

Строительные материалы и изделия

Научная статья
УДК 691.32
<http://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-2/90-96>

Ю.В. Макушина

МАКУШИНА ЮЛИЯ ВАЛЕРЬЕВНА – инженер, makuschina2000@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0003-2395-0730>
Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций
Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия

К вопросу об идентификации добавок-пластификаторов для бетонов

Аннотация. В статье рассмотрена взаимосвязь величины влажностной усадки модифицированных добавками-пластификаторами цементных систем и величины дипольного момента молекул этих добавок. Установлено, что максимальное значение дипольного момента имеют добавки, относящиеся к группе поликарбоксилатных эфиров, минимальное – добавки, относящиеся к группе лигносульфонатов. Этим добавкам соответствует и минимальное значение водоредуцирующего эффекта. Показано, что наибольшее значение величины усадочных деформаций получено для добавок на основе меламинасульфонатов и нафталинсульфонатов, наименьшее – для добавок на основе поликарбоксилатных эфиров. Это позволило установить, что для идентификации добавок-пластификаторов может быть использован показатель дескриптора молекулярной структуры (например, дипольного момента).

Ключевые слова: цемент, водоредуцирующий эффект, добавки-пластификаторы, дипольный момент, модель молекулы, усадочные деформации

Для цитирования: Макушина Ю.В. К вопросу об идентификации добавок-пластификаторов для бетонов // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2022. № 2(51). С. 90–96.

Введение

Объем бетонных смесей, изготовленных с применением различных добавок в России, растет из года в год. Это связано прежде всего с широким внедрением технологии монолитного строительства зданий и сооружений и использованием так называемых «высококачественных бетонов», который содержит бетоны не только с высшими показателями прочности, но и наилучшими значениями таких показателей, как усадка, морозостойкость, истираемость, долговечность [1].

Для получения таких бетонов используются модифицирующие добавки различного назначения, среди которых первое место занимают высокоэффективные ПАВ пластифицирующего и водоредуцирующего действия. На практике используются различные подходы к классификации добавок: по механизму действия, по влиянию на технологические свойства бетонной смеси и бетонов, по химическому составу и структуре.

В ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов» выделено 4 основных класса добавок. При этом эффективность действия добавок оценивается в соответствии с ГОСТ 30459-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов» без учета особенностей их структуры.

Рядом ученых разработаны альтернативные методики оценки эффективности добавок-пластификаторов [5–12]. Так, Г.В. Несветаевым с соавторами предложен комплекс критериев

эффективности добавок-пластификаторов, основными из которых являются снижение водопотребности, повышение прочности при сжатии и изгибе и влияние вида добавок на величину деформаций усадки [5, 6, 12].

Применяемые в этих работах подходы к оценке эффективности добавок носят в основном технологический характер. Установлено, что характер и эффективность модифицирования структуры цементных систем предопределяются прежде всего химическим составом и строением добавок [3, 11]. Именно этот подход можно считать наиболее объективным и экономически выгодным как на стадии подбора состава бетона, так и на стадии проектирования (разработки) добавок.

Критерии идентификации и оценки эффективности добавок на основе ПАВ предложены П.И. Юхневским и др. [9, 10]. Установлено, что эффективность пластификаторов определяется природой активных групп, и предложены схемы критериальной оценки эффективности добавок пластификаторов по следующим показателям:

- энергия образования комплексов, ΔH_f , кДж/моль;
- дипольный момент молекулы, D ;
- концентрационная активность добавки.

Рассчитав, например, дескриптор молекулярной структуры, удастся спрогнозировать свойства модифицированного бетона в зависимости от характеристик электронной структуры химических добавок [9] и пластифицирующую способность добавок.

По результатам анализа можно сделать вывод, что структурный подход к оценке эффективности добавок касается в основном их пластифицирующей и водоредуцирующей способности и влияния на прочностные показатели цементной системы и является наиболее эффективным.

