

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ З МОДИФІКАТОРАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ

© Позняк О.Р., Мазурак О.Т., Марущак У.Д., 2008

Наведено результати досліджень впливу концентрації полікарбоксилатів на зміну поверхневого натягу їх водних розчинів, проведено вимірювання величини ζ -потенціалу у цементних розчинах без додатка, з додатком суперпластифікатора та комплексного модифікатора. Показано будову подвійного електричного шару для портландцементної системи з комплексним модифікатором.

In the articles the results of researches of influence of polycarbokxilates concentration on the changing of superficial of their water solutions were resulted, as well as measurements of size of ζ -potential of cement solutions without admixtures and with superplasticator and complex modifiers were conducted. The structure of double electric layer of Portland cement system with complex modifier was shown.

Постановка проблеми. Зростання обсягів монолітного будівництва в Україні вимагає створення ефективних портландцементних систем, які забезпечують істотне підвищення рухливості бетонних сумішей за тривалого часу транспортування та можливість їх вкладання сучасними методами, що значно підвищує продуктивність праці, скорочує терміни та покращує якість будівництва. Під час використання таких литих бетонних сумішей важливого значення набуває проблема збереження консистенції бетонної суміші в часі, підвищення ефективності способів її вкладання за збереження високих показників ранньої та марочної міцності, щільності та довговічності затверділого бетону, що забезпечується якістю цементу та введенням хімічних додатків-пластифікаторів. За останнє десятиріччя зросла ефективність індивідуальних і комплексних хімічних додатків, насамперед за рахунок розроблення нових гіперпластифікаторів – розріджувачів, що уможливають знизити водопотребу більше ніж на 25–30 %.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В умовах монолітного будівництва з метою покращання ефективності будівельних робіт ставляться підвищені вимоги до технологічних характеристик бетонної суміші, зокрема, високої рухливості із збереженням її на нормованому рівні протягом певного періоду часу та відсутності седиментаційних процесів, які викликають водо- та розчиновідділення. Значний вплив на ці характеристики бетонної суміші мають властивості цементної суспензії, що знаходиться між зернами заповнювачів [1].

Нестабільність цементних суспензій в часі зумовлюється наявністю в портландцементі поряд з великими частинками колоїдних, енергетичний стан яких визначається надлишком поверхневої енергії. Зниження надлишкової енергії системи може відбуватись двома шляхами: за рахунок зменшення міжфазної поверхні або поверхневого натягу [2, 3].

Тому ефективним методом зниження поверхневої енергії є модифікування цементних систем поверхнево-активними речовинами, за якого реалізується другий спосіб зменшення поверхневої енергії системи – зниження її поверхневого натягу за рахунок адсорбції молекул ПАР та їх визначеного орієнтування. У цьому плані значний практичний інтерес являє собою використання модифікаторів нового покоління на основі полікарбоксилатів [4].

Експериментальні дослідження. Мета роботи – дослідити фізико-хімічні особливості механізму пластифікування, гідратації та тверднення модифікованих портландцементів, сумісності системи "комплексний модифікатор – портландцемент" для одержання портландцементних розчинів з високою тривалою рухливістю та необхідною міцністю.

Для проведення експериментів використано портландцемент ПЦ II/A-Ш-400 ВАТ "Івано-Франківськцемент". Для підвищення ефективності та забезпечення заданих властивостей цементних систем як модифікаторів використано різні класи пластифікуючих додатків: лігносульфонати технічні (ЛСТ), суперпластифікатори нафталінформальдегідного типу (С-3) та суперпластифікатори на основі полікарбоксилатних естерів (ПК), а також високорозчинні електроліти – натрію тіосульфат та роданід, що становлять основу багатотонних відходів коксохімічної промисловості.

Суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів – це суміш синтетичних, розчинних у воді поверхнево-активних розгалужених прищеплених кополімерів та полімерів. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії, у складі ПК присутні активні групи: $-\text{SO}_3^-$; $-\text{OH}$; $-\text{COO}^-$; $-\text{CO}$. Макромолекули полікарбоксилатів мають дифільну будову – гідрофільні полярні групи та гідрофобний вуглеводневий радикал, які розміщуються в цементно-водній системі з мінімальними енергетичними затратами. Середня молярна маса суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу становить від декількох тисяч до 10^5 г/моль та більше та охоплює маси як мономерів, так і полімерних молекул. У роботі для досліджень використано полікарбоксилатні естери з середньою молекулярною масою близько 7000 г/моль.

