

О ВЗАИМОСВЯЗИ КИНЕТИКИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕТА- И ПАРАЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Канд. хим. наук, доц. ЮХНЕВСКИЙ П. И., канд. техн. наук, доц. ШИРОКИЙ Г. Т.

Белорусский национальный технический университет

Таблица 1

Свойства бетонов с добавками

Анион-радикал вещества	Кол-во, % от массы цемента	Нормальная густота цемента, %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
			1	14	28
Без добавок	—	25,75	7,8	40,5	52,0
Хинон	0,1	23,0	7,5	47,5	57,5
	0,25		1,0	57,5	63,0
	0,5		0	43,0	68,0
Пирокатехин	0,05	—	3,0	42,5	52,0
	0,2		4,0	53,5	64,0
	0,4		3,0	59,0	64,0
Резорцин	0,05	23,25	7,0	52,0	63,0
	0,2		10,0	62,5	73,5
	0,4		11,5	67,5	73,5
	0,8		12,0	67,0	70,0
Гидрохинон	0,05	24,25	5,0	43,0	65,0
	0,2	23,25	0	60,5	73,5
	0,5		0	14,0	24,5
Пирогаллол	0,05	—	5,0	45,5	57,5
	0,25		0	45,0	62,0
Хингидрон	0,1	23,0	1,0	47,5	53,5
	0,25		0	55,0	68,0
	0,5		0	3,0	10,5
Пирокатеховая кислота	0,05	23,75	3,5	57,5	65,0
	0,2		2,0	50,0	53,5
	0,4		2,5	43,5	60,0
Галловая кислота	0,1	—	3,0	43,5	58,0
	0,25		0	55,0	63,0
	0,5		0	5,0	8,0

Примечание. Состав бетона Ц = 450 кг, П = 690 кг, Щ = 1040 кг, В = 190 л, ОК = 2 см.

Особенностью современной строительной технологии является широкое применение химических добавок для регулирования свойств цементных бетонов, снижения расхода материальных и энергетических ресурсов при их изготовлении [1]. Среди органических добавок для повышения пластичности бетонных смесей, прочности бетона, ускорения твердения, широко применяются водоредуцирующие добавки на основе оксикислот, замещенных фенолов, водорастворимых полимеров и др. Несмотря на широкое практическое применение этих добавок, пока нет теоретических исследований, связывающих химическое строение добавки с ее действием на цементный бетон. Определение новых добавок выполняется методом подбора. При прогнозировании свойств цементных бетонов с химическими добавками их влияние учитывается с помощью эмпирических коэффициентов.

Химические добавки-пластификаторы влияют на свойства цементного бетона через функциональные группы, а механизм их действия относится к адсорбционному, имеющему ионно-электростатическую природу [2, 3].

В данной работе сделана попытка количественно связать прочность бетона в разные сроки твердения в зависимости от электронных свойств добавок на основе замещенных фенолов.

Влияние анион-радикалов на основе замещенных бензолов и других продуктов на свойства бетонной смеси и кинетику твердения бетона приведено в табл. 1.

Исходные продукты типа пирокатехина, резорцина, гидрохинона и пирогаллола являются двух- или трехатомными фенолами, различаются только положением и количеством функциональных групп в молекуле, в то время как их анион-радикалы оказывают весьма различное действие на свойства цементного геля и бетона.

При примерно одинаковой пластифицирующей способности анион-радикалы продуктов по-разному влияют на темп твердения цементного бетона. Так, продукт обработки резорцина (содержит функциональную группу в *м*-положении) не снижает прочность бетона в суточном возрасте, а на равноподвижных смесях даже ускоряет темп твердения бетона и повышает прочность при сжатии. Продукт об-

работки гидрохинона (функциональная группа в *n*-положении) наиболее сильно замедляет твердение бетона: до 3–5 сут. прочность при сжатии составляет менее 2–5 МПа. Продукты обработки пирокатехина (функциональная группа в *o*-положении) и пирогаллола (две группы в *o*- и *m*-положениях) занимают промежуточное положение. Наибольшую прочность в возрасте 28 сут. имеют бетоны с добавками на основе резорцина и гидрохинона (последний только в количестве 0,2 %).