В условиях монолитного строительства, особенно при повышенных температурах и низкой влажности, достаточно важным становится показатель влажностной усадки. Ранее нами было показано, что присутствие в бетонной смеси добавок-пластификаторов может значительно изменить показатели влажностной усадки бетона как в большую, так и меньшую сторону [4, 8]. Вещественный состав и структура добавок-пластификаторов предопределяет структуру цементного камня, его порового пространства и, соответственно, значения показателей усадки и трещиностойкости.

Цель настоящей работы – обосновать критерии оценки эффективности добавок-пластификаторов, связанных со структурой и свойствами действующего вещества добавки относительно показателя величины усадки.

В соответствии с поставленной целью выделены следующие задачи:

- 1) рассчитать дипольный момент добавок пластификаторов различного состава;
- 2) исследовать влияние величины дипольного момента на водоредуцирующий эффект добавки;
- 3) оценить взаимосвязь величины дипольного момента и величины влажностной усадки цементной системы.

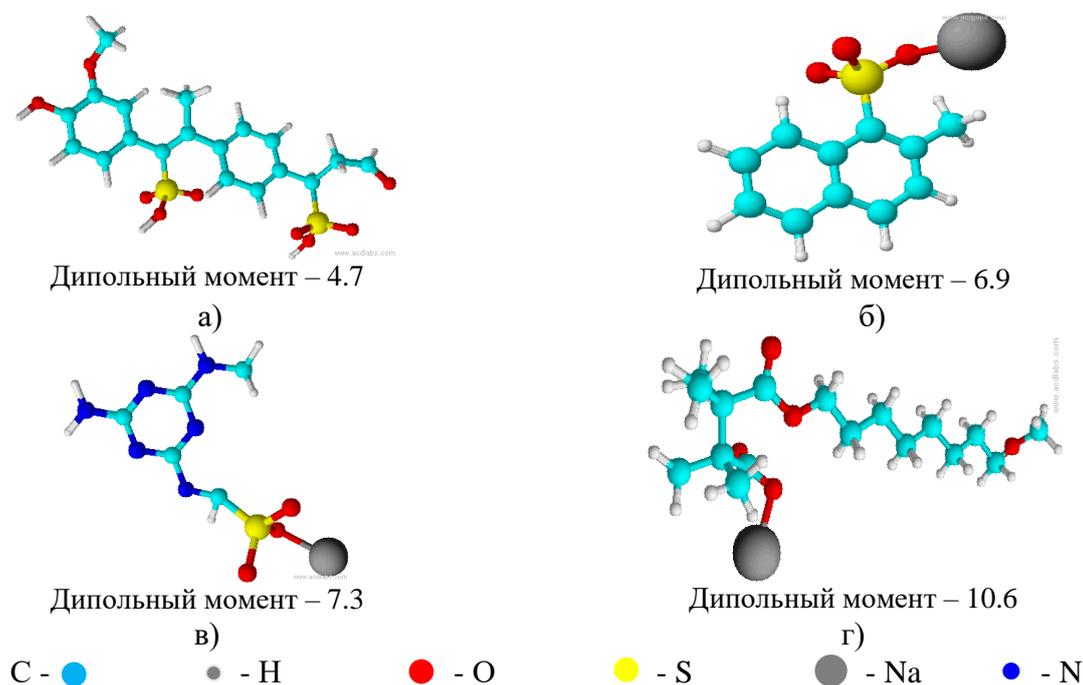
Материалы и методы исследований

Исследования проводились в 2020–2022 гг. на базе Воронежского государственного технического университета. Для исследований использовались следующие сырьевые материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства АО «Осколцемент», добавки-пластификаторы, относящиеся к четырем основным, применяемым в настоящее время группам: «Полипласт П-1» (группа модифицированных лигносульфонатов), «Полипласт СП-1» (группа нафталинсульфонатов), «Химком Ф-1» (группа меламинсульфонатов), «Криопласт П» (группа поликарбонатных эфиров). Расходы добавок приняты как по результатам наших исследований, так и по рекомендациям производителей каждого конкретного вида добавки. Значения В/Ц-отношений были приняты по результатам наших предыдущих исследований и составили 0,25 и 0,4.

