

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

**Владимир Михайлович  
ЗЕЛЕНКОВСКИЙ,**  
кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Института физико-органической химии  
НАН Беларуси

**Владимир Сергеевич СОДАТОВ,**  
академик НАН Беларуси,  
доктор химических наук, профессор  
Института физико-органической химии  
НАН Беларуси

## ОБ ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ РОЛИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ВИДА СВЯЗЕЙ В СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ-ПЛАСТИФИКАТОРА

ON IMPORTANCE OF FUNCTIONAL GROUPS AND TYPE  
OF BOND IN THE MOLECULAR STRUCTURE  
OF THE CHEMICAL ADDITIVE-PLASTICIZER

Проведены квантово-химические расчеты с помощью программы MOPAC-2009 структурных, энергетических и электронных характеристик молекул химических добавок-пластификаторов с различными функциональными группами и энергии образования комплексов с гидратированным трехкальциевым силикатом.

Quantum chemical calculations of the structural, energetic and electronic characteristics of the molecules of chemical additives-plasticizers with various functional groups and energy of formation of complexes with hydrated tricalcium silicate were performed using the MOPAC-2009 program.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема выявления взаимосвязи между строением (структурой) органического соединения и проявляемыми им свойствами, например, между электронным строением и пластифицирующей способностью, строением и сорбцией к минералам цементного клинкера, степенью замедления твердения и т. д. является актуальной задачей практической органической химии добавок-пластификаторов для цементного бетона, так как ее решение для отдельных классов или групп соединений повышает эффективность эксперимента по созданию новых пластификаторов с заданными свойствами.

Как показано в работах [1–4], эффективность влияния органических соединений на свойства цементных композиций определяется природой активных групп. Пластифицирующий эффект при введении в минеральные вяжущие органических соединений нужно ожидать при сочетании следующих факторов: наличия большого углеводородного радикала и функциональных групп, способных реагировать с минералами вяжущего или продуктами его гидратации. Функциональные группы в свою очередь могут обладать электронодонорными (анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами: HO<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, R<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и др.) или электроноакцепторными свойствами (катионы: H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, R<sup>-</sup>, R-C=O). Соответственно заместители первой группы способны отдавать электронную пару для образования новой связи, а второй группы — используют чужую пару электронов и создают донорно-акцепторные комплексы с минералами цемента и продуктами его гидратации. При этом однозарядные ионогенные группы оказывают меньшее влияние на пластификацию и твердение по сравнению с многозарядными группами.

Влияние функциональной группы на твердение цементного геля усиливается, если в пара-положении к одной группе находится другая полярная группа, а также с увеличением гибкости основной цепи молекулы добавки-пластификатора. Наличие двойных связей, бензольного или нафталинового кольца повышает жест-

кость структуры молекулы и уменьшает ее отрицательное влияние на структурообразование цементного геля.

Поэтому изменением вида и количества функциональных групп в молекуле добавки (при смешивании нескольких компонентов или специальной обработкой) изменяют энергию взаимодействия добавок с гидратированными частицами цемента и, соответственно, особенно влияя на ее на свойства цементных композиций. Такой подход успешно реализован при химической модификации лигносульфонатов [5], что позволило приблизить их по эксплуатационным характеристикам к суперпластификатору С-3, а также при разработке гиперпластификаторов [6], основой которых явились сополимеры производных акриловых кислот с различными функциональными группами в своем составе.

В статье показано определение структурных и энергетических характеристик добавок-пластификаторов в зависимости от вида функциональной группы, а также приведены расчеты энергии образования комплекса с гидросиликатом кальция.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

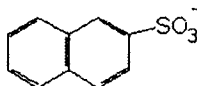
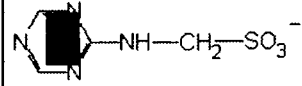
Авторами статьи проведены квантово-химические расчеты структурных, энергетических и электронных характеристик молекул химических добавок-пластификаторов с различными функциональными группами и энергии образования комплексов с гидратированным трехкальциевым силикатом. Расчеты выполнены с помощью программы MOPAC-2009 с использованием полупирического Гамильтониана PM6 [7, 8]. Энергию образования комплекса определяли по разности между теплотой образования комплекса АВ и теплотой образования простых веществ А и В по формулам:

$$A + B = AB + Q, \quad (1)$$

$$\Delta H_f = H_{fAB} - (H_{fA} + H_{fB}). \quad (2)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Добавки содержат ионогенные и неионогенные группы. Поскольку полупирические приближения не в полной