Продукт обработки хинона (*n*-бензохинона) отличается хиноидной структурой, несколько замедляет твердение и снижает прочность бетона в суточном возрасте, однако в меньшей степени, чем продукт на основе хингидрона (молекулярного комплекса на основе *n*-бензохинона и гидрохинона), что вполне согласуется с приведенными выше результатами.

Анион-радикалы на основе резорцина (заместители первого рода в мета-положении) образуют менее устойчивый σ -комплекс с ионами цементного геля и в меньшей степени замедляют его твердение. И наоборот, продукты обработки гидрохинона, где наблюдается несогласованная ориентация по изменению π -электронной плотности, создают наиболее устойчивый σ -комплекс и в наибольшей степени замедляют твердение цементного геля.

Корреляционная связь σ -констант замещенных фенолов и кинетики твердения цементного бетона. Для обобщения экспериментальных данных химиками наиболее часто применяется уравнение Гаммета [4, 5], полученное для мета- и паразамещенных ароматических соединений (*m*- и *n*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$) и имеющее следующий вид:

$$\lg(k/k_0) = \sigma\rho, \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости или константа равновесия при $\text{X} = \text{H}$; k – соответствующая константа при замещении водорода группой X ; ρ – константа данной реакции зависит от условий опыта; σ – константа, характеризующая заместитель X .

Физический смысл константы σ можно истолковать на основании электростатической теории, согласно которой индукционный эффект заместителей определяется электростатическим притяжением либо отталкиванием между заместителем и реакционным центром. Поэтому константа заместителя зависит от эффективной диэлектрической постоянной молекулы, которая в свою очередь связана с геометрией молекулы.

Если в состав реакционной серии, кроме соединений с одним заместителем, входят соединения с двумя или более заместителями в ядре, уравнение Гаммета может быть применено к ним в форме

$$\lg(k/k_0) = \rho \sum_{i=1}^n \sigma_i, \quad (2)$$

где n – число заместителей.

Константа заместителя σ определяется по уравнению

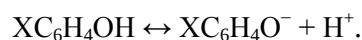
$$\lg k - \lg k_0 = \rho\sigma, \quad (3)$$

или

$$\rho\sigma_X = (pKa)_0 - (pKa)_X, \quad (4)$$

где $(pKa)_0$ и $(pKa)_X$ – соответственно pKa исходного вещества и с заместителем X .

Например, для реакции по уравнению



Константа реакции $\rho = 2,11$, а константы заместителей σ по данным [6, 7] и рассчитанные по (2) приведены в табл. 2; pKa фенола при 25 °C равно 10,0.

Таблица 2

Значения pKa и констант σ для замещенных фенолов

Продукт обработки замещенного фенола	Заместитель	Константа σ_1	Заместитель	Константа σ_2 или $\sum\sigma$
Резорцин	3–ОН	0,33	3–O [–]	–0,82
Гидрохинон	4–ОН	–0,19	4–O [–]	–1,21
Пирокатехин	2–ОН	0,26	–	–
Пирокатеховая кислота	2,3–(ОН) ₂	1,26	–	–
Галловая кислота	3,4,5–(ОН) ₃	–0,20	4–(O [–]), 3,5–(ОН) ₂	–0,94