Построение моделей молекул добавок-пластификаторов проводилось с помощью программного пакета WinMoras 7.21 и осуществлялись квантово-химические расчеты с применением полуэмпирического модельного Гамильтониана MNDO(d). Для определения усадочных деформаций использовали образцы-пластинки размером 4x16 см и толщиной 8–10 мм, которые помещали в среду с парциальным давлением водяного пара, близким к нулю (над хлористым кальцием). Линейные деформации образцов определялись с помощью компаратора с применением индикатора часового типа (погрешность измерений $\pm 0,005$ мм) через 7 суток в течение 6 месяцев.

Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе исследований были проведены моделирование структуры добавок-пластификаторов и расчет величины дипольного момента (рис. 1).



**Рис. 1. Структура молекул добавок пластифицирующего действия:
а – лигносульфонат; б – нафталинсульфонат; в – меламинасульфонат;
г – поликарбоксилатный эфир**

Установлено, что максимальное значение дипольного момента имеют добавки, относящиеся к группе поликарбоксилатных эфиров. Минимальное значение дипольного момента соответствует добавкам, относящимся к группе лигносульфонатов. Это можно объяснить особенностью структуры добавок-пластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров, которые, помимо основной углеводородной цепи, имеют и боковые дополнительные цепи (полиэфирные). В целом можно сказать, что каждой группе по вещественному составу добавок-пластификаторов соответствует своя, отличная от других, структура молекул и свое значение дипольного момента.

На втором этапе определялась величина водоредуцирующего эффекта для двух значений расхода добавки 0,6 и 1,2% от массы цемента. Согласно полученным данным (рис. 2), добавке Полипласт П-1 (на основе лигносульфонатов) с наименьшей величиной дипольного момента (4,7 ед.) соответствует и наименьший пластифицирующий эффект. По мере увеличения значений дипольного момента (до 10,6 ед.) величина водоредуцирующего эффекта возрастает (до 25–33% для добавки Криопласт П на основе поликарбоксилатных эфиров). При этом изменение расхода добавки практически не влияет на величину водоредуцирующего эффекта (например, для добавки на основе нафталинсульфонатов разница составляет 2–3%).

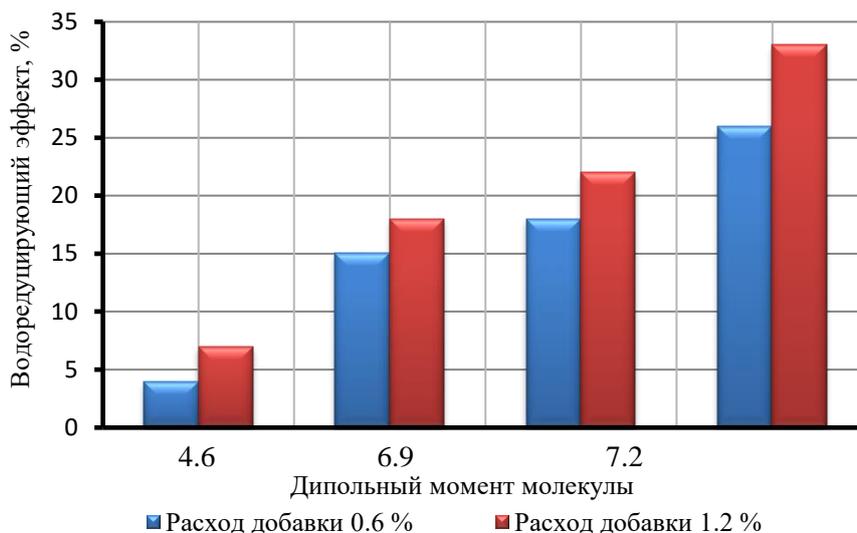


Рис. 2. Изменение величины дипольного момента добавок-пластификаторов в зависимости от величины дипольного момента молекул

На третьем этапе проводились исследования по оценке взаимосвязи полных усадочных деформаций и величины дипольного момента.

