

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 691.32;691.332

И. А. Ощепков

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ ГРУППЫ АМИНОВ В РОЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК К БЕТОНАМ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА

Основными компонентами бетона являются минеральные вяжущие вещества, наполнители и вода. С давних пор в составе бетонов – алюмосиликатных конгломератов (АСК) применяют химические добавки различного назначения – пластификаторы, ускорители твердения, воздухововлекающие, противоморозные, антикоррозийные и другие.

Данный материал посвящен малоизученной области применения азотсодержащих углеводородов группы аминов как катализаторов и модифицирующих химических добавок для микроармирования бетона, повышающих, наряду с интенсификацией процессов твердения, механическую и долговременную прочность АСК. Исследования в данном направлении были начаты в 1973 году [1, 2]. Наполнителям – гравию, щебню, песку отводилась роль не как инертных материалов, а как активных участников формирования АСК.

Тяжелые цементные бетоны под действием механической нагрузки обычно разрушаются по цементирующему веществу, по контактной зоне «цементирующее вещество – наполнитель» и реже – по крупному наполнителю.

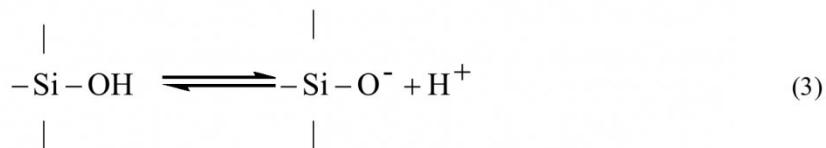
Большие резервы в повышении прочности АСК имеются в контактном слое между вяжущим веществом и наполнителем. Решающее значение имеет состояние поверхности наполнителей, обусловливающее их взаимодействие с вяжущим (цементным) раствором. Степень взаимодействия зависит от адсорбционной активности и химического состава материала наполнителя. Возьмем, например, оксид кремния тонкодисперсных наполнителей. Этот минерал труднорастворим в воде. Однако известны данные о том, что даже при комнатной температуре происходит гидролиз связей типа



имеющихся в структуре кремнезема SiO_2 [3]. Возникают группы



Взаимодействие с водой первоначально идет на поверхности частиц, происходит поверхностная диссоциация



приводящая к образованию ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ [4]. Чем больше в молекуле SiO_2 разорвано связей типа (1), тем легче она растворяется.

Образовавшаяся ортокремниевая кислота способна к конденсации с образованием поликремниевой кислоты

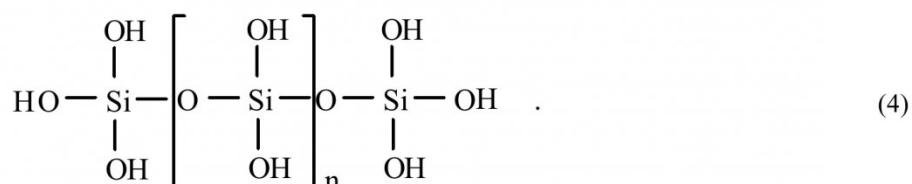
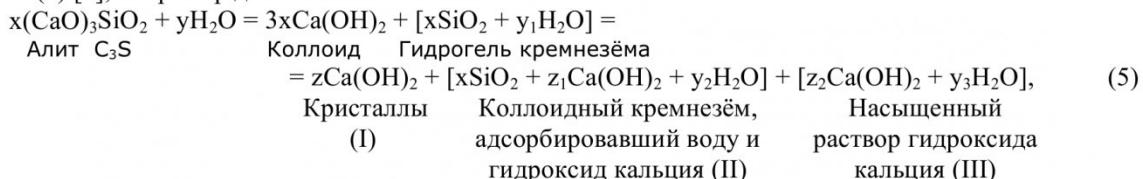