Схема реакции диссоциации оксибензойных кислот

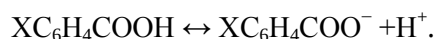


Таблица 3

Прогнозируемая прочность бетона с добавками на основе замещенных фенолов

Добавка на основе	Кол-во добавки	Прочность бетона в возрасте, сут.			Снижение В/Ц, доли	Константа	
		1	14	28		c	n
Резорцина	0,2	10,0/11,7	62,5/60,6	73,5/77,7	0,06	-235,8	249,7
	0,4	11,5/11,1	67,5/57,7	73,5/74,1	0,08		
	0,8	12,0/10,5	67,0/54,5	70,0/70,0	0,1		
Гидрохинона	0,05	5,0/10,9	43,0/45,0	65,0/73,2	0,05	-610,1	632,3
	0,2	2,0/8,4	60,5/43,4	63,5/55,7	0,07		
	0,5	1,5/3,7	17,5/19,1	24,5/24,5	0,1		
Галловой кислоты	0,1	5,0/9,1	43,5/47,5	58,0/61,0	0,05	-366,3	379,0
	0,20	2,5/7,8	48,5/40,3	63,5/52,2	0,07		
	0,35	1,5/6,8	25,5/35,4	45,5/45,5	0,08		

Примечание. В числителе – прочность бетона фактическая, в знаменателе – расчетная.

ВЫВОДЫ

1. Взаимным влиянием атомов (или групп атомов) в молекуле обуславливаются электронно-донорные или электронно-акцепторные свойства соединения и возможность образования нерастворимых соединений с цементом, а также в значительной степени – его темп твердения.

2. Установленная закономерность взаимосвязи σ -констант заместителей в ряду замещенных фенолов позволяет оценить характер действия и эффективность их как химических добавок, что облегчает целенаправленный выбор новых соединений для регулирования свойств цементных бетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Применение добавок в бетоне: ПП-99 к СНиП 3.09.01–85 / П. И. Юхневский [и др.]. – Минск, 2000. – 33 с.
2. Калашников, В. И. О преимущественной роли ионно-электростатического механизма в разжижении минеральных дисперсных композиций / В. И. Калашников // Долговечность конструкций из автоклавных бетонов: тез. докл. V республ. конф. – Таллин, 1984. – Ч. 2. – С. 68–71.
3. Добавка для бетонных смесей – суперпластификатор С-3 / Ф. М. Иванов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1978. – № 10. – С. 13–16.
4. Джонсон, К. Уравнение Гамета / К. Джонсон. – М.: Мир, 1977. – 238 с.
5. Жданов, Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин // Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1966. – 470 с.
6. Пальм, В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – 359 с.
7. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. – М.: ВИНТИ, 1975. – Т. 1. – 602 с.

Поступила 6.06.2007

Величина pK_a бензойной кислоты равна 4,20, а константа реакции $p = 1$ [4]. Константы σ для групп $-O^-$ пирокатехина и пирокатеховой кислоты не приведены в связи с трудностью определения ортоконстант заместителей.

Корреляционные соотношения получены на базе следующей модели. Реакционная способность химической добавки по отношению к цементному вяжущему определяется структурой молекулы (вид и влияние заместителей), количеством добавки и продолжительностью гидратации цемента с добавкой. Чем больше количество добавки в цементном вяжущем и длительность его твердения, тем выше интенсивность связывания химической добавки (больше комплексообразование) и больше падает ее активность.

Прочность бетона с химической добавкой определяется начальной прочностью бетона без добавки (зависит от вида, активности цемента и условий твердения), снижением водоцементного отношения бетона за счет добавки и интенсивностью комплексообразования химической добавки*.

Исходя из этих предпосылок, сначала определяют интенсивность комплексообразования химической добавки по формуле

$$a = me^{(\sigma z)}, \quad (5)$$

где z – время твердения цемента, сут.; σ – константа заместителя; m – количество добавки, доли единицы.

Затем определяют прочность модифицированного бетона с добавкой

$$R_6 = R_0(1 + y)^n e^{yc}, \quad (6)$$

где R_0 – прочность бетона без добавки в соответствующем возрасте; y – снижение В/Ц, доли единицы; c – некоторая постоянная, характерная для данного заместителя; n – то же для данной добавки.

Значения прочности бетона, рассчитанные по формулам, и постоянные коэффициенты приведены в табл. 3.

* Для других продуктов это может быть реакционная способность добавки, а вместо констант σ – дипольные моменты молекул или другие параметры электронного строения.