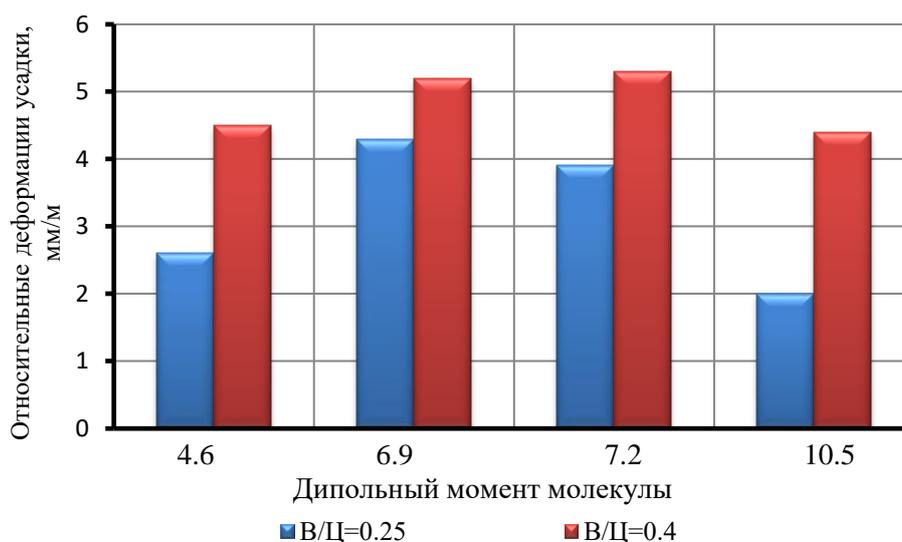


Рис. 3. Зависимость величины усадочных деформаций от значения дипольного момента молекул добавок-пластификаторов

Как видим, по результатам, представленным на рис. 3, при небольшом значении дипольного момента – 4,6 ед. (для добавки на основе лигносульфонатов – Полипласт П-1) соответствует небольшое значение величины усадочных деформаций. При повышении величины дипольного момента (6–7 ед.) для добавок-пластификаторов на основе нафта-линсульфонатов (Полипласт СП-1) и меламинасульфонатов (Химком Ф-1) наблюдается увеличение значения усадочных деформаций (до 3,9–4,2 мм/м при В/Ц = 0,25 и 5,1–5,2 мм/м при В/Ц = 0,4). При достижении значений дипольного момента 10–11 единиц величина усадочных деформаций для добавки на основе поликарбоксилатных эфиров (Криопласт П) снижается для всех В/Ц-отношений. Этот эффект может быть связан с тем, что добавки на основе поликарбоксилатных эфиров (Криопласт П) относятся к водоредуцирующим (снижение В/Ц-отношения составило 30%) (см. рис. 2).

Если рассматривать полученные результаты с точки зрения возможности использования величины дипольного момента как критерия идентификации добавок-пластификаторов, то

можно выделить три диапазона: 1 – при значениях дипольного момента менее 5 ед. значения величины влажностной усадки цементной системы относительно небольшие (2–4 мм/м); 2 – при значениях дипольного момента 5–8 ед. значения величины влажностной усадки 4–6 мм/м; 3 – при значениях дипольного момента более 9 ед. значения величины влажностной усадки 2–4 мм/м.

Заключение

Исследования показали, что величина дипольного момента молекул добавок-пластификаторов является обобщенной характеристикой пластифицирующих добавок в цементную смесь, предопределяющих величину влажностных деформаций, которые могут быть использованы для идентификации этих добавок как по показателю водоредуцирующего эффекта, так и по величине влажностной усадки.

