

О ВЗАИМОСВЯЗИ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК-ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Канд. хим. наук, доц. ЮХНЕВСКИЙ П. И.

Белорусский национальный технический университет

Современная технология ставит перед учеными задачу разработки методов надежного предсказания физико-химических и других видов активности различных классов химических соединений. Эта проблема имеет общее название – количественные соотношения «структура – активность» (Quantitative Structure – Activity Relationship, QSAR) и в настоящее время является многопрофильной задачей, включающей в себя различные подходы в рамках не только органической химии, но и физики и математики.

Для того чтобы найти соотношение между заданным видом активности органических соединений и их структурой, последнюю необходимо представить в численном виде. Численные характеристики, выражающие структурные особенности молекулы, получили общее наименование дескрипторов молекулярной структуры (или просто дескрипторы). В связи с этим главная проблема QSAR – выбор такого набора дескрипторов, который достаточен для описания заданного свойства. Хорошие перспективы при решении данной проблемы имеют методы квантовой химии, с помощью которых можно проводить расчеты электронной структуры и геометрии самых разнообразных химических систем вплоть до моделирования эффектов среды и взаимодействия молекулы с рецептором.

Проблема выявления взаимосвязи между строением (структурой) органического соединения и проявляемыми им свойствами, например между электронным строением и пластифицирующей способностью, строением и сорбцией к продуктам гидратации цементного клин-

кера, степени 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 [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. 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 особенности влияния ее на свойства цементных композиций.

При известных виде функциональных групп, форме и наличии боковых цепей химических добавок удастся предсказывать характер их влияния на цементный бетон. Рассчитав значение дескриптора молекулярной структуры (квантово-химическим или другими методами), удастся прогнозировать свойства модифицированного цементного бетона в зависимости от характеристик электронной структуры химических добавок, сформировать научные принципы подбора новых добавок и прогнозирования

их свойств. Кроме того, обобщенные значения дескриптора молекулярной структуры (дипольный момент, диэлектрическая проницаемость и др.) могут служить в качестве активных компонентов наряду с IR-спектрами для идентификации химических добавок. Как показано ранее [5], в качестве таких характеристик могут применяться константы Гамета–Тафта, дипольные моменты и др.

Целью данной работы является определение взаимосвязи характеристик молекулярной структуры добавок пластификаторов, в частности величины дипольного момента, энергии образования комплексов с гидратированным C_3S и эффективностью их в цементных композициях.

Для установления взаимосвязи водоредуцирующей эффективности химической добавки пластификатора с электронной структурой ее молекулы проведены квантово-химические расчеты¹ структурных, энергетических и электронных характеристик молекул химических добавок пластификаторов с различными функциональными группами, а также энергии обра-

зования комплексов с гидратированным трехкальциевым силикатом. Расчеты выполнены с помощью программы МОРАС 2009 с использованием полуэмпирического Гамильтониана PM6 [6, 7]. Энергию образования комплекса определяли по разности между теплотой образования комплекса АВ и теплотой образования простых веществ А и В

$$A + B = AB + Q;$$

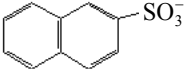
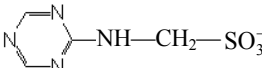
$$\Delta H_f = H_{fAB} - (H_{fA} + H_{fB}).$$

Результаты расчетов для различных функциональных групп молекул химдобавок приведены в табл. 1.

Структурные и энергетические характеристики продуктов приведены в табл. 2. Для построения молекулярных моделей использовался метод молекулярной механики в приближении силового поля ММ+ [8]. Проводилась полная градиентная оптимизация всех геометрических параметров модельных молекулярных систем до достижения минимума поверхности потенциальной энергии.

Таблица 1

Расчетные параметры функциональных групп химических добавок

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

¹ Расчеты проведены в ИФОХ НАН Беларуси при участии канд. хим. наук В. М. Зеленковского.

Таблица 2

Структурные и энергетические свойства химических добавок

Продукт обработки	Обозначение продукта	Дипольный момент молекулы D	Теплота образования H_f , кДж/моль
Эпихлоргидрина	ЭХГ-1	8,768	-301,868
Нитрометана	НМ	5,096	-27,6329
Этиленоксида	ОЭ	6,048	-249,533
Пропиленоксида	ОП	6,036	-255,813
Окиси мезитила	ОМ	7,124	-385,186
Смолы ДЭГ-1	ПО-1	7,206	-1694,82

Водоредуцирующее действие добавок определялось по формуле

$$\Delta W = \frac{B_n - B_d}{B_n},$$

где B_n , B_d – соответственно расход воды в бетонной смеси без добавок и с добавкой (приведено на рис. 1).

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.

