

DOI: 10.12737/article_5a27cb7d561e57.84611157

Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,
Толыпина Н.М., д-р техн. наук, проф.,
Хахалева Е.Н., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И ИХ ПОРИСТОСТИ НА РАЗЖИЖАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ДОБАВОК ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Tolypina.n@yandex.ru

Известно, что современные анионные ПАВ адсорбируются на положительно заряженных активных центрах гидратных соединений, что сопровождается разрушением флоккул с высвобождением иммобилированной воды и увеличением подвижности цементного теста. В бетонах в качестве наполнителя, мелкого и крупного заполнителей используются кварцевый песок, гранит, кварцитопесчаник и др. материалы, которые имеют преимущественно отрицательно заряженные активные центры. В связи с этим как мелкий, так и крупный заполнитель являются инертным компонентом бетонной смеси с точки зрения разжижения, так как анионные ПАВ на нем не адсорбируются. Для усиления разжижения бетонной смеси с помощью ПАВ целесообразно использовать заполнитель, в котором преобладают положительно заряженные активные центры, либо при использовании кислых пород в качестве заполнителя вместо анионных ПАВ использовать нейтральные или катионные добавки. Данная концепция подтверждена экспериментальными данными.

Использование принципа выбора добавки-разжижителя в зависимости от знака заряда активных центров на поверхности заполнителя позволит существенно повысить эффективность разжижающих добавок в технологии бетона за счет вовлечения в процесс разжижения не только вяжущего, но и заполнителя.

Ключевые слова: адсорбция, анионные ПАВ, катионные ПАВ, разжижение, заполнитель, бетоны.

Введение. Теоретической основой совершенствования существующих и разработки новых строительных материалов и изделий, а также технологии их производства являются такие разделы науки, как физическая химия твердого тела, в частности, химия силикатов, химия поверхностных явлений, коллоидная и органическая химия [1–4]. Наиболее эффективным методом разработки новых строительных материалов и химических добавок является использование достижений указанных наук. Ниже излагается попытка теоретического обоснования поиска новых добавок, их сочетаний с заполнителями и наполнителями того или иного состава и более рациональное их использование при производстве строительных материалов и изделий.

Основная часть. В последние 100 лет для регулирования водопотребности вяжущих систем широко используются органические поверхностно-активные вещества преимущественно анионного типа, т.е. органические соединения, функциональные группы которых представляют собой носитель кислотных свойств, который отщепляет в щелочной среде вяжущей суспензии протон и приобретает отрицательный заряд [5, 6]. Функциональными группами большин-

ства этих добавок являются сульфогруппа, карбоксилат, гидроксильная группа, связанная с ароматическим радикалом и т.п. Обобщенно большинство их можно изобразить в виде формул: $R_1-SO_3^-$, R_2-COO^- , AR_3-O^- . Из общих положений химии поверхностно-активных веществ следует, что эти добавки адсорбируются преимущественно на активных центрах частиц гидратирующего вяжущего, несущих положительный заряд, т.е. гидроалюминатах кальция [6–10].

При этом известно, что последний ввиду быстрой кристаллизации пластинчатых гексагональных частиц обладает меньшей удельной поверхностью по сравнению с гидроалюминатами кальция, поэтому играют подчиненную роль в адсорбционных процессах [11–12].

Адсорбция анионных ПАВ на положительно заряженных активных центрах гидратных соединений сопровождается разрушением флоккул или кластеров гидратных частиц, которые образуются в результате электростатического притяжения положительно заряженных гидроалюминатов к отрицательно заряженным гидросиликатам кальция. Это вызывает освобождение иммобилированной воды, заключенной внутри кластеров, которая приобретает свойства свободной

жидкости и повышает подвижность цементного теста [7].