Установлено, что добавки-пластификаторы, величина дипольного момента которых 6–7 (Полипласт СП-1 и Химком Ф-1), имеют максимальные значения величины усадочных деформаций. При увеличении дипольного момента до 10–11 величина усадочных деформаций уменьшается для добавок на основе поликарбоксилатных эфиров (Криопалст П).

Дальнейшие исследования будут направлены на разработку обобщенных критериев идентификации добавок-пластификаторов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. Москва: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. 368 с. URL: https://lit/gu.ru/knigi/stroitelstvo_i_remont/110641 (дата обращения: 18.03.2022).
2. Демьянова В.С., Калашников В.И., Ильина И.Е., Кудашов В.Я. Быстротвердеющие цементные композиции повышенной гидрофобности // *Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения: Материалы VII академических чтений РААСН*. Самара, 2004. С.152–155.
3. Калиновская Н.Н., Котов Д.С., Щербицкая Е.В. Усадочные деформации модифицированного бетона. Причины и способы устранения // *Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. F*. 2018. С. 82–87. URL: <https://journals.psu.by/> (дата обращения: 18.03.2022).
4. Макушина Ю.В., Шмитько Е.И., Белькова Н.А. Пути оптимизации качества цементных бетонов по показателю влажностной усадки // *Химия, физика и механика материалов*. 2020. № 4 (27). С. 50–65. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44419182>.
5. Несветаев Г.В., Виноградова Е.В., Налимова А.В. и др. Эффективность применения суперпластификаторов в бетонах и сухих строительных смесях // *Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: материалы Четвертой международной научной конференции*. Ростов-на-Дону: РГСУ, 2006. С. 335–341. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9824874> (дата обращения: 18.03.2022).
6. Несветаев Г.В. Эффективность применения суперпластификаторов в бетонах // *Строительные материалы*. 2006. № 10. С. 23–25. URL: http://rifsm.ru/u/f/sm_10_06 (дата обращения: 18.03.2022).
7. Чернышов Е.М. Материаловедение и технология строительных композитов как система научного знания и предмет развития исследований. Часть 2. Развитие и эволюция научного знания о конгломератных строительных композитах как структурированных системах // *Известия вузов. Строительство*. 2020. № 1. С. 57–77. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43771248> (дата обращения: 18.03.2022).
8. Шмитько Е.И., Макушина Ю.В., Белькова Н.А., Милохин И.В. Влажностная усадка бетона: влияние состава и структуры применяемых пластифицирующих добавок // *Вестник Инженерной школы Дальневост. федерал. ун-та*. 2020. № 1(42). С. 128–135.
9. Юхневский П.И. Критериальная оценка добавок-пластификаторов бетонных смесей для прогноза их эффективности // *Известия вузов. Строительство*. 2012. № 5. С. 36–43. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17852586> (дата обращения: 18.03.2022).
10. Юхневский П.И., Широкий Г.Т. Об идентификации пластифицирующих добавок для бетонов // *Наука и техника*. 2015. № 6. С. 19–23. URL: <https://sat.bntu.by/jour/article/view/879/845> (дата обращения: 18.03.2022).

11. Slowik V., Schmidt M., Fritzsche R. Capillary pressure in fresh cement based materials and identification of the air entry value. *Cement & Concrete Composites*. 2008;30(7):557–565. URL: <https://www.infon.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier> – 18.03.2022.
12. Pietro Lura, Ole Mejlhede Jensen, Klaas van Breugel. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*. 2003;(33):223–232. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817309558> – 18.03.2022.

FEFU: SCHOOL of ENGINEERING BULLETIN. 2022. N 2/51

Building Materials and Productswww.dvfu.ru/en/vestnikis

Original article

<http://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-2/90-96>

Makushina Ju.

