V_1 \cdot \rho_2^2}, \quad (4)$$

где  $\bar{V}_1$  — парциальный молярный объем растворителя;  $\rho_2$  — плотность полимера в растворе, которую определяют по величине парциального удельного объема полимера;  $x_1$  — концентрация растворителя, мольные доли.

Для расчета энергии отталкивания по уравнению (2) кроме знания второго вириального коэффициента  $B_2$  необходимо экспериментальное определение толщины адсорбционно-сольватных оболочек и концентрации полимера в них, что возможно при изучении адсорбции полимера на частицах и вискозиметрическом исследовании их сольватации.

Для частиц, стабилизированных низкомолекулярными неионогенными ПАВ, уравнение Фишера дает большую погрешность в расчетах стерической энергии отталкивания частиц при их сближении. В этом случае рассчитывают общую потенциальную энергию взаимодействия частиц  $U_t$ , включающую энергию притяжения  $U_m$  и энергию отталкивания  $U_s$ , по уравнению [21]:

$$U_t = U_s + U_m =$$

$$= 2RT \left\{ \left( \frac{W_e}{W_h \cdot M_a} \right) \left( 3,5 + 2,5 \cdot \frac{W_e}{W_h} \right) - iC_s \right\} V_h +$$

$$\left( - \frac{A^* r}{12h} \right), \quad (5)$$

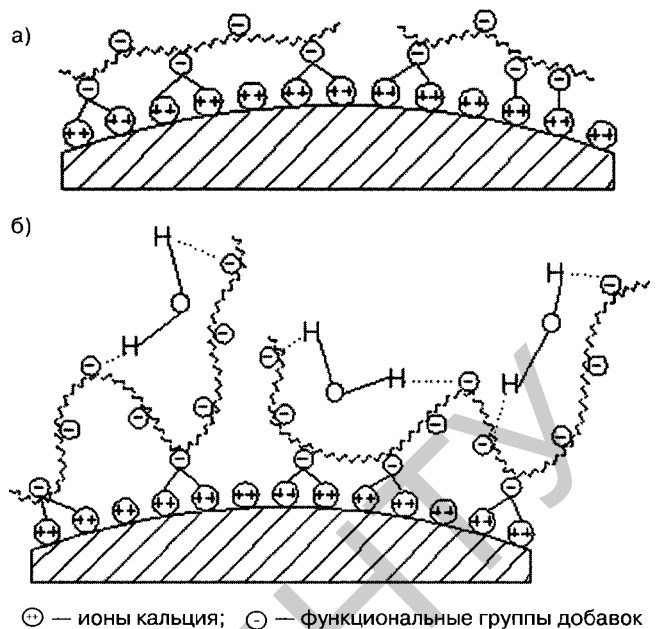
где  $W_h$  — удельная гидратация частиц (г  $H_2O$ /г полимера (дисперсной фазы));  
 $W_e$  — массовая доля стабилизирующего ПАВ в дисперсной фазе;  
 $C_s$  — концентрация всех видов растворенных веществ в дисперсионной среде, моль/л;  
 $i$  — изотонический коэффициент, который необходимо учитывать для растворов электролитов;  
 $A^*$  — постоянная межмолекулярных сил притяжения Гамакера;  
 $r$  — радиус частиц;  
 $h$  — наименьшее расстояние между частицами;  
 $M_a$  — молекулярная масса полимерной добавки.