Таблица 1. Расчетные параметры функциональных групп химических добавок

№ п/п	Структурная формула функциональной группы	Продукт, обуславливающий пластификацию	Добавка для бетона	Ионизационный потенциал молекулы добавки над чертой, комплекса — под чертой, eВ	Энергия образования комплекса с $C_3S$ , кДж/моль
1	H—OH	Вода	—	11,9/3,6	54,52
2	R—OH	Спиртовые группы	ЛСТ, УПБ	10,5/3,5	54,18
3	Ph—OH	Фенольные	То же	9,1/3,6	50,19
4	Ph—O <sup>-</sup>	Фенолят-анионы	Сульфонаты фенолоформальдегидной смолы	7,3/3,8	460,95
5	R—CH <sub>2</sub> —SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Алкилсульфонаты	ЛСТ	9,9/3,1	416,20
6	R—Ar—SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Алкиларилсульфонаты	М-1	9,5/3,0	407,16
7	Ar—NH <sub>2</sub>	Ароматические аминогруппы	УПБ	8,2/3,6	38,46
8		Алкилнафталинсульфонаты	С-3, С-4, СМФ	8,9/3,1	414,86
9	R—CH=NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Щелочные соли нитроновой кислоты	ПО-1	7,9/2,9	474,73
10	R—CH <sub>2</sub> —ONO	Нитроэфиры	ПО-1	10,0/4,0	250,9
11	R—COO <sup>-</sup>	Карбоксилаты щелочных металлов	ПАЩ, КОЩ	9,6/3,8	527,85
12	R—Ph—COO <sup>-</sup>	Арилкарбоксилаты	Карбоксилаты фенолоформальдегидной смолы, ВРП-1	8,9/3,3	462,72
13	R—CH <sub>2</sub> Cl	Алкилхлориды	—	10,6/3,8	71,52
14		Алкилмеламинсульфонаты	10-03, 30-03	9,7/3,3	346,87
15	CH <sub>2</sub> OH—C(=NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )—CH <sub>2</sub> Cl	Нитронат эпихлоргидрина	—	8,3/3,8	579,57

мере описывают структуру гидратов ионов металлов, в модельной системе катионы ( $Na^+$ ) непосредственно взаимодействуют с тоберморитом (с обратной стороны слоя). Энергия взаимодействия катиона с тоберморитом является постоянной для всех рассматриваемых вариантов взаимодействия добавок. В свою очередь величина энергии образования комплекса несколько завышена на разницу между энергиями взаимодействия гидратированного и негидратированного катиона с тоберморитом. Энергетический эффект отражает взаимодействие единичной молекулы добавки с поверхностью кристаллогидратов  $C_3S$  и характеризует прочность образуемого комплекса. Итоговая величина энергии взаимодействия зависит от степени заполнения адсорбционного слоя, степени дефектности поверхности кристалла и других факторов.

Энергия химической связи равна работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить молекулу на две части (атомы, группы атомов) и удалить их друг от друга на бесконечное расстояние. В зависимости от частиц, образующих химическую связь, характера взаимодействия между ними (вида связи), кратности связи (одинарные, двойные и тройные связи) энергия связи составляет: для ковалентной связи — от 100 до 1000 кДж/моль, для ионной связи — от 100 до 20 000 кДж/моль, для водородных связей — 10–50 кДж/моль, для Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий — 0,1–1,0 кДж/моль [9]. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль, слабой — если ее энергия менее 100 кДж/моль. Если

при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считается, что химическая связь не образуется, а имеет место межмолекулярное взаимодействие. Таким образом, энергия химической связи — важная характеристика, определяющая реакционную способность вещества. Применительно к взаимодействию химических добавок с гидратами минералов цемента она характеризует устойчивость образующихся комплексов, конкурентоспособность химических добавок к взаимодействию по сравнению с молекулами воды.

Как видно из таблицы 1, энергии взаимодействия функциональных групп химических добавок с гидратированным  $C_3S$  значительно различаются: от 38 до 527 кДж/моль. Наименьшей энергией связи обладают аминогруппы — 38,46 кДж/моль, что гораздо меньше, чем у молекул воды — 54,52 кДж/моль. Сравнимой энергией связи с молекулами воды обладают фенольные (50,19 кДж/моль) и спиртовые OH-группы — 54,18 кДж/моль. Расчеты показывают, а опыты подтверждают, что добавки, содержащие такие группы (например, упаренная последрожевая барда), обладают слабым пластифицирующим действием на цементный гель. Наибольшую энергию связи имеют карбоксильные группы — 527,85 кДж/моль, немного меньшую — нитрогруппы — 474,73 кДж/моль и сульфогруппы — 416,20 кДж/моль. С увеличением энергии связи молекулы добавки-пластификатора более конкурентоспособны по сравнению с водой, адсорбируются на гидролизованной поверхности цементных частиц и часть воды выталкивают с ее поверхности, что способствует пластификации.