В технологии бетонов чаще всего в качестве мелкого заполнителя и наполнителя используется кварцевый песок, а крупного – гранит, кварцитопесчаник, доменные и сталеплавильные шлаки и тому подобные материалы, в которых преобладают отрицательно заряженные активные центры [13]. В связи с этим как мелкий, так и крупный заполнитель принимает слабое участие в процессе разжижения бетонной смеси с помощью ПАВ. Таким образом, заполнитель является инертным компонентом бетонной смеси с точки зрения разжижения. Из изложенных соображений следует вывод, что для усиления разжижения бетонной смеси с помощью ПАВ, особенно, при малом расходе цемента (100–200 кг/м³) целесообразно либо использовать заполнитель, в котором преобладает положительно

заряженные активные центры, либо при использовании кислых пород в качестве заполнителя вместо анионных ПАВ использовать нейтральные или катионные добавки.

Такой подход, как следует из общих теоретических соображений должен привести к усилению действия разжижающих ПАВ. Предсказать из общих соображений масштаб этого явления трудно, это можно выяснить лишь путем прямых экспериментальных исследований [13, 14].

Поскольку, количественной характеристикой интенсивности проявления электроповерхностных свойств является электрокинетический потенциал твердых частиц, то можно предположить, что должна наблюдаться корреляция между последними и разжижающей способностью химических добавок (рис. 1) [13].

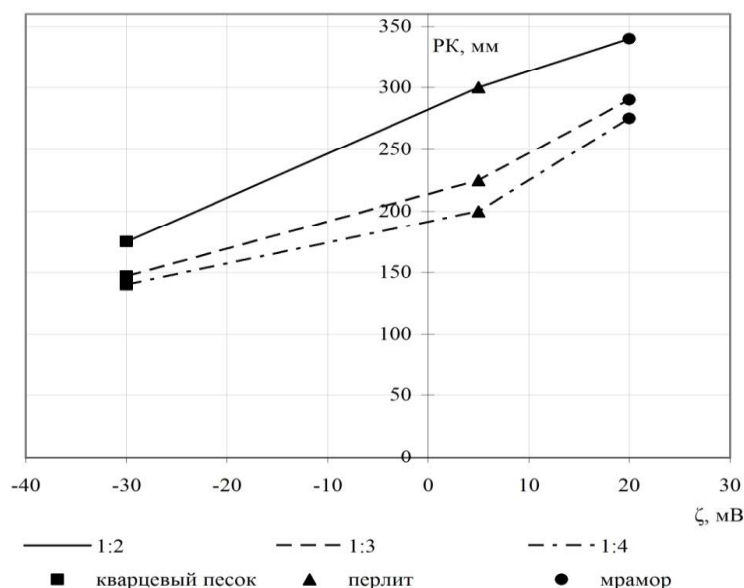


Рис. 1. Влияние дзета-потенциала поверхности заполнителей на разжижающую способность суперпластификатора С-3

Из изложенных соображений следует еще один важный прогноз. Он заключается в том, что в природе крайне редко встречаются кварцевые пески с очень чистой поверхностью, на которых не адсорбированы в процессе литогенеза какие-либо соединения, обладающие электроповерхностными свойствами. Такие пески отличаются высокой белизной и обычно используются в стекольной промышленности либо для изготовления белых и цветных бетонов.

Используемые в качестве мелкого заполнителя в технологии рядовых бетонов кварцевые пески, как правило, имеют окраску от желтой до бурой, либо серой, так как их поверхность загрязнена прилипшими к ней частицами оксидов Fe, Al, Mn и других металлов. При этом пленки ука-

занных соединений достаточно прочно удерживаются на поверхности частиц кварцевого песка, так как зачастую имеют противоположный с последними знак заряда – положительный. Частицы, которые имеют одноименный заряд с поверхностью кварцевого песка, на них прочно не закрепляются. Совершенно очевидно, что указанные пленки оксидов, имеющих, как правило, положительный электроповерхностный заряд, могут играть существенную роль в процессах адсорбции ПАВ на заполнителе и влиять на эффективность разжижения мелкозернистых бетонов анионоактивными разжижителями [14]. При этом катионные добавки, по-видимому, слабо реагируют с ними. Отсюда следует практический вывод: чем больше на поверхности мелкого запол-

нителя содержится пленок, обладающих положительными электроповерхностными свойствами, тем эффективнее бетонные смеси будут разжижаться анионными добавками типа С-3, Мельфлюкс и др. При этом разжижающая способность катионных добавок будет слабой. Отмывка положительно заряженных пленок слабым

раствором соляной кислоты, очевидно, должна ослаблять разжижение анионоактивных добавок и усиливать – катионоактивных. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 подтверждают такой прогноз.