Однією з найважливіших характеристик ПАР є їх поверхнева активність, що визначає адсорбційну здатність ПАР і характеризує силу, що утримує речовину на поверхні, віднесену до величини гіббсівської адсорбції [2, 3]:

$$g = -(\partial\sigma/\partial c) = RT(\Gamma/C).$$

З метою визначення поверхневої активності полікарбоксилатних естерів вивчався вплив концентрації ПАР на зміну поверхневого натягу їх водних розчинів $\sigma=f(c)$ (рис. 1).

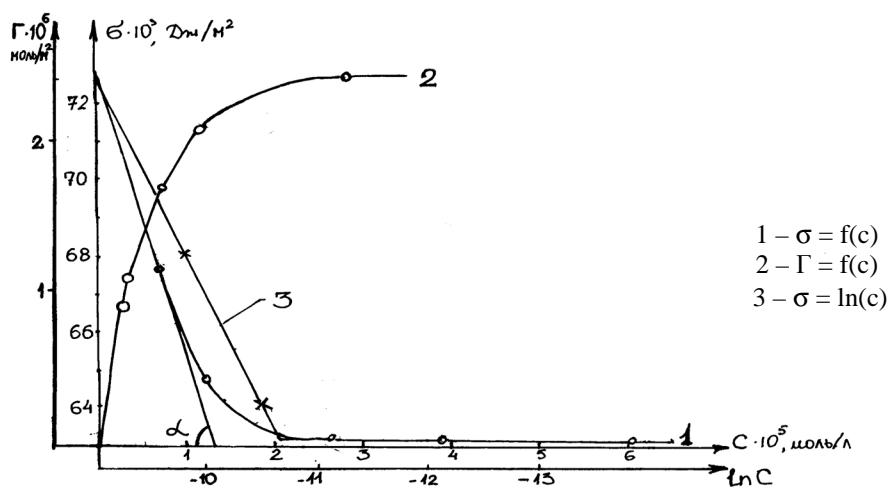


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу (1, 3) та гіббсівської адсорбції (2) від концентрації водного розчину полікарбоксилатів

Введення полікарбоксилатів забезпечує зниження поверхневого натягу води з 72,6 до 63,1 мДж/м². Поверхнева активність визначається як тангенс кута нахилу дотичної, проведеної до кривої $\sigma=f(c)$ в точці її перетину з віссю ординат [3]. Так, поверхнева активність полікарбоксилатів становить:

$$g = -\text{tg}\alpha = 5,9 \cdot 10^{-3} / 0,65 \cdot 10^{-2} = 0,9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} = 0,9 \cdot 10^9 \text{ Гіббсів.}$$

Аналіз поверхневого натягу ПАР на основі полікарбоксилатів свідчить про те, що вони характеризуються значною поверхневою активністю порівняно з традиційними ПАР ($\gamma=10^7$ Гіббсів), за меншої концентрації.

Разом з тим, з [3, 5] відомо, що неорганічні електроліти є інактивними речовинами. Так, поверхневий натяг водних розчинів тіосульфату та роданіду натрію зростає порівняно з чистим розчинником. Як бачимо з рис. 2, використання комплексного модифікатора на основі полікарбоксилатів і електролітів меншою мірою знижує поверхневий натяг рідкої фази порівняно з чистим ПК. Так, поверхневий натяг водного розчину комплексного модифікатора становить 68,8 мДж/м², у той час, як для водного розчину полікарбоксилатів – 63,1 мДж/м².

Частинки полікарбоксилатів, адсорбуючись на активних центрах цементних зерен, утворюють конденсаційну плівку молекул ПАР на їх поверхні. Розрахувавши ізотерму гіббсівської адсорбції ($\Gamma = f(c)$) та побудувавши залежність $\sigma = f(\ln c)$, визначено максимальну адсорбцію $A_{\infty} = \Gamma_{\infty} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/м², що відповідає утворенню суцільного поверхневого шару, в якому молекули щільно прилягають одна до одної і який досягається за концентрації ПАР: $c = e^{-10,6} = 2,57 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Подальше підвищення концентрації ПАР призводить до утворення міцел, які на відміну від асиметричних структур ПАР, характеризуються сфероїдальною будовою і не мають поверхневої активності. Тому за зростання концентрації після критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) поверхневий натяг не змінюється.

