СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 666. 972.16 (088.8)

И.А. Ощепков

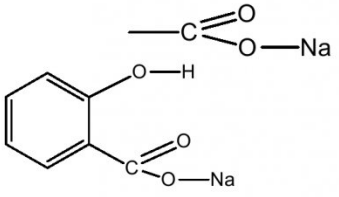
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ НА КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПРИРОДНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ В БЕТОНЕ

В качестве заполнителей (3) бетонов в составе бетонных смесей применяют природные материалы – гравий (Г), щебень (Щ) из гравия, песок (П), песчано-гравийные смеси (ПГС), а в качестве связки – минеральные вяжущие вещества, гидратированные в воде – водовяжущее тесто (ВВТ). Для производства высококачественных бетонных изделий стремятся применять в составе бетонных смесей мытые заполнители с минимальным содержанием глинистых и илистых веществ для улучшения контакта (вандерваальсовой адсорбции) между поверхностью 3 и ВВТ в начальный период твердения, а также между 3 и кристаллическими новообразованиями, образующимися при дегидратации ВВТ при последующем твердении.

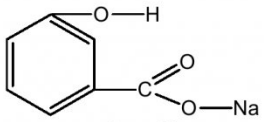
Бетонным изделиям свойственно снижение долговременной прочности не только в результате неблагоприятных условий эксплуатации – попеременного воздействия положительных и отрицательных температур, но и в связи с протекающими в бетоне процессами рекристаллизации – роста (укрупнения) кристаллов.

В последнее время пытаются предложить обработку поверхности заполнителей (Г, Щ, П, ПГС) водными растворами сильных минеральных кислот для ее протонирования кислотными протонами H^+ – каталитическими центрами для создания прочного контакта водовяжущих новообразований с поверхностью заполнителей. Однако такой путь малоперспективен, поскольку потребуется отмывка избытка минеральных кислот с поверхности заполнителей, так как среда бетонной смеси должна быть щелочной. Это приведет к значительным материальным затратам.

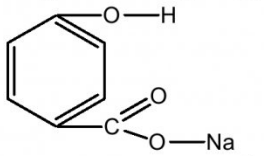
Поставщиком протонных центров на поверхность природных заполнителей могут служить натриевые соли ароматических углеводородных кислот, например, оксибензойных с электроноакцепторным заместителем в орто (1), мета (2), пара (3) – положениях – группой



, (1)



, (2)

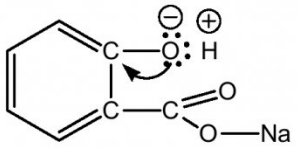


, (3)

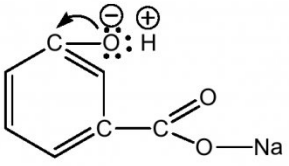
вводимых в качестве добавки при приготовлении бетонных смесей, например, на основе клинкерного цемента, минеральный состав которого был представлен трехкальциевым силикатом C_3S, двухкальциевым силикатом C_2S, трехкальциевым алюминатом C_3A и четырехкальциевым алюмоферритом C_4AF.

На первоначальном этапе исследований была установлена высокая пластифицирующая способность солей в составе бетонных смесей, отличающаяся от действия известных пластификатов тем, что при одинаковом с бездобавочной бетонной смесью водоцементном отношении не наблюдалось снижение прочности, напротив, прочность увеличивалась. Смесь обладала высокой седиментационной устойчивостью. Учитывая кислотные свойства добавки, о чем будет сказано ниже, заполнители применяли немытые. При приготовлении бетонных смесей путем перемешивания их предварительно смачивали частью водного раствора добавки требуемого для бетонной смеси состава [1]. По прошествии определенного времени в смеситель вводили остальное количество водного раствора добавки.