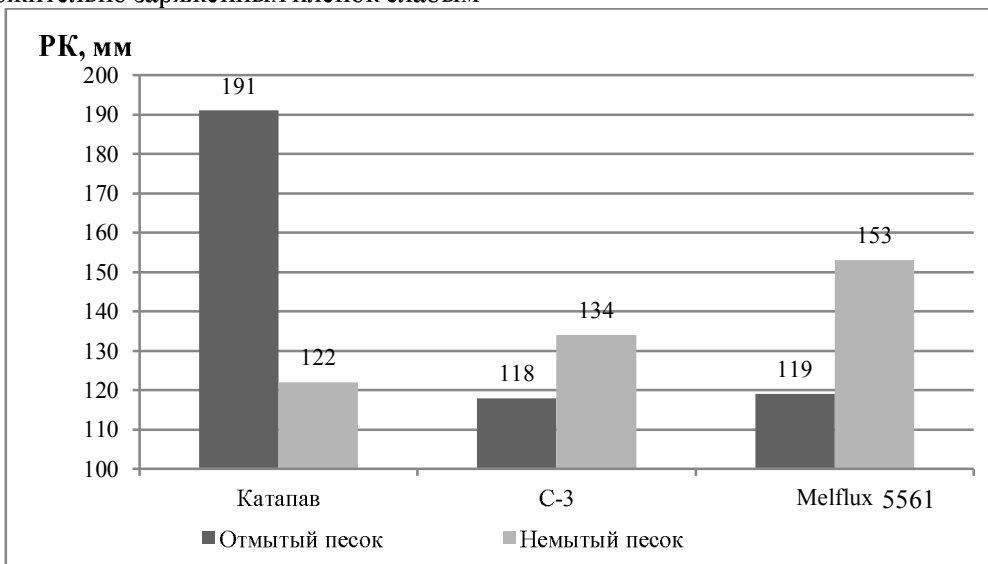


Рис. 2. Эффективность действия катион- и анионоактивных разжижителей после отмывки пленок на кварцевом песке соляной кислотой

Известно, что в технологии бетонов используются не только плотные заполнители с поверхностной пористостью, близкой к нулю, типа гранита, гнейса, мрамора, кварцитопесчаника и т.п., но и пористые материалы, такие, как керамзит, известняк с повышенной пористостью, гранулированный доменный шлак и др. [15]. Совершенно очевидно, что при вводе ПАВ в бетоны, содержащих такие пористые породы, будет наблюдаться

не столько адсорбция молекул ПАВ на поверхности заполнителя, сколько абсорбция, т.е. проникновение молекул ПАВ по капиллярам и микропорам частиц заполнителя в его глубинные слои. Это может приводить к тому, что небольшие дозировки ПАВ (0,1–0,5 %) могут полностью абсорбироваться заполнителем с полным снятием эффекта разжижения (рис. 3).