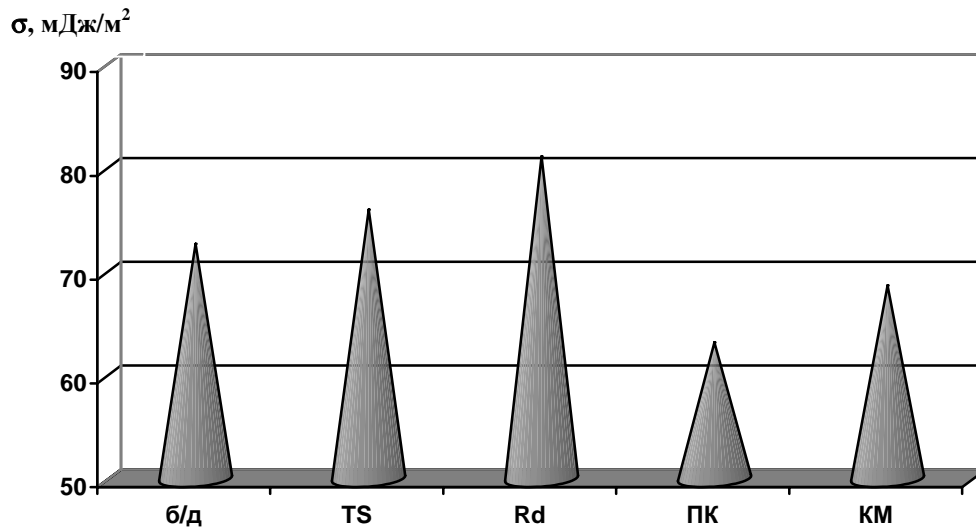


Рис. 2. Вплив додатків-модифікаторів на поверхневий натяг води

Значення максимальної адсорбції дає змогу визначити площу, яку займає одна молекула полікарбоксилатного естеру на поверхні в насиченому адсорбційному шарі [3, 5]:

$$S_0 = 1/A_{\infty} N_A = 1/(2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) = 0,69 \text{ (нм}^2\text{)}.$$

Згідно з [5] площа молекули води, яку вона займає в поверхневому шарі, становить $(20\text{--}22) \cdot 10^{-20}$ м², що у 3,5 раза менше ніж площа молекули полікарбоксилату. Отже, внаслідок адсорбції молекул ПК на поверхні цементних зерен відбувається їх дефлокуляція, внаслідок чого вивільняється іммобілізована у флокулах вода, що призводить до збільшення об'єму дисперсного середовища, зниження в'язкості і збільшення пластифікуючого ефекту.

Процеси взаємодії між частками дисперсної фази описуються кількісною теорією коагуляції та стійкості дисперсних систем ДЛФО з врахуванням молекулярних сил притягання Ван-дер-Ваальса і електростатичного відштовхування подвійних електричних шарів під час їх перекриття. Агрегативна стійкість залежить від величини потенціального бар'єру відштовхування, що виникає

внаслідок сумування сил притягання та відштовхування. Запобігання агрегації цементних частинок можливе внаслідок реалізації чинників стійкості дисперсних систем [3, 5]: кінетичного; адсорбційно-сольватного; електростатичного; структурно-механічного; ентропійного.

Кінетичний фактор реалізується за малої концентрації дисперсної фази, що є непридатним у цьому випадку. Дія адсорбційно-сольватного фактора виявляється за відсутності подвійного електричного шару на поверхні твердої фази внаслідок її сольватації. Електростатичний фактор стабілізації дисперсних систем зумовлений адсорбцією іонів ПАР на поверхні твердої фази, що призводить до утворення подвійного електричного шару (ПЕШ), який складається з потенціал-визначальних іонів (адсорбційна частина ПЕШ) та решти протиіонів (дифузійна частина ПЕШ). Дисперсна фаза і дисперсне середовище набувають заряди протилежних знаків, а на межі розриву виникає потенціал, який називають ζ -потенціалом. Внаслідок цього відбувається зменшення поверхневого натягу та відштовхування частинок за рахунок однойменних зарядів, що концентруються з боку кожної фази під час їх перекриття і цементна система стабілізується силами електростатичного відштовхування.