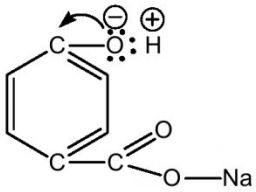
Соли оксибензойных кислот (1-3) обладают кислотными свойствами в связи с увеличением подвижности кислотного протона (H^+) (4-6)



, (4)

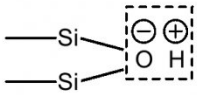


, (5)

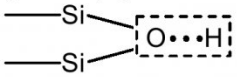


, (6)

приводящей к смещению электронов от гидроксильной группы к атому углерода бензольного кольца. Кислотные протоны посредством диффузии молекул (4-6) к поверхности заполнителей, усиливаемой турбулентным перемешиванием бетонной смеси, адсорбируются на поверхности кислородных узлов кристаллических решеток заполнителя (силиката), либо гидратированных C_2S и C_3S



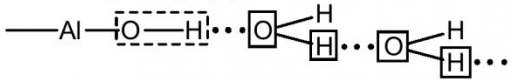
с образованием водородной сорбционной (хемосорбционной) связи (···) с атомом кислорода (7)



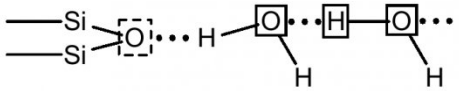
. (7)

Поскольку натриевые соли оксибензойных кислот хорошо растворимы в воде и диссоциируют как и вода на ионы

(*), то согласно закону электролитической диссоциации это приводит к увеличению ионной силы раствора и, в конечном итоге, к повышению осмотического давления на поверхность заполнителей с реализацией водородной связи типа (7), а также водородных связей между атомами кислорода и водорода молекул воды с атомами водорода гидроксильного узла гидратированного C_3A (8) и с атомом кислорода кислородных узлов гидратированных C_2S и C_3S (9)

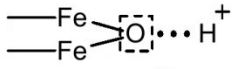


(8)

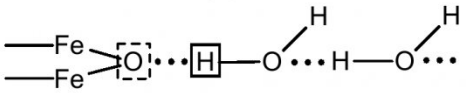


(9)

Возможно также взаимодействие кислотного протона с атомом кислорода кислородного узла гидратированного C_4AF (10) и этого атома с атомом водорода воды (11)



(10)

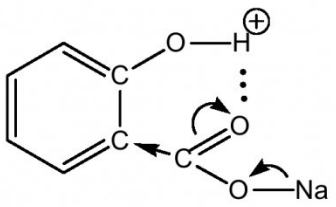


(11)

При перемешивании бетонной смеси, содержащей натриевые соли оксибензойных кислот, приведенные выше процессы протекают одновременно с диффузией глинистых компонентов глинистых и илистых веществ с поверхности заполнителей в объем водовяжущего теста и занятием освобожденной поверхности как кислотными протонами, так и активными атомами веществ водовяжущей системы для реализации адсорбции или хемосорбции с образованием водородных связей с активными центрами кристаллических структур заполнителей и новообразующихся в водовяжущей системе структур.

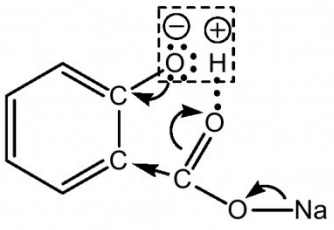
В составе глинистых и илистых веществ заполнителей содержатся гуминовые кислоты, фульвокислоты и их соли щелочных металлов, являющиеся полезными как и соли оксибензойных кислот, при формировании кристаллических структур бетонного камня.

Из трех изомеров оксибензойной кислоты заместитель (группа X) в ортоположении действует более сложно. Существенную роль играет в данном случае образование водородной связи (···) между водородом гидроксильной группы и кислородом карбоксильной группы (12)