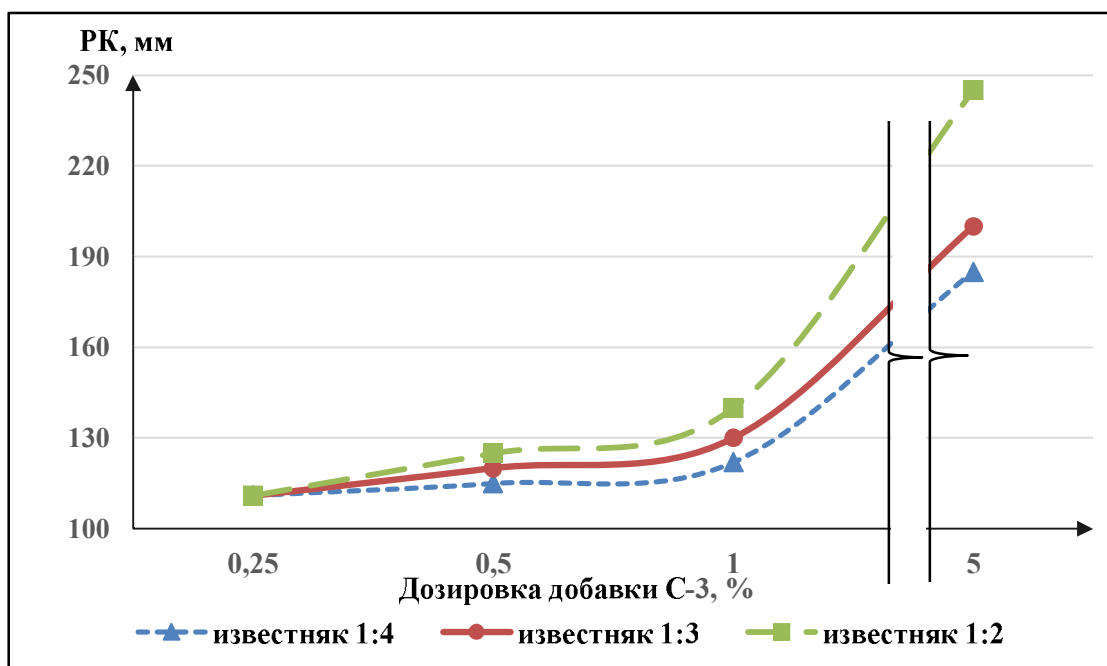


Рис. 3. Влияние пористости заполнителя на разжижающую способность СП С-3

Из этой гипотезы следует вывод, что в таких случаях необходимо резко повышать дозировку ПАВ до 2–5 %. При этом во многих случаях происходит абсорбционное насыщение и остается избыток добавки, который и вызовет необходимый эффект разжижения. Эти теоретические соображения подтверждены экспериментальными данными, изложенными в работах [13, 14].

Выводы. В бетонах традиционного состава знак заряда функциональной группы разжижающих добавок, наиболее распространенных понизителей вязкости совпадает со знаком заряда активных центров на поверхности заполнителей и наполнителей, поэтому последние не принимают участия в процессах разжижения и даже несколько снижают эффективность химических добавок. Для того, чтобы избежать этого, нужно применять такое сочетание функциональных групп разжижающих добавок и поверхностных зарядов заполнителей и наполнителей, когда они имеют разноименный знак. На основе изложенного можно сформулировать следующую научную концепцию: для того, чтобы вовлечь не только вяжущее, но и заполнитель и наполнитель бетонной смеси в процесс взаимодействия с функциональной группой добавок-разжижителей, необходимо, чтобы они были противоположны по знаку. Если функциональная группа разжижителя имеет отрицательный знак, т.е. является анионной, то наполнитель и заполнитель должны иметь преобладающий положительный знак активных центров поверхности. С другой стороны, при использовании наиболее распространенных пород кислого состава в качестве заполнителя и наполнителя: кварцевого песка, кварцитопесчаника, гранита, диабазы и т.п. нужно использовать добавки, имеющие функциональную группу с положительным знаком заряда. Это катионоактивные добавки.

Использование изложенной концепции, с точки зрения авторов, существенно повысит эффективность использования разжижающих добавок в технологии бетона и позволит вовлечь в процесс разжижения не только вяжущее, но и заполнитель.