ζ -потенціал є важливою характеристикою дисперсних систем, що визначає їх стійкість. У зв'язку з цим для характеристики і оцінки ефективності суперпластифікатора, механізму його дії проведено вимірювання величини ζ -потенціалу у цементних розчинах без додатка, з додатками полікарбоксилатів (1,0 мас. % і 2,5 мас. %) та комплексним модифікатором (1,0 мас. % полікарбоксилатів + 0,5 мас. % NaCNS + 0,5 мас. % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) електрофоретичним методом рухомої границі.

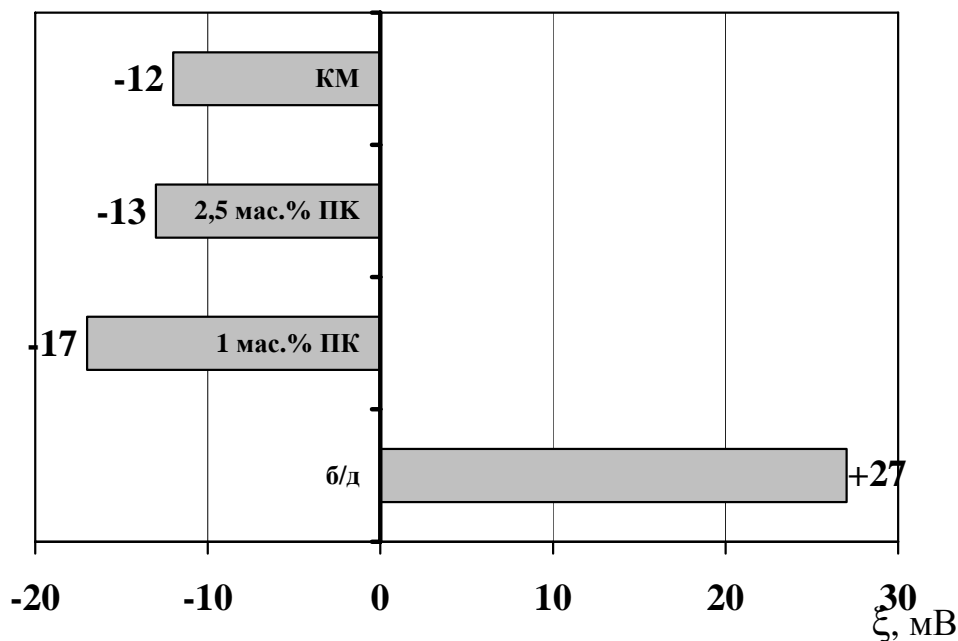


Рис. 3. Вплив полікарбоксилатів та комплексного модифікатора на зміну ζ -потенціалу

Як бачимо з рис. 3, ζ -потенціал системи без додатків становить +27 мВ. ПЕШ цієї системи утворений потенціалвизначальними іонами Ca^{2+} , заряд яких нейтралізується частиною протиіонів OH^- , що утримуються електростатичними та адсорбційними силами на дуже близькій відстані і утворюють адсорбційний шар (рис. 4, а). Решта протиіонів внаслідок теплового руху утворюють дифузійний шар. Згідно з [3] товщина адсорбційного шару (δ) не перевищує суми діаметрів іонів, які його утворюють. Тоді товщина одиничного адсорбційного шару для портландцементної системи без добавок:

$$\delta = d_{\text{Ca}^{2+}} + d_{\text{OH}^-} = 0,2 \cdot 10^{-9} + 0,3 \cdot 10^{-9} = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ (м)}.$$

Товщина дифузійного шару (λ) для портландцементної системи без добавок становить $10 \cdot 10^{-9}$ м [1, 3].