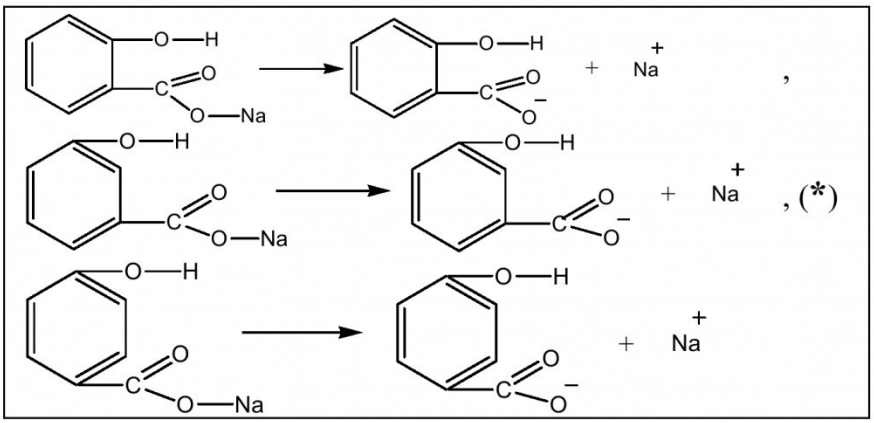


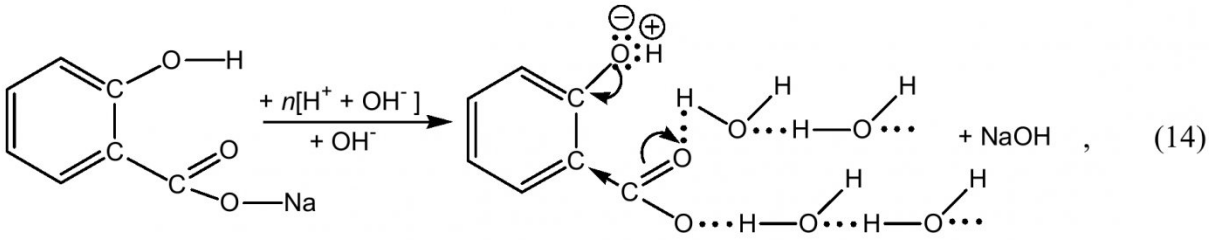
, (12)

что усиливает подвижность кислотного протона гидроксильной группы (13)

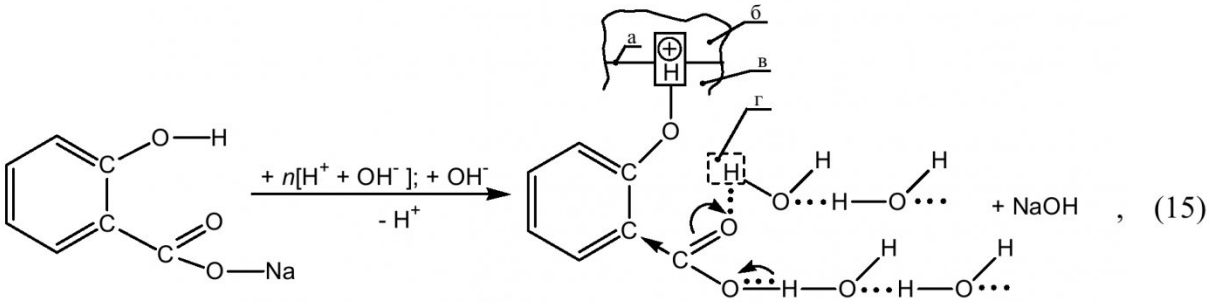


. (13)





(14)



(15)

Если при пространственной ориентации молекул (1-3) вблизи кислородных узлов кристаллических решеток силикатов или феррита кислотные протоны окажутся на таком расстоянии, что будут сорбированы центрами кислородных узлов, либо произойдет их миграция (диффузия) по поверхностному слою – к кислороду кислородных узлов и последующая адсорбция, то их вакантные места, как и вакантные места диссоциированных в водный раствор ионов Na^+, могут быть заняты атомами водорода молекул воды с образованием "новой" структуры, близкой к полимерной (на примере натриевой соли орто-оксибензойной – салициловой кислоты) по схеме (14), либо по схеме (15) , где а – граница раздела твердой (б) и жидкой (в) фаз; г –бывшее вакантное место, ранее занятое H^+.