Из изложенной концепции также следует вывод, что при использовании неионогенных разжижающих добавок типа полисахаридов, знак заряда активных центров на поверхности заполнителей и наполнителей не играет существенной роли и они будут почти одинаково разжижать бетонную смесь независимо от состава последних. При этом, однако, нужно подчеркнуть, что разжижающее действие этих добавок существенно

слабее, чем у современных добавок типа С-3, Мельфлюкс и т.д.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воютский С.С. Курс коллоидной химии. М. Изд-во Химия, 1975. 495 с.
2. Кузнецова Т.В., Кудряшев И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М. Изд-во Высшая школа, 1989. 384 с.
3. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. 517 с.
4. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия. М.: АН СССР. 1949. 256 с.
5. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. М.: Стройиздат, 1961. 546 с.
6. Тейлор Х.Ф. Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
7. Рамачандран В.С. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1988. 581 с.
8. Pouchet S., Pochard I., Brunel F., Perrey D. Chemistry of the calcite/water interface: Influence of sulfate ions and consequences in terms of cohesion forces // Cem. and Concr. Res. 2013. 52. P. 22–30.
9. Вовк А.И. Гидратация трехкальциевого алюмината C_3A и смесей C_3A +гипс в присутствии ПАВ // Коллоидный журнал, 2000. Т. 62. № 1. С. 31–38.
10. Вовк А.И. Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера // Коллоидный журнал, 2010. Т. 62. № 2. С. 161–169.
11. Вовк А.И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов // Технология бетона. 2007. № 6. С. 12–13.
12. Шаповалов Н.А., Косухин М.М., Слюсарь А.Л. Механизм действия разжижителей цементосодержащих строительных композиций // Проблемы строительного материаловедения и новых технологий: Междунар. науч.-практ. конф. Белгород: БелГТАСМ, 2000. С. 464–470.
13. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М., Гудкова Е.А. Влияние электроповерхностных свойств заполнителя на разжижающую способность суперпластификатора С-3 // Техника и технология силикатов. 2013. Т. 20. № 1. С. 2–4.
14. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М., Хахалева Е.Н. Влияние мелкого заполнителя из песка на эффективность действия добавок-разжижителей // Вестник СиБАДИ. 2016. № 3 (49). С. 74–79.
15. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, 2002. 500 с.

Информация об авторах

Рахимбаев Шарк Матрасулович, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Толыпина Наталья Максимовна, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Хахалева Елена Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: hahaleva@intbel.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в октябре 2017 г.

© Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М., Хахалева Е.Н., 2017

Rakhimbaev S.M., Tolypina N.M., Hahaleva E.N.

THE EFFECT OF FILLERS AND THEIR PROPERTIES ELECTROSURFACE POROSITY ON RAZZHIZHAJUSHHUJU ABILITY OF MODERN ADDITIVES PLASTIFICIRUJUSHHEGO ACTIONS

It is known that modern anionic surfactants are adsorbed on positively charged active centers of hydrated compounds, which is accompanied by destruction of the structure with the release of immobilized water and increase the mobility of the cement paste. In concrete as filler, fine and coarse aggregates are used quartz sand, granite, quartzitic sandstone and other materials, which are predominantly negatively charged active centers. In this regard, both small and coarse aggregate are inert component of the concrete mix from the point of view of liquefaction, as anionic surfactants are adsorbed by it. To enhance the liquefaction of concrete mixtures with surfactants, it is advisable to use a filler that is dominated by positively charged active centers, or when using acidic rocks as the filler instead of the anionic surfactants to use a neutral or cationic additives. This concept is confirmed by experimental data.

The use of the concept of the choice of additive thinner depending on the sign of the charge active centres on the surface of the filler will significantly increase the effectiveness of thinning additives in concrete technology by involving in the liquefaction process not only a binder but a filler.

Keywords: adsorption, anionic surfactants, cationic surfactants, thinners, filler, concrete.

Information about the authors

Rakhimbaev Shark Matrasulovich, PhD, Professor.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Tolypina Nataliy Maksimovna, PhD, Professor.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Hahaleva Elena Nikolaevna, PhD, Assistant professor.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2017

© Rakhimbaev S. M., Tolypina N.M., Hahaleva E.N., 2017