JULIA V. MAKUSHINA, Engineer, makuschina2000@gmail.com,<https://orcid.org/0000-0003-2395-0730>*Voronezh State Technical University*

Voronezh, Russia

Identification of plasticizer-additives for concrete

Abstract. The paper discusses the relationship between the moisture shrinkage value of additive-modified cement systems and the dipole moment value of the molecules of these additives. It was found that the maximum value of the dipole moment has additives belonging to the group of polycarboxylate esters and the minimum value additives belonging to the group of lignosulfonates. The minimum value of the water-reducing effect also corresponds to these additives. It is shown that the largest value of shrinkage strain value is obtained for additives based on melamine sulfonates and naphthalene sulfonates, and the smallest value for additives based on polycarboxylate esters. This analysis made it clear that a molecular structure descriptor (e.g., dipole moment) could be used to identify the plasticizer additives.

Keywords: cement, water reducing effect, additives-plasticizers, dipole moment, model of molecule, shrinkage deformations

For citation: Makushina Ju. Identification of plasticizer-additives for concrete. FEFU: School of Engineering Bulletin. 2022;(2):90-96. (In Russ.).

REFERENCES

1. Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I. Modified high-quality concrete. Moscow: Publishing house of the Association of Construction Universities, 2006. 368 p. URL: https://lit/gu.ru/knigi/stroitelstvo_i_remont/110641 – 18.03.2022.
2. Demyanova V.S., Kalashnikov V.I., Ilyina I.E., Kudashov V.Ya. Fast-hardening cement compositions of increased hydrophobicity. Current state and perspective of development of construction materials science: Materials of the VII academic readings of RAASN. Samara, 2004. P. 152–155.
3. Kalinovskaya N.N., Kotov D.S., Shcherbitskaya E.V. Shrinkage deformations of modified concrete. Reasons and ways to eliminate. *Bulletin of Polotsk State University. Series F*. 2018. 82–87. URL: <https://journals.psu.by/> – 18.03.2022.
4. Makushina Yu.V., Shmitko E.I., Belkova N.A. Ways to optimize the quality of cement concrete according to the moisture shrinkage indicator. *Chemistry, physics and mechanics of materials*. 2020;(4):50–65. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44419182>.
5. Nesvetaev G.V., Vinogradova E.V., Nalimova A.V. and others. Efficiency of application of superplasticizers in concrete and dry building mixtures. *Concrete and reinforced concrete in the third millennium. Proceedings of the Fourth International Scientific Conference*. Rostov-on-Don, RGSU, 2006. P. 335–341. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9824874> – 18.03.2022.
6. Nesvetaev G.V. Effectiveness of superplasticizers application in concrete. *Construction materials*. 2006;(10):23–25. URL: http://rifsm.ru/u/f/sm_10_06 – 18.03.2022.
7. Chernyshov E.M. Materials science and technology of building composites as a system of scientific

- knowledge and subject of research development. Part 2. The development and evolution of scientific knowledge about conglomerate building composites as structured systems. *University news. Construction*. 2020;(1):57–77. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43771248> – 18.03.2022.
8. Shmitko E.I., Makushina Yu.V., Belkova N.A., Milokhin I.V. Wet shrinkage of concrete: the influence of the composition and structure of the applied plasticizing additives. *FEFU: School of Engineering Bulletin*. 2020;(42):128–135. URL: <https://www.elibrary.ru/item.as-p?-id=42514377>.
 9. Yukhnevsky P.I. Benchmark assessment of concrete mixture additives-plasticizers to predict their effectiveness. *University news. Construction*. 2012;(5):36–43. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?-id=17852586> – 18.03.2022.
 10. Yukhnevsky P.I. Broad G.T. On the identification of plasticizing additives for concret. *Science and technology*. 2015;(6):19–23. URL: <https://sat.bntu.by/jour/article/view/879/845> – 18.03.2022.
 11. Slowik V., Schmidt M., Fritzsich R. Capillary pressure in fresh cement based materials and identification of the air entry value. *Cement & Concrete Composites*. 2008;(7):557–565. URL: <https://www.in-fona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier> – 18.03.2022.
 12. Pietro Lura, Ole Mejlhede Jensen, Klaas van Breugel. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*. 2003;(33):223–232. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817309558> – 18.03.2022.