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

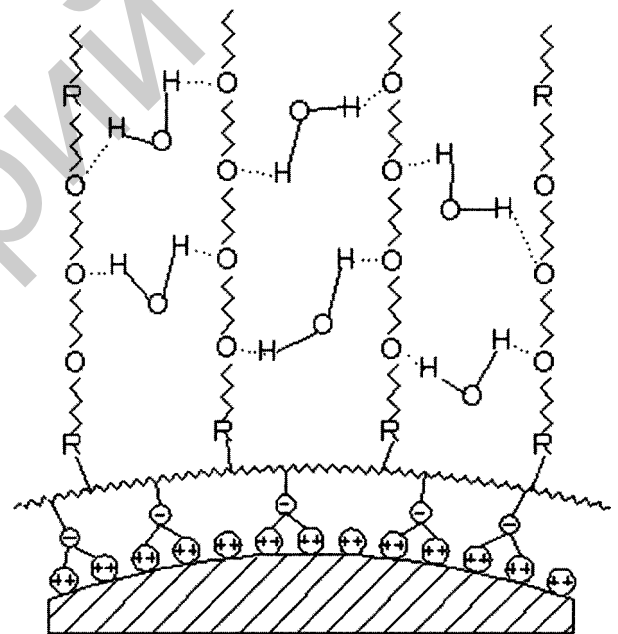
Как показали выполненные автором расчеты, размер молекулы ЛСТ при степени поликонденсации  $n = 6$  составляет 5,987 нм, а С-3 — 2,354 нм. Если учесть, что в процессе адсорбции образуется несколько монослоев добавки, вклад сил стерического отталкивания является вполне реальным, а по данным [11] для ЛСТ и меламинформальдегидных суперпластификаторов это составляет 50 % суммарной энергии сил отталкивания.

Слабая замедляющая способность суперпластификатора означает, что продукты гидратации могут расти вне зависимости от наличия сорбированного материала добавки. Это происходит либо вследствие внедрения молекул пластификатора в продукты гидратации, либо из-за слабых связей между сорбентом и сорбатом и возможности замещения добавки ионами, поставляемыми в результате гидратации. Кроме того, степень влияния добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органо-минеральной адсорбционной пленки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционном слое (рис. 3, 4). Добавки, характеризующиеся пространственно-сетчатым строением молекул, как установлено автором ранее, всегда в меньшей степени влияют на процессы твердения, чем добавки-пластификаторы с линейной структурой молекул.

По мере связывания воды гидратированные частицы сближаются, растут силы взаимодействия в системе, в том числе между ионизированными группами химдобавок и гидратированными ионами кальция. В результате усиливается десорбция химдобавок с одних фаз гидратированного цемента и перераспределяется на другие фазы. В итоге уменьшается блокировка цементных



**Рис. 3.** Способы закрепления молекул добавок-пластификаторов на поверхности частиц цемента: а — в виде цепи (для добавок олигомеров); б — в виде петель и хвостов (для суперпластификаторов)



**Рис. 4.** Модель взаимодействия добавки гиперпластификатора с поверхностью цемента

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

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

1. Адсорбция добавок на гидратных новообразованиях. Предпочтительной является хемсорбция, в процессе которой молекулы добавок выталкивают часть воды из адсорбционного слоя на зернах цемента в диффузный слой, что повышает подвижность системы. Так проявляется

электростатическая составляющая эффекта пластификации, характеризуемая величиной дипольного момента молекулы и энергией связи функциональной группы с гидризованной поверхностью частиц цемента.

Низкомолекулярные добавки олигомеры, как правило, адсорбируются в виде цепи, а в случае высокомолекулярных добавок с привитыми боковыми цепями последние ориентируются перпендикулярно поверхности, выходя за пределы диффузного слоя, препятствуя сближению частиц.

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

На поверхности частиц цемента создается структурированный гидратный слой, ослабляющий силы взаимодействия между частицами, растет подвижность и сохраняемость бетонной смеси. Чем больше его толщина, тем больше эффект пластификации.

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

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от вида и количества функциональных групп в молекуле добавки, наличия привитых боковых цепей в процессе пластификации цементной композиции может преобладать электростатический эффект за счет выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя в диффузный (обычные пластификаторы и суперпластификаторы) или стерический эффект действия добавки в диффузном слое (суперпластификаторы и гиперпластификаторы).