Таблица
Физико-химические свойства аминов

Наименование аминов (шифр)	Молекулярная масса	Плотность, $(d(t_2/t_1))^*$ г/см ³	Temperatura, °C		Растворимость, г на 100 мл H ₂ O
			плавления	кипения	
ГМДА	116,21		41	204	Легко растворим
ГМТА	140,29 (гетеро-циклический) 146,10 (алифатический)	1,331 ⁻⁵	280 (разложение)	>230 (возгонка)	81,3 при 12 °C
ДФА	169,23	1,160 ^{22/20}	54	302	0,03 при 25 °C
МФДА	108,14	1,139 ^{15/15}	62,8	283	35,1
ДЛМ	323,03				

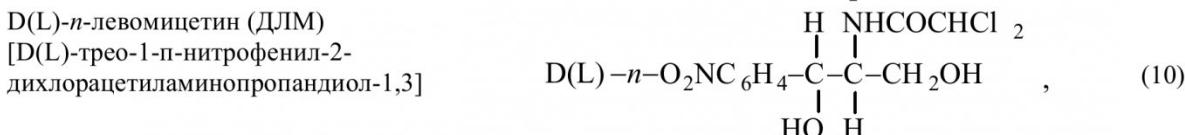
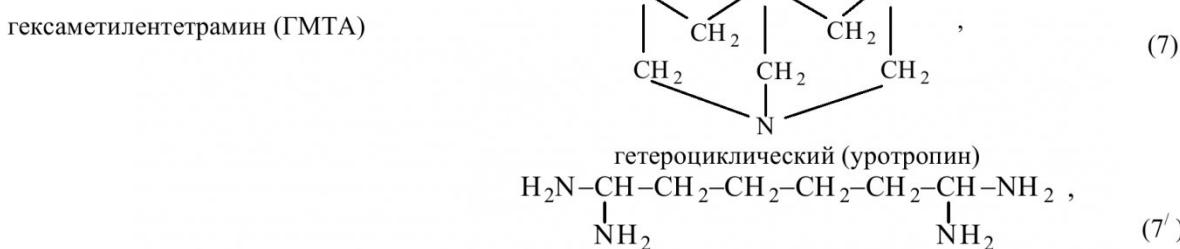
*t₁ – температура воды; t₂ – температура амина

Скорость растворения кремнезема SiO₂ пропорциональна его поверхности, а скорость полимеризации H₄SiO₄ [Si(OH)₄] – концентрации SiO₂ в растворе. В связи с этим, SiO₂ наполнителя может влиять на структурообразование бетонного АСК посредством как вандервальсового, так и химического взаимодействия наполнителя с вяжущим (цементным) раствором – зарождающимся цементным камнем по схеме (5) [5], например для алитаной его части



где I+II+III представляет собой отвердевшую алитную долю вяжущих веществ в цементном камне.

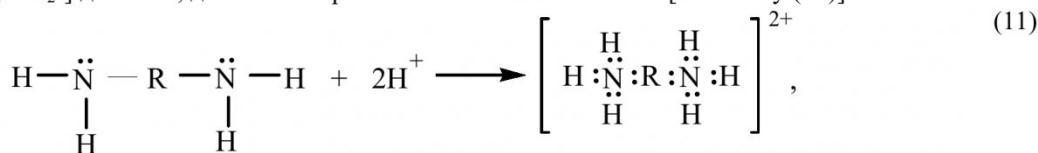
В качестве химических каталитических добавок применены гексаметилендиамин (ГМДА) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, (6)



из которых (6), (7¹), (9) – первичные; (8), (10) – вторичные; (7) – третичный амины. Физико-химические свойства аминов (справочные данные) приведены в таблице.

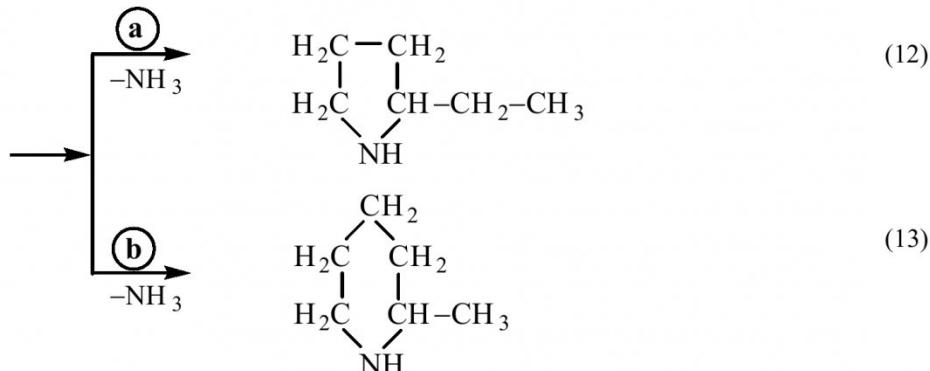
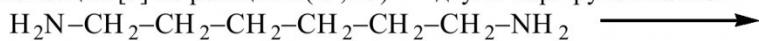
Водные растворы аминов имеют основные свойства, обусловленные способностью свободных

(неподеленных) электронов атомов азота присоединять протоны. Индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атомах азота. Реакция присоединения протонов (H^+), образовавшихся по реакции (3), например, гексаметилендиамином (6), имеющим радикал (R) [-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂] диамина, делает электроны азота более активными [см. схему (11)]

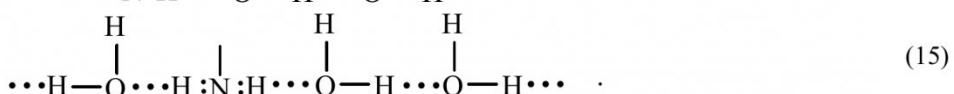


прочно связывающими протоны наполнителя, образуя микроармирующую систему наполнитель-химическая добавка. Аналогичное взаимодействие (11) происходит между другими аминами и протонами активных центров наполнителей.

Следует также отметить, что при нагревании бетонной смеси гексаметилендиамин (6) способен, например, к циклизации [7] по реакциям (12, 13) – двумя маршрутами *a* и *b*



с образованием вторичных аминов, для которых характерны такие же химические свойства как и для первичных аминов – принимать и отдавать протоны, то есть вступать в обменные взаимодействия с активными центрами поверхностей наполнителей и образующихся новых структур в цементном камне. Амины выполняют роль катализаторов гидравлического растворения, удерживают воду вблизи поверхностей наполнителей и клинкерных (цементных) минералов C_3A , C_2S , C_3S и C_4AF посредством образующихся водородных связей (•••) между атомами водорода аминогрупп вторичных аминов (14), либо первичных (15) и атомами кислорода воды



Определенная доля удерживаемой воды (14, 15) и воды, сорбированной центрами кристаллических решеток наполнителей, при контактах клинкерных (цементных) минералов с добавками аминов и наполнителями десорбируется в объем жидкой фазы. Доля воды из объема жидкой фазы сорбируется поверхностью клинкерных (цементных) минералов, имеющих вакантные сорбционные центры, и уже с ранее адсорбированной водой затворения вступает в реакции гидратации вяжущих минералов сырья по схеме (5).

Излишек воды, не участвовавшей в реакциях минералообразования АСК удерживается в межкристаллитном пространстве (порах) бетона молекулами аминов с образованием водных растворов, не замерзающих до низких отрицательных температур. Вода в таком растворе не переходит в твердое состояние – лед и не оказывает расклинивающее действие на структурный скелет бетона. Добавки и их водные растворы, обволакивая структурные образования в затвердевшем бетоне, препятствуют их контакту между собой, приводяющему, как известно, к рекристаллизации структурных образований – их укрупнению (срастанию), а, значит, к преждевременному разрушению бетона.

Изученные органические добавки, как имеющие длинные углеводородные цепи (6, 7¹, 9), изостроение (9), карбоциклы (7, 8, 9, 10) и специфические физические и химические свойства активных концевых групп в молекулах, проявляли себя как микроармирующие структуру бетона вещества, что положительно повлияло на прочность бетона.

В процессе исследования изучены кинетические функциональные зависимости прочности бетона от концентрации добавок, условий и параметров обработки бетонных смесей на стадиях подготовки и

твердения. Выбраны оптимальные концентрации добавок.

Установлено, что с увеличением числа аминогрупп алифатических, карбоциклических аминов и числа карбоциклов в их структуре возрастает скорость набора бетоном прочности как при термовлажностной обработке, так и без таковой, как в начальные сроки твердения – до суточного возраста, так и в последующие 90 суток и более [8].

Изученные азотсодержащие углеводороды группы аминов в роли катализаторов и модифицирующих химических добавок по их способности ускорять процесс твердения и повышать прочность бетона в начальные периоды твердения можно расположить в ряд

$$\text{МФДА}[1,8] > \text{ДЛМ}[1,6,8,9] > \text{ДФА}[1,8] > \text{ГМТА}[1,8,10] > \text{ГМДА}[1,2,8], \quad (16)$$

$$(1,65)^*) \quad (1,47) \quad (1,37) \quad (1,28) \quad (1,15)$$

где *) прочность при сжатии (отн. ед.) относительно прочности образцов без добавок. Тенденция (16) повышенной прочности бетона с добавками сохраняется в последующие сроки твердения.

Следует отметить, что при раздавливании образцов бетона, содержащего добавки, их разрушение проходило по телу крупного заполнителя. Показатели прочности бетона при сжатии были выше показателя прочности цемента в опытах по определению его активности. При исследовании бетонов с добавками на морозостойкость было замечено, что с увеличением числа циклов замораживание-оттаивание прочность бетона с добавками, например, левомицетина не снижалась, а увеличивалась до определенной величины. Упомянутые особенности можно объяснить специфическими свойствами добавок как носителей – поставщиков протонных центров взаимодействующим алюмосикатным системам в процессах формирования структур АСК в бетонах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработать технологию микроармированного бетона с пониженными деформативными свойствами: Отчет о НИР по теме XV-1416 / Проектно-технолог. трест организ. и технолог. помощи строительству. Главкузбассстрой // Руководитель работы : И.А. Ощепков. Кемерово: Оргтехстрой, КузПИ, 1973. – 23 с.; 1974. – 74 с.
2. Разработать технологию бетона с применением химических добавок, повышающих, наряду с интенсификацией процесса твердения, его механическую долговременную прочность: Отчет о НИР по теме XV-1417 / Проектно-технолог. трест организ. и технолог. помощи строительству. Главкузбассстрой // Руководитель работы : И.А. Ощепков. Кемерово: Оргтехстрой, КузПИ, 1973. – 55 с.; 1974. – 84 с.
3. Oldinski A. G. Baustoffindustrie. 1969. – V.12. – №10. – S.349-352.
4. Greenberg S. A. J. Phys. Chem. 1957. – 61. – №3.
5. Гасан И. Г. В сб.: Управление структурообразованием в производстве строительных материалов. Киев: Будівельник, 1968. – С. 81-85.
6. А.с. 667519.СССР. МКИ С 04 В 13/24. Добавка в бетонную смесь / И.А. Ощепков, Э. И. Эльберт. СССР. N 2523378/29-33. Заявл. 15.09.77; Опубл. 15.06.79, БИ №22.
7. Каррер П. Курс органической химии. М.: Госхимиздат, 1962. – С. 310.
8. Ощепков И. А. О влиянии некоторых алифатических и карбоциклических углеводородов на свойства цементного бетона / Нетрадиционные технологии в строительстве: Материалы Международного н.-техн-го семинара. Томск: ТГАСУ, 1999. Ч.2. – С. 128-130.
9. Ощепков И. А. Бетонная смесь с добавками нелекарственного стереоизомера левомицетина / Информ.листок. Кемерово: Кем.ЦНТИ, 1995. №167 – 95. – С. 2.
10. Ощепков И. А. Бетон с добавками уротропина / Информ.листок. Кемерово: Кем. ЦНТИ, 1995. №226 – 95. – С. 4.

Автор статьи:

Ощепков

Иван Аввакумович

– канд. техн. наук, ст. научн. сотр., доцент
каф. технологии основного органического
синтеза, научн. рук. отраслевой научно-
исследовательской лаборатории охраны
окружающей среды