Как видно из табл. 1, энергии взаимодействия функциональных групп химических добавок с гидратированным C_3S сильно различаются: от 38 до 527 кДж/моль. Наименьшей энергией связи обладают аминогруппы – 38,46 кДж/моль, что значительно меньше, чем у молекул

воды – 54,52 кДж/моль. Сравнимой энергией связи с молекулами воды обладают фенольные (50,19 кДж/моль) и спиртовые ОН-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. Наибольшей энергией связи обладают карбоксильные группы – 527,85 кДж/моль, немного меньшей нитрогруппы – 474,73 и сульфогруппы – 416,2 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.

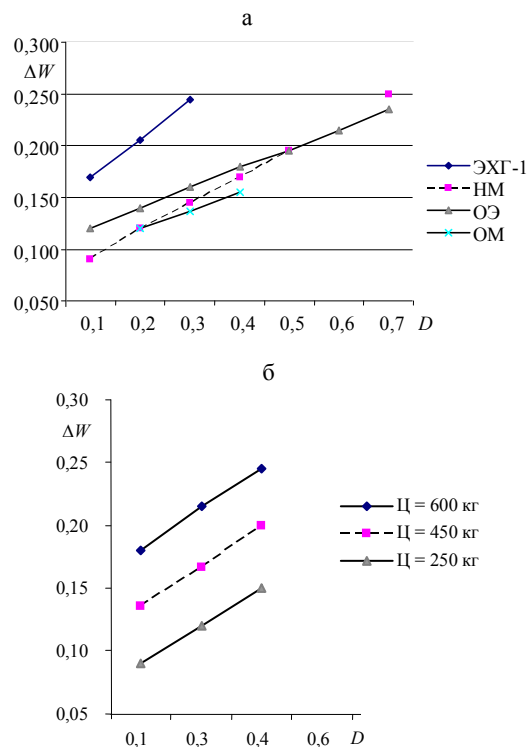


Рис. 1. Зависимость водоредуцирующего эффекта ΔW от дозировки добавки (D , % от массы цемента), для равноподвижных бетонных смесей (подвижность П1): а – с расходом цемента 450 кг/м³; б – с различным расходом цемента и добавкой ПО-1

Отметим, 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 более сильно замедляют твердение цементного геля.

Таким образом, способ изменения вида и количества функциональных групп добавки, конформации молекулы, длины привитых це-

пей позволяет управлять пластифицирующей способностью добавки, изменять стойкость получаемых комплексов и успешно применяется в процессе модификации существующих известных добавок [1] и при разработке новых [4].

Макромолекулы добавок-пластификаторов содержат ионогенные группы или группы резко различающейся полярности и могут приобретать различные конформации. Применительно к химическим добавкам (продуктам обработки) значение дипольного момента молекулы принимали для наиболее выгодной конформации пластификатора, которую определяли по теплоте образования соединения.

Зависимость водоредуцирующего действия добавок от расхода их в бетонной смеси приведена на рис. 1. Для исследованных добавок олигомеров при расходе их в бетонной смеси в количестве 0,10–0,35 % от массы цемента снижение водосодержания линейно зависит от дозировки пластификатора. В зависимости от вида добавки при расходе более 0,35–0,70 % такой характер зависимости изменяется и эффективность водоредуцирования уменьшается. Кроме того, водоредуцирующий эффект растет с увеличением расхода цемента в бетонной смеси. Аналогичные данные получены и в других работах [1].

Ранее нами [9] были разработана методика и определены дипольные моменты добавок суперпластификаторов как в порошкообразном виде, так и в виде водных растворов. Полученные экспериментальным способом значения дипольных моментов хорошо согласуются с расчетными, полученными для модельной молекулы С-3 квантово-химическим методом [10].

Водоредуцирующее действие добавок олигомеров в зависимости от дипольного момента молекулы приведено на рис. 2. При малом расходе добавки водоредуцирующее действие почти линейно зависит от дипольного момента молекулы, а с увеличением расхода добавки (0,3–0,4 %) зависимость изменяется, темп прироста водоредуцирующего эффекта увеличивается. Возможно, что с увеличением количества добавки сверх оптимального растет количество молекул пластификатора в диффузной области сольватного слоя и начинает проявляться стерическая составляющая эффекта пластификации.

Учитывая то, что снижение водосодержания бетонной смеси линейно зависит от расхода цемента (рис. 1б), мы получили формулу для расчета снижения водосодержания бетонной смеси с добавками олигомеров (на основе нитросоединений) и различным расходом цемента

$$\Delta W = (0,0028\mu^{0,9057} + 0,0341D)\Pi^{0,3088},$$

где μ – дипольный момент молекулы, D ; D – количество добавки, % от массы цемента; Π – расход цемента, кг/м³. Максимальное отклонение расчетных данных от фактических составляет $\Delta_{\max} = 0,02$.