При этом эффективность добавки по части замедления или ускорения твердения цемента зависит от конформационной структуры молекулы, вида и положения функциональных групп, молекулярной массы. Такой механизм позволяет объяснить известные закономерности пластификации цементных систем и сформулировать требования к структуре эффективных пластификаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, Ф. М. Добавка для бетонных смесей — суперпластификатор С-3 / Ф. М. Иванов [и др.] // Бетон и железобетон. — 1978. — № 10. — С. 13–16.
2. Krijga, P. C. Plasticizers and dispersing admixtures. Proc. Of the International Congress on admixtures. April 1980. New York. Construction Press, 1980. — P. 1–16.
3. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны / В. Г. Батраков. — М.: Стройиздат, 1990. — 400 с.
4. Баженов, Ю. М. Влияние молекулярных масс СДБ на свойства бетона / Ю. М. Баженов [и др.] // Бетон и железобетон. — 1980. — № 6. — С. 11, 12.
5. Ferrari, F. The influence of the molecular weight of beta-naphthalene sulfonate based polymers on the rheological properties of cement mixes / F. Ferrari, F. Basile, Bo A. Dal, A. Mantoni // Cimento. — 1986. — Vol. 83, № 4. — P. 445–454.
6. Nagele, E. The zeta-potential of cement. V. Effect of surfactant / E. Nagele, U. Schneider // Cem. and Concrete research. — 1988. — Vol. 18. — P. 257–264.
7. Ohta, A. Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizer / A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka // ACI SP 173. — 1997. — P. 359–378.
8. Фаликман, В. Р. Новое поколение суперпластификаторов / В. Р. Фаликман, А. Я. Вайнер, Н. Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. — 2000. — № 5. — С. 5–7.
9. Spiratos, N. Chemical admixtures for the 21 century. VI CANMET / N. Spiratos, C. Jolicoeur // ACI Int. Conf. on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete. ACISP 195-1. — 2000.
10. Sakai, D. Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains / D. Sakai, M. Daimon // ACI SP 173. — 1997. — P. 187–201.
11. Uchikawa, H. Influence of characteristics of sulfonic acid-based admixtures on interactive force between cement particles and fluidity of cement paste / H. Uchikawa, Sh. Hanahara // ACI SP 173. — 1997. — P. 23–34.
12. Вок, А. И. Современные представления о механизме пластификации цементных систем. II Всероссийская конф. по бетону и железобет. // Бетон и железобетон — пути развития. Технология бетона. — 2005. — Т. 3. — С. 740–753.
13. Mosquet, M. Domieski nowej generacji / M. Mosquet, C. Canevet, L. Guise // Polski cement: spec, numer "Domeszki do betonu", 2003. — P. 21–23.
14. Zhor, J. Effect of chemical characteristics of Alcell® ligninebased methylsulphonates on their performance as water-reducing admixtures / J. Zhor, T. Bremner, J. Lora // ACI SP 148. — 1994. — P. 333–351.
15. Юхневский, П. И. Квантовохимические расчеты свойств молекул пластифицирующих добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации; в кн. "Проблемы современного бетона и железобетона": сб. тр. II Междунар. симпоз. Ч. 2. Технология бетона / П. И. Юхневский, В. М. Зеленковский. — Минск: Минсктиппроект, 2009. — С. 439–447.
16. Hehere, W. J. // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51. — P. 2657–2664.
17. Schmidt, M. W. // J. Comput. Chem. — 1993. — Vol. 14, № 7. — P. 1347–1363.
18. Тейлор, Х. Химия цемента. Пер. с англ. / Х. Тейлор. — М.: Мир, 1996. — 560 с.
19. Ахвердов, И. Н. Теоретические основы бетоноведения. Учебное пособие / И. Н. Ахвердов. — Минск: Вышэйшая школа, 1991. — 188 с.
20. Сычев, М. М. Твердение вяжущих веществ / М. М. Сычев. — Л.: Стройиздат, 1974. — 80 с.
21. Волков, В. А. Коллоидная химия (поверхностные явления и дисперсные системы) / В. А. Волков. — М.: МГУ им. А. Н. Косыгина, 2001. — 640 с.

Статья поступила в редакцию 01.02.2010.