Таблица 2. Критерии оценки добавок-пластификаторов

Группа эффективности		Критерии оценки		
По СТБ 1112 [12]	По ГОСТ 24211-2008	Энергия образования комплекса $\Delta H_f$ , кДж/моль	Дипольный момент молекулы $D$	Концентрационная активность $K_a$
I	I	Более 400	Более 4,0	Не более 15
II	II	200–350	2,5–4,0	15–30
III–IV		Менее 100	Менее 2,2	Более 30

Следует отметить, 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 конформационная структура молекулы добавки определяют характер образования адсорбционных слоев и, соответственно, степень замедления гидратации цементного вяжущего. Молекулы нитроната эпихлоргидрина обладают большой энергией комплексообразования (579,57 кДж/моль, содержат три функциональные группы) и, как следствие, при введении в сравнимых количествах существенно замедляют твердение цементного геля.

Таким образом, способ изменения вида и количества функциональных групп добавки, конформации молекулы, длины привитых цепей позволяет управлять пластифицирующей способностью добавки, изменять стойкость получаемых комплексов и успешно применяется в процессе модификации существующих известных добавок [5] и при разработке новых [1, 6, 10].

Как было показано ранее [3], в зависимости от вида и количества функциональных групп в молекуле добавки, ее молекулярной массы, 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). Степень влияния добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органоминеральной адсорбционной пленки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционной пленке (определяется конформационной структурой молекулы), видом и положением функциональных групп и различиями в энергии связи их с гидратированными частицами цемента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика, 2-е изд. / В. Г. Батраков. — М.: Стройиздат, 1998. — 768 с.
- Рахимбаев, Ш. М. Исследование закономерностей влияния состава вяжущих и добавок на основные свойства тампонажных материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Ш. М. Рахимбаев. — Ташкент, 1974. — 44 с.
- Юхневский, П. И. О механизме пластификации цементных композиций / П. И. Юхневский // Строительная наука и техника. — 2010. — № 1–2. — С. 64–69.
- Калашников, В. И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / В. И. Калашников. — Воронеж, 1996. — 89 с.
- Юсупов, Р. К. Исследование путей повышения эффективности химических добавок на основе лигносульфонатов / Р. К. Юсупов, В. Г. Карпис, В. Л. Гольдштейн: Новые разработки в области усовершенствования производства железобетонных, бетонных и других строительных конструкций на предприятиях Главмоспромстройматериалов. — М., 1985. — С. 48–56.
- Фаликман, В. Р. Новое поколение суперпластификаторов / В. Р. Фаликман, А. Я. Вайнер, Н. Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. — 2000. — № 5. — С. 5–7.
- Stewart, J. J. P. Moras: a semiempirical molecular orbital program / J. J. P. Stewart // J. Comput. — Aided Mol. Des. — 1990. — V. 4, № 1. — P. 1–105.
- Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements / J. J. P. Stewart // J. Mol. Mod. — V. 13. — P. 1173–1213.
- Артеменко, А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко. — М.: Высшая школа, 2002. — 559 с.
- 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: матер. конф. "Полимеры и цементы в строительстве", т. 2. — Тюмень, 1990. — С. 216–220.
- Юхневский, П. И. О корреляционной связи водоредуцирующей эффективности с величиной дипольного момента химической добавки-пластификатора / П. И. Юхневский, В. М. Зеленковский, В. С. Солдатов // Технология бетонов. — 2010. — № 9–10. — С. 28, 29.
- Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. — Введ. 01.01.1999.

Статья поступила в редакцию 08.04.2011.

С учетом ранее проведенных исследований по величине дипольного момента добавок-пластификаторов и его взаимосвязи с величиной водоредуцирующей способности [11], предлагается система (таблица 2) критериальной оценки эффективности добавок-пластификаторов по следующим показателям:

- энергия образования комплексов  $\Delta H_f$ , кДж/моль;
- дипольный момент молекулы  $D$ ;
- концентрационная активность добавки  $K_a$ , определяемая по формуле

$$K_a = \frac{\Delta P_{\min}}{D_{\min}} - \frac{\Delta P_{\max}}{D_{\max}}, \quad (3)$$

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

Концентрационная активность добавки  $K_a$  характеризуется тангенсом угла наклона кривой изменения подвижности смеси с увеличением количества добавки.

Как видно из таблицы 2, добавки III–IV групп, или слабopластифицирующие, обладают энергией образования комплексов и дипольным моментом, сравнимыми с молекулами воды, и характеризуются наибольшим значением концентрационной активности  $K_a$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка пластифицирующих добавок не самоцель, а возможность решения конкретных задач технологии бетонов: повышение подвижности смесей, морозо- и коррозионной стойкости; получение самоуплотняющихся, высокопрочных и быстротвердеющих бетонов и т. д. Поэтому установление взаимосвязи между структурой добавок и их свойствами позволяет вести целенаправленный поиск новых добавок, расширять их номенклатуру применительно к задачам технологии бетонов.