Образовавшиеся в бетонной сырьевой системе полимерные связи (водородные), адсорбционные, в том числе хемосорбционные, между активными центрами поверхности заполнителей, поверхности образовавшихся кристаллических структур бетонного камня при непосредственном участии химических добавок и воды выполняют микроармирующие бетон функции. Излишек молекул воды, невостребованных в процессе гидратации клинкерных, цементных минералов [C_3S, C_2S, C_3A,C_4AF, гипса (фторгипса или фосфогипса), минералов доменного шлака – компонентов шлакопортландцемента] остается замкнутым в поровом межклеточном пространстве с молекулами натриевых солей оксибензойных кислот, образуют коагуляционную структуру с низкой температурой замерзания (кристаллизации) вплоть до минус 25÷35°С, не увеличиваясь при этом в объеме. Структурные особенности натриевых солей оксибензойных кислот, коагуляционные структуры препятствуют контакту кристаллов бетонного камня между собой, их укрупнению за счет продуктов рекристаллизации, имеющей место в бетоне без добавки. Укрупнение кристаллов в бетоне, как известно, приводит к снижению его долговременной прочности и в конечном итоге – к разрушению.

Кислотного влияния натриевых солей окси-

Таблица

Результаты испытаний бетона*

Бетон с добавкой	Прочность при сжатии					Морозостойкость, циклы замораживание - оттаивание	Водонепроницаемость, марка
	После распалубки, МПа	Через 7 суток, МПа	Через 28 суток, МПа	После циклов замораживание-оттаивание			
				МПа	% от проектной марки		
СН	23,0	27,5	38,3	48,5	162	Более 1420**	Более В6
ССБ***	21,5	22,6	34,2	21,0	111	180	В3

*) Проектная марка бетона М30, марка цемента М40.
**) Испытания приостановлены.
***) По прототипу.

бензойных кислот на pH бетонной среды опасаться не следует, поскольку оно исчерпывается на начальных стадиях при контакте водного раствора добавок с поверхностью заполнителей и при гидратации – дегидратации клинкерных (цементных) минералов. В это же время бетонная смесь располагает гидроксидом кальция и гидроксидом натрия, "вырабатываемом" из ионов Na^+ и OH^- электролитным водным раствором добавок по реакции $Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$.

Длительные испытания бетона были выполнены с применением в качестве добавки к бетонной смеси одного из изомеров натриевых солей оксибензойных кислот – натриевой соли орто-оксибензойной кислоты (1) [2,3], имеющей также название "салицилат натрия" (СН) как наиболее характерного их представителя, имеющего высокоподвижный кислотный протон (13). Для сравнения была испытана идентичная по составу бетонная смесь с традиционной химической пластифицирующей добавкой (прототип) – сульфитно-спиртовой бардой (ССБ). Результаты испытаний приведены в таблице.

К отличительным особенностям действия добавки натриевой соли орто-оксибензойной – салициловой кислоты на свойства бетона относится наблюдаемое увеличение его прочности с ростом числа циклов замораживания – оттаивания, превышающее проектную марку бетона и активность цемента. Для бетона характерна плотная упаковка кристаллитов, практическое отсутствие сквозных и продолговатых пор. Поверхности сколов при раздавливании образцов были гладкие, проходят по телу крупного заполнителя (Г, Щ). При раздавливании образцов в испытаниях на морозостойкость даже после 1420 циклов их внутренности были совершенно сухие, с увлажнением по направлениям от граней в глубину образца на расстояния, не превышающие 5-10 мм. Аналогичное состояние наблюдалось и при испытаниях на водонепроницаемость, когда "мокрого" пятна для условий В6 не обнаруживалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработать технологию микроармированного бетона с пониженными деформативными свойствами / Отчет о НИР по теме XV-1416: Главкузбасстрой / Отв. исп. И.А. Ощепков // Проектно – технолог. трест по организации и технолог. помощи строительству. Кемерово: Главкузбасстрой, КузПИ, 1973. – 28 с.

2. А.с. 718401. СССР. МКИ С 04 В 13/24. Бетонная смесь // И.А. Ощепков, Э.И. Эльберт (СССР). 2545604/29-33; Заявл. 10.11.77; Опубл. 28.02.80, БИ №8.

3. Ощепков И.А. Холодоустойчивый бетон / Информ. листок Российского объединения информ. ресурсов. Кемерово: ЦНТИ. 1995. – №166 – 95. – 4 с.

Автор статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
- канд. техн. наук, ст. научн. сотр., научн. руков. отраслевой научно исследовательской лаборатории охраны окружающей среды КузГТУ, доц. каф. технологии основного органического синтеза