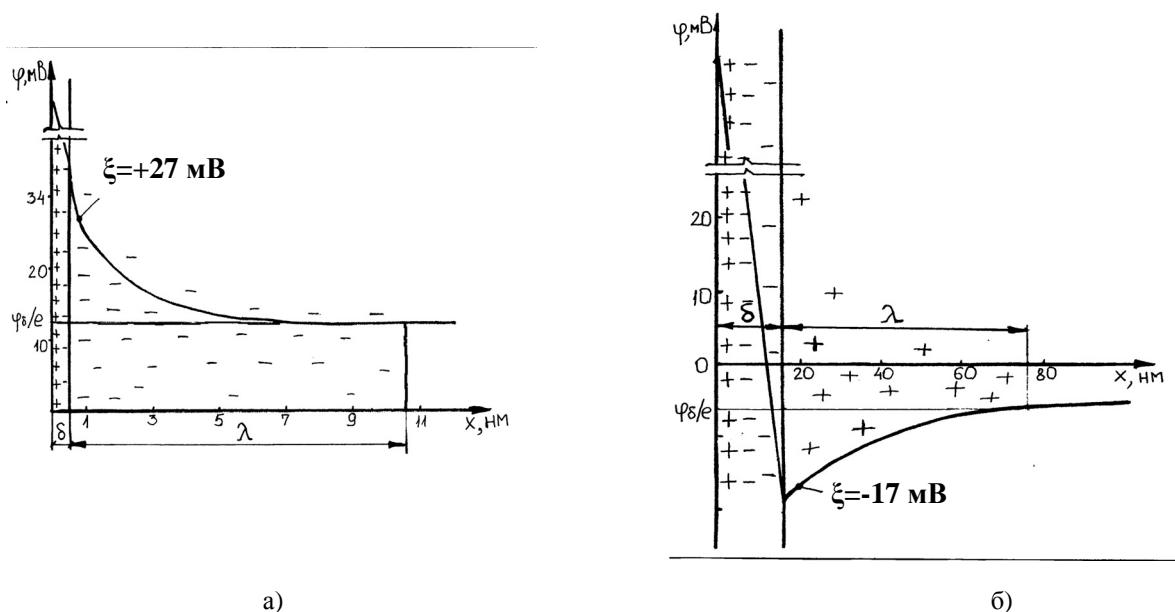


Рис. 4. Будова подвійного електричного шару для портландцементної системи без додатків (а) та з додатком полікарбоксилатів (б)

Під час введення модифікаторів на основі полікарбоксилатів ζ -потенціал систем змінює свій знак на від'ємний. Як встановлено раніше, іони полікарбоксилатів характеризуються високою адсорбційною здатністю і не тільки компенсують поверхневий потенціал, але й створюють надлишковий заряд із знаком заряду протіонів, спричиняючи перебудову ПЕШ (рис. 4, б). У цьому випадку адсорбційний шар утворений катіонами Ca^{2+} та аніонами ПК і його товщина становить: $\delta = d_{\text{Ca}^{2+}} + d_{\text{ПК}}$. Отже, використання хімічних модифікаторів є одним із найбільш раціональних шляхів модифікування цементного каменю. Вдало підібрані вид та кількість модифікатора, з врахуванням особливостей його дії, дають змогу направлено впливати на фазовий склад та мікроструктуру цементного каменю.

Висновок. Дія полікарбоксилатів та комплексного модифікатора на їх основі у цементних композиціях багатofакторна, причому її вплив на складові цементу та процеси структуроутворення відбувається як одночасно, так і послідовно. Внаслідок поєднання електростатичного та стеричного ефектів відбувається стабілізація портландцементної системи з виділенням іммобілізованої води. Цим забезпечується зростання рухливості розчину з пролонгуванням її збережаності в часі. Катіони натрію електролітів прискорюють гідроліз алітової фази, а аніони забезпечують стабілізацію структурно-активних гексагональних AF_m -фаз, що сприяє зростанню кінетики міцності портландцементної системи.

1. Баженов Ю.М. *Технология бетона*. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с. 2. Плуґін А.М., Трикоз Л.В., Плуґін А.А. *Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій: Навч. посібник*. – Харків: ХарДАЗТ, 1999. – Ч.1. – 111 с. 3. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. – М.: Химия, 1989. – 464 с. 4. Kucharska L. *Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej // Cement, wapno, beton*. – 2000. – № 2. – S. 46–61. 5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия*. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.