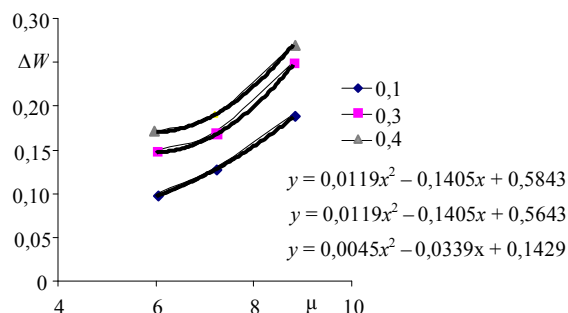


Рис. 2. Зависимость водоредуцирующего эффекта ΔW добавок пластификаторов от дипольного момента молекулы (μ , D)

Для нафталинформальдегидного суперпластификатора С-3 зависимость водоредуцирующей эффективности от расхода цемента (для среднеалюминатного Π , кг/м³), количества добавки (D , %) и дипольного момента молекулы (μ , D) выглядит следующим образом:

$$\Delta W = (4,0628\mu^{-4,8086} + 0,0001D)\Pi^{0,9075}.$$

Для других добавок суперпластификаторов уравнение имеет тот же вид, изменяются лишь коэффициенты при переменных. Это обусловлено тем, что с изменением структуры молекулы добавки изменяется и доля стерической составляющей пластифицирующего эффекта, учесть влияние которой пока не представляется возможным.

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено положение о том, что электростатическая составляющая пластифицирующего эффекта добавки определяется величиной дипольного момента молекулы, а последний зависит от вида функциональной группы.

2. Установлена корреляционная связь между электронным строением химической добавки пластификатора и ее водоредуцирующей эффективностью в бетонной смеси. Зная дипольный момент молекулы, можно определить снижение водосодержания, а затем учесть эту величину при подборе состава бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны: теория и практика / В. Г. Батраков. – 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
2. Рахимбаев, Ш. М. Исследование закономерностей влияния состава вяжущих и добавок на основные свойства тампонажных материалов: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / Ш. М. Рахимбаев. – Ташкент, 1974. – 44 с.
3. Юхневский, П. И. О механизме пластификации цементных композиций / П. И. Юхневский // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1–2. – С. 64–69.
4. 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.
5. Юхневский, П. И. О корреляционной связи дескрипторов молекулярной структуры химических добавок со свойствами модифицированного бетона / П. И. Юхневский, Г. Т. Широкий, М. Г. Бортницкая // Строительная наука и техника. – 2008. – № 3. – С. 32–37.
6. Stewart, J. J. P. Mopac: a semiempirical molecular orbital program / J. J. P. Stewart // J. Comput. – Aided Mol. Des. – 1990. – Vol. 4, № 1. – P. 1–105.
7. 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. – Vol. 13. – P. 1173–1213.
8. Бурштейн, К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – 91 с.
9. Юхневский, П. И. Определение дипольных моментов добавок пластификаторов для цементных бетонов / П. И. Юхневский // Вестник БНТУ. – 2010. – № 2. – С. 11–14.
10. Юхневский, П. И. Квантовохимические расчеты структурных и энергетических характеристик молекул полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора цементных систем С-3 / П. И. Юхневский, В. М. Зеленковский, В. С. Солдатов // Доклады НАН Беларуси. – 2011. – Т. 55, № 1. – С. 71–74.

Поступила 07.06.2011

УДК 621.762; 691.002 (032)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ БЛОКОВ

*Докт. наук, проф. ЭБЕРХАРДШТАЙНЕР Й.¹⁾,
акад. НАН Беларуси, докт. физ.-мат. наук, проф. ЖДАНОК С.²⁾,
акад. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. ХРУСТАЛЕВ Б.³⁾,
доктора техн. наук, профессора БАТЯНОВСКИЙ Э.³⁾, ЛЕОНОВИЧ С.³⁾,
канд. физ.-мат. наук САМЦОВ П.²⁾*

¹⁾ Институт механики материалов и конструкций, Венский технический университет, Вена, Австрия,

²⁾ Институт тепло- и массообмена, Национальная академия наук Беларуси,

³⁾ Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

STUDY OF THE INFLUENCE OF NANO-SIZE ADDITIVES ON THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF CEMENT STONE

*Dr. Sc., Prof. EBERHARDSTEINER J.¹⁾,
NASB Acad., Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Prof. ZHDANOK S.²⁾,
NASB Acad., Dr. Sc. (Engineering), Prof. KHROUSTALEV B.³⁾,
Dr. Sc. (Engineering), Prof. BATSIANOUSKI E.³⁾, Dr. Sc. (Engineering), Prof. LEONOVICH S.³⁾,
Ph. D. (Physics and Mathematics) SAMTSOU P.²⁾*

¹⁾ Institute for Mechanics of Materials and Structures, Vienna University of Technology, Vienna, Austria,

²⁾ Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus,

³⁾ Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus