

Таблица 3. Влияние срока хранения на ТФХ премикса

Срок хранения, месяцы	λ , кДж/(м·К)	$a \times 10^7$, м ² /с	$c\gamma$, кДж/(м ³ ·К)
1	0,734	1,58	4731
2	0,733	1,58	4647
3	0,730	1,58	4647
4	0,725	1,56	4626
7	0,313	0,79	4312

2. Результаты исследования влияния сроков хранения на ТФС приведены в табл. 3.

Проведённые исследования позволяют сделать следующие выводы:

- теплофизические характеристики премикса являются структурно-чувствительным показателем, который зависит от состава композиции, степени отверждения связующего, срока хранения материала;
- отверждение связующего – ненасыщенной полиэфирной смолы – приводит к снижению в 1,5-2 раза коэффициентов теплопроводности и температуропроводности, изменению темпера-

турной зависимости по сравнению с исходным материалом;

- ТФХ премикса зависят от температуры и продолжительности отверждения по нелинейным зависимостям;
- ТФХ отверждённых образцов из премикса прямо пропорционально зависят от температуры окружающей среды;
- в процессе хранения теплофизические свойства премикса остаются практически постоянными в течение гарантийного срока хранения и значительно изменяются при длительном хранении, что необходимо учитывать при переработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные материалы: достоинства, проверенные практикой. Электротехнический рынок, № 5, 2006. С 34-37.
2. Пивень, А. Н. Теплофизические свойства полимерных материалов. / А. Н. Пивень, Н. А. Гречаная, И. И. Чернобыльский. – Киев : «Вища школа», 1976. – 180 с.

□ Автор статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна
- канд. техн. наук, доцент, зав. каф.
технологии переработки пластмасс
КузГТУ
E-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

УДК 691.32:691.332

И.А. Ощепков

АЗОТИСТЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ – АКТИВИЗАТОРЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Основными компонентами бетонных смесей в производстве цементных бетонов являются: минеральные вяжущие вещества (цементы); заполнители – крупный (гравий или щебень из гравия) и мелких (песок), либо песчано-гравийные смеси, или только песок; вода.

В составе бетонных смесей широко применяют химические добавки различного назначения – пластификаторы, ускорители твердения, воздухововлекающие, противоморозные, антикоррозийные и другие, сведения о некоторых из них приведены в источниках [1,2].

Для синтеза цементных бетонов в качестве вяжущего вещества применен портландцемент в результате помола портландцементного клинкера, минералы в котором представлены алитом-

трехкальциевым силикатом $(\text{CaO})_3 \times \text{SiO}_2$ или C_3S , белитом-двухкальциевым силикатом $(\text{CaO})_2 \times \text{SiO}_2$ или C_2S , трехкальциевым алюминатом $(\text{CaO})_3 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ или C_3A , четырехкальциевым алюмоферритом $(\text{CaO})_4 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ или C_4AF , совместно с гипсом полуводным $(\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O})$ или двухводным $(\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O})$ в количестве не более 2% (по SO_3) от массовой доли клинкера.

Бетоны под действием механической нагрузки при испытании их на прочность при сжатии обычно разрушаются по цементирующему веществу, по контактной зоне «цементирующее вещество – заполнитель» и реже – по крупному заполнителю.

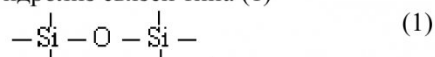
Большие резервы в увеличении прочности бетона имеются в контактном слое между вяжущим веществом и заполнителем. Решающее значение

Таблица 1. Физико-химические свойства азотосодержащих углеводородов

Наименование амида*) амина**) (шифр)	Молекулярная масса, г-моль	Плотность $d^{t_1/t_2}_{4/20}$ ***) г/см ³	Температура, °С		Растворимость, г. на 100 мл Н ₂ О
			плавление	кипения	
КА*)	60,05	1,335 ^{4/20}	132,7	разл.	78 при 5°С 19,3 при 25°С
ГМДА**)	116,21		41	204	легкорастворим
ДФА**)	169,23	1,160 ^{22/20}	54	302	0,03 при 25°С
МФДА**)	108,14	1,139 ^{15/15}	62,8	283	35,1
ГМТА-Ц**)	140,29	1,331 ⁻⁵	280 (разложение)	>230 (возгонка)	81,3 при 12°С
ДЛМ**)	323,03		151,5		0,25 при 25°С

Примечание: * – амид; ** – амин; *** – t_1 – температура воды; t_2 – температура амида, амина.

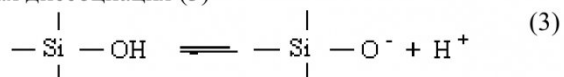
имеет состояние поверхности заполнителей, обуславливающее их взаимодействие с вяжущим (цементным) раствором. Степень взаимодействия зависит от адсорбционной активности и химического состава материала заполнителя. Возьмем, например, оксид кремния SiO₂ мелких заполнителей. Этот минерал труднорастворим в воде. Однако известно, что даже при комнатной температуре происходит гидролиз связей типа (1)



имеющихся в структуре кремнезема SiO₂ [3]. Образуется группы (2)

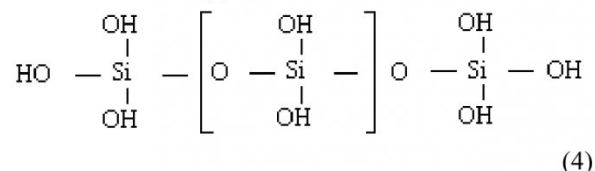


Взаимодействие с водой первоначально идет на поверхности частиц, происходит поверхностная диссоциация (3)



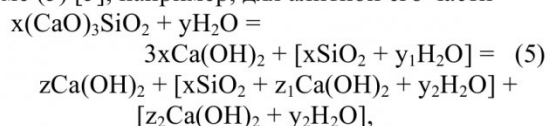
приводящая к образованию ортокремниевой кислоты Si(OH)₄ [4]. Чем больше в молекуле SiO₂ разорвано связей типа (1), тем легче он растворяется.

Образовавшаяся ортокремниевая кислота способна к конденсации с образованием поликремниевой кислоты (4)



Скорость растворения кремнезема SiO₂ пропорциональна его поверхности, а полимеризации H₂SiO₄[Si(OH)₄] – концентрации SiO₂ в растворе. В связи с этим, SiO₂ заполнителя может влиять на структурообразование бетона посредством как вандерваальсового, так и химического взаимодействия заполнителя с вяжущим (цементным) раствором – зараждающимся цементным камнем по

схеме (5) [5], например, для алитной его части



где $x(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ – алит, $3x\text{Ca}(\text{OH})_2$ – коллоид, $[x\text{SiO}_2 + y_1\text{H}_2\text{O}]$ – гидрогель кремнезема, $z\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кристаллы (I), $[x\text{SiO}_2 + z_1\text{Ca}(\text{OH})_2 + y_2\text{H}_2\text{O}]$ – коллоидный кремнезем, адсорбировавший воду и гидроксид кальция (II), $[z_2\text{Ca}(\text{OH})_2 + y_3\text{H}_2\text{O}]$ – насыщенный раствор гидроксида кальция (III), где (I+II+III) представляют собой отвердевшую алитную долю вяжущих веществ в бетонном камне.

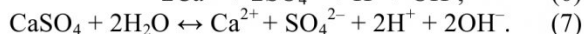
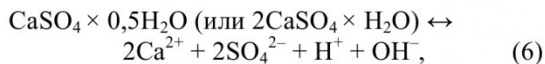
Гипс (полуводный и двухводный) как компоненты портландцемента при приготовлении бетонных смесей растворяются в водной среде и кристаллизуются в ней с образованием кристаллов полугидрата и двухгидрата кальция, которые подвержены водной растворимости в нормальных условиях в пределах 2,0 и 8,8 г/л воды соответственно.

Образующиеся кристаллы водного гипса (назовем их «чужие») служат зародышами кристаллизации новообразований бетонного камня, основой которых служат клинкерные минералы C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF – вяжущие компоненты сырья (назовем их «свои»). Чужие кристаллы располагаются внутри свободного пространства формирующихся «своих» кристаллических структур, образуя так называемый «твердый раствор внедрения (ТРВ)».

ТРВ может на неопределенное время оставаться химически инертным, но может проявлять химическую активность по отношению к кристаллическим новообразованиям на основе вяжущих минералов основного сырья и образовывать твердые растворы неупорядоченного замещения, либо упорядоченного – с образованием сверхструктурных фаз.

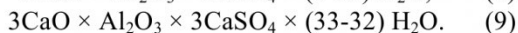
В данном случае речь идет о способности «чужих» и «своих» образований вступать в конкурентную борьбу за занятие узлов кристаллических решеток заполнителей бетонов.

Примером тому служит способность комплексных соединений $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в водной сырьевой бетонной смеси, представляющей собой электролит, распадаться, согласно закону электролитической диссоциации, на ионы по реакциям (6,7)



Увеличивающееся число частиц повышает ионную силу водной среды сырьевой бетонной смеси и ускоряет растворимость минеральных компонентов цемента, а затем и интенсифицирует процессы формирования структуры.

К примеру, сульфат-ионы участвуют в образовании гидросульфатоалюмината кальция (ГСАК). В зависимости от условий процесса ГСАК может иметь односульфатную (8) или трехсульфатную (9) формы



В первом модифицированном виде (8) «чужие» кристаллы располагаются в межкристаллитных порах и капиллярах, судя по габитусу кристаллов [6].

Во втором виде «чужие» кристаллы (9) располагаются среди «своих» кристаллов, представляют собой минерал этрингит, практически не растворимый в воде.

Форма (8) ГСАК в уже затвердевшем бетоне способна к росту кристаллитной массы и объема до формы (9) за счет продолжающейся гидратации в связи с наличием воды в порах, в том числе внешней адсорбированной капиллярной влаги. Объемное расширение в этом случае под действием повышенного давления расприраания нарушает прочность окружающих структур, то есть приводит к развитию в бетоне коррозии III вида [7, с.162].

Одним из перспективных направлений совершенствования технологий производства бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами по-прежнему является поиск, разработка и внедрение эффективных химических добавок к бетонным смесям.

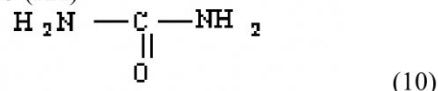
Ранее было показано [8,9], что такие свойства проявляют добавки азотистых углеводородов. Поэтому важным является рассмотрение вопросов взаимодействия химических добавок с компонентами бетонной смеси на основе цемента, то есть его механизма и химизма.

В качестве активизаторов и катализаторов синтеза цементных бетонов применены азотсодержащие углеводороды: алифатические – карбамид (КА) или мочевины, гексаметилендиамин (ГМДА); гетероциклические – дифениламин (ДФА), метафенилендиамин (МФДА), гексаметилентетрамин циклический (ГМТА-Ц), D-п-

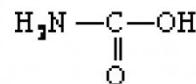
левомицетин (ДЛМ). Физико-химические свойства названных углеводородов приведены в табл.1.

Алифатические углеводородные добавки

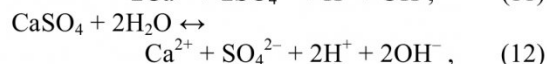
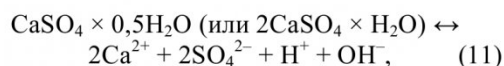
Карбамид (КА)



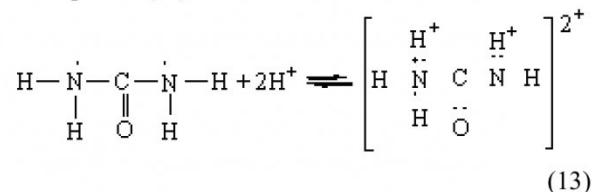
является полным амидом угольной H_2CO_3 или карбаминовой



(в свободном виде неизвестной) кислот. Обладает способностью свободных неподеленных электронов атомов азота присоединять протоны H^+ с поверхности заполнителей, сорбированные ею из электролитного раствора (реакции (11,12))



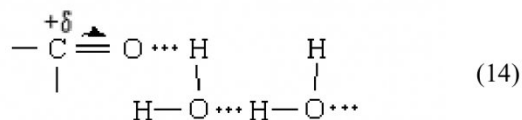
что приводит к увеличению электронной плотности у атомов азота, а, следовательно, и активности электронов (13)



Аналогичные свойства карбамид проявляет и по отношению к образующимся кристаллитным алюмосиликатным новообразованиям, обеспечивая их вандерваальсовое взаимодействие с поверхностью заполнителей.

Кроме того, карбамид является транспортным средством для доставки молекул воды, ее сохранению на период формирования кристаллических структур бетонов.

Доставка воды осуществляется за счет кислородного фрагмента молекулы, а, именно, за счет водородных связей ($\cdots$) между атомами кислорода карбонильной группы молекулы (10) и водорода воды

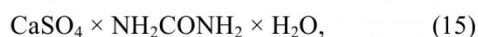


имеющей структуру полимера, обеспечиваемую также водородными связями.

Карбамид с «грузом воды», находясь вблизи формирующегося ГСАК наиболее желательной формы (9), отдает ему воду до полной его гидратации.

Если не удастся интенсифицировать процесс образования ГСАК формы (9) по каким-либо причинам, и образуется ГСАК формы (8) как нежелательная структура, можно пойти на увеличение

доли карбамида в составе сырьевой бетонной смеси до пределов, устанавливаемых опытным путем с тем, чтобы значительная доля гипса была израсходована как на перестройку кристаллических структур формул (8,11,12), так и на образование новой структуры с участием и на основе карбамида, а, именно, на образование нерастворимого в воде искусственного минерала – гидрокарбамид-сульфата-кальция



который с успехом может выполнять роль как зародыша кристаллизации алюмосиликатферритных конгломератов на основе клинкерных вяжущих минералов, так и самостоятельной вяжущей композиции на основе гипса для производства гипсовых изделий [10].

Испытан состав бетонной смеси (для производства бетона марки М300 на основе портланд-цемента марки М400 с применением добавки карбамида в количестве 0,5% от массы цемента), включающей массовые доли, %: цемент – 16,3; щебень – 51,5; песок – 24,1; воду – 7,6.

После пропаривания бетонной смеси при 80°C по режиму 3+8 (ч) прочность бетонов с добавкой и без добавки была примерно одинаковой, через 7 суток прочность бетона с добавкой была выше на 13%, а после 28 суток на 8% выше прочности бездобавочного бетона, т.е. превышала проектную прочность.

Расход цемента при приготовлении бетона с добавкой был уменьшен на 1,5%.

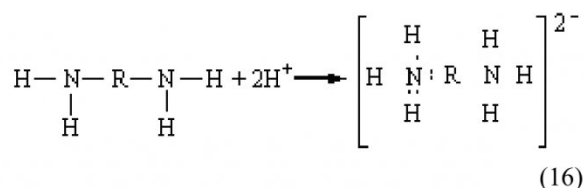
Водоцементное отношение в бетонах было одинаковым.

Гексаметилендиамин (ГМДА) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$.

Водные растворы аминов, в том числе ГМДА, имеют основные свойства, обусловленные способностью свободных неподеленных электронов атомов азота присоединять протоны.

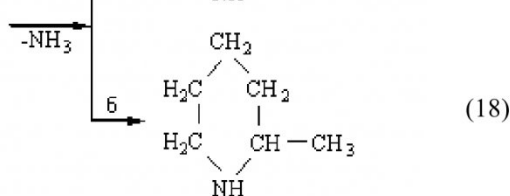
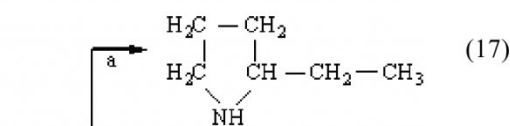
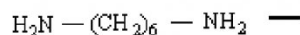
Индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атомах азота.

Реакция присоединения протонов (H^+), образовавшихся по реакции (3), например, ГМДА-ом, имеющим радикал $\text{R}=[-(\text{CH}_2)_6-]$ диамина, делает электроны более активными (16)



прочно связывающими протоны заполнителя, образуя микроармирующую систему «заполнитель – химическая добавка».

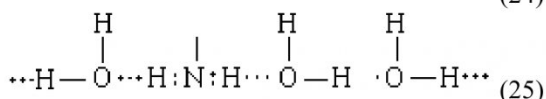
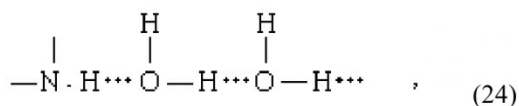
Следует отметить, что при нагревании бетонной смеси, ГМДА способен к циклизации [11] по реакциям (17,18) – маршрутами а(17) и б(18)



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 заполнителей бетона и образующимися новыми структурами в цементно-бетонном камне. Амины – ГМДА и другие: гексаметилентетрамин (ГМТА) гетероциклический (или уротропин) (19) и алифатический $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (20); дифениламин (ДФА) (21); метафенилендиамин (МФДА) (22) и правовращающийся изомер D(L)-п-левомицетина (ДЛМ) (23), о которых будет сказано ниже, выполняют роль инициаторов гидравлического растворения клинкерных (цементных) минералов C_3A , C_2S , C_3S и C_4AF , удерживают воду вблизи их поверхностей, а также поверхностей заполнителей посредством образующихся водородных связей между атомами водорода аминогрупп вторичных аминов (24), либо первичных (25) и атомами кислорода воды

Таблица 2. Показатели бетонных смесей и бетонов с добавкой левомецитина

Наименование показателей	Показатели составов бетонов			
	состав 1	состав 2	состав 3	состав 4
Цементоводное отношение	3,28	3,28	3,28	3,28
Жесткость бетонной смеси по осадке конуса, см	2,0	5,0	7,0	7,0
Массовая доля добавки, % от массы цемента	0	0,005	0,010	0,020
Предел прочности при сжатии, МПа	31,0	43,2	44,6	44,5
Морозостойкость бетона, циклы «замораживание – оттаивание»	82	более 200	более 200	более 200



Определенная доля удерживаемой воды (24,25) и воды, сорбированной центрами кристаллических решеток заполнителей бетонов, при контактах клинкерных (цементных) минералов с добавками аминов и с заполнителями десорбируются 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 бетонных смесей вступает в реакции гидратации вяжущих минералов по уравнению реакции (5).

Излишек воды, не участвовавшей в реакциях минералообразования цементно-бетонного камня, удерживается в межкристаллитном пространстве (порах) бетона молекулами аминов с образованием водных растворов, не замерзающих до низких отрицательных температур.

Вода в таких растворах не переходит в твердое состояние – лед, сопровождающийся увеличением объема примерно на 10%, и не оказывает расклинивающего действие на структурный скелет бетона.

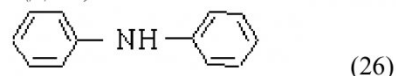
Добавки и их водные растворы, обволакивая структурные образования в затвердевшем бетоне, препятствуют их контакту между собой, приводящему, как известно, к рекристаллизации структурных образований – их укрупнению (срастанию), а, следовательно, к преждевременному разрушению бетона.

Что касается добавки ГМДА, то ввод ее в бетонную смесь в количествах 0,03–0,05% от массы цемента позволил получить прочность бетона по истечению первых суток твердения на 15% больше

прочности бездобавочного бетона.

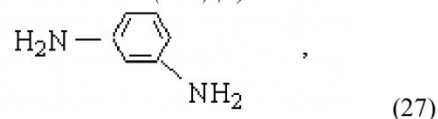
Гетероциклические углеводородные добавки

Дифениламин (ДФА)



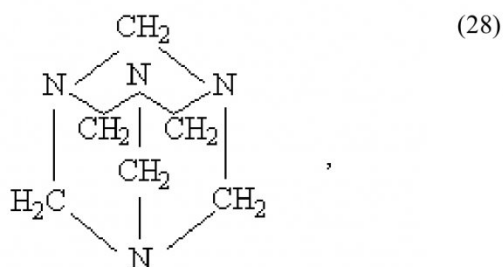
как добавка в бетонную смесь (включающую цемент, крупный и мелкий заполнители, воду) в количестве 0,05–0,30% от массы цемента ускоряла процесс набора прочности бетоном. По истечении 24 часов после изготовления бетона, включая время пропаривания, его прочность на 37% превышала прочность бездобавочного бетона.

Метафенилендиамин (МФДА)

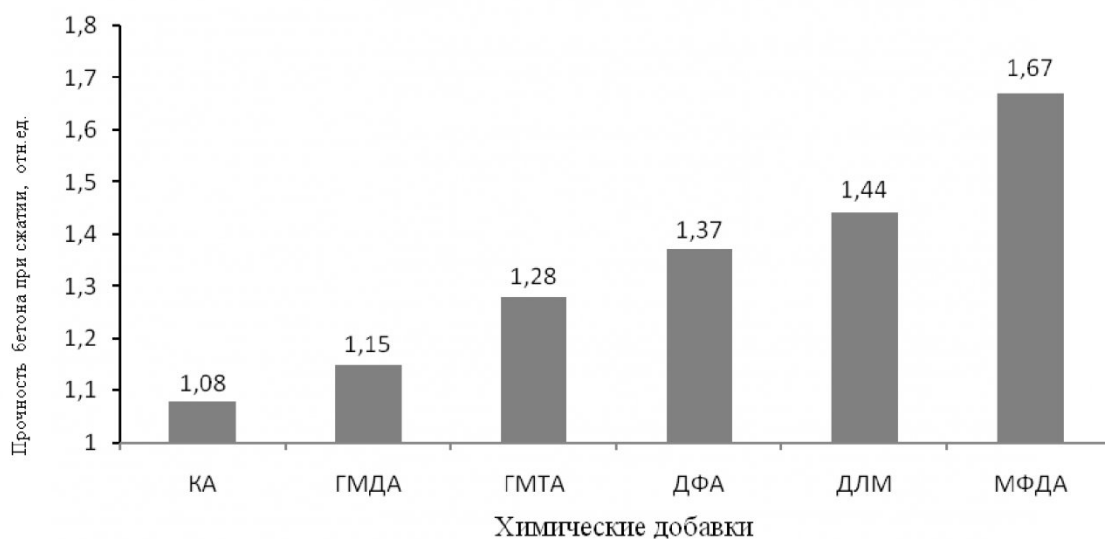


вводимый в качестве добавки в бетонную смесь (состоящую из цемента, крупного и мелкого заполнителей и воды) в количестве 0,05–0,15% от массы цемента, в конце первых суток, включая продолжительность пропаривания, позволил получить бетон прочностью на 67% больше прочности бездобавочного бетона.

Гексаметиленetetрамин (ГМТА)



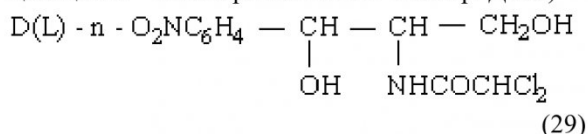
известный под названием «уротропин», вводимый в бетонные смеси в количестве 0,05–0,10% от массы цемента (содержащие также заполнители крупные и мелкие, воду), позволяет ускорить про-



Влияние химических добавок на прочность бетона, отн.ед

цесс набора бетоном прочности в возрасте одних суток, включая время пропаривания, и получить ее на 28% больше прочности бетона без добавки.

Левомецетин D(L)-трео-1-п-нитрофенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3 (правовращающийся – нелекарственный D-изомер-ДЛИМ)



добавленный в бетонные смеси в количестве 0,005–0,020% от массы цемента, (включающие также крупный, мелкий заполнители и воду) позволяет получить бетонные смеси и бетоны с прочностью выше проектной марки М300 на цементе марки М400 с показателями, приведенными в табл. 2.

Как свидетельствуют данные табл.2, добавка левомецетина в бетонные смеси повысила прочность бетона в среднем на 44%, а морозостойкость – более чем в 2 раза.

Примененные азотсодержащие углеводороды как активизаторы и катализаторы синтеза цементных бетонов можно расположить в ряд активности по показателям прироста прочности при сжатии слева направо, как показано на рисунке, где за цифру «1» принята прочность бездобавочного

бетона.

Повышение прочности бетонов, содержащих добавки азотсодержащих углеводородов, объясняется образованием водородных связей между их молекулами и молекулами воды, атомами узлов кристаллических решеток заполнителей, минералов кристаллических структур новообразований, формирующихся на основе клинкерных минералов цемента, и протонными каталитическими центрами (H^+), сорбированными на поверхности заполнителей бетонов. Имеет также место усиление как вандерваальсовых сорбционных сил, так и хемосорбционных на границах раздела твердых фаз – цементного камня и заполнителей – гравия или щебня из гравия и песка.

Алифатические и карбоциклические углеводороды как имеющие «цепочечное» и «цепочно-кольцевое» строение выполняли микроармирующие бетон функции, способствующие повышению прочности синтезированных бетонов. Это подтверждается и тем фактом, что при испытании образцов бетонов с добавками на прочность при сжатии (раздавливании) плоскости их разрушения проходили по телам крупных заполнителей, не огибая их внешних поверхностей, граничащих с цементным каменным монолитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ратинов В.В. Добавки в бетон / В.В. Ратинов, Т.И. Розенберг. -М.: Стройиздат, 1973. – С. 207.
2. Руководство по применению химических добавок в бетоне / НИИЖБ. М.: Стройиздат, 1989. – 37 с.
3. Oldinski A.G. Baustoffindustrie. 1969. – V.12. – № 10. – S. 349–352.
4. Greenberg S.A. Phys. Chem. 1957. – 61. – № 3.
5. Гасан И.Г. В сб.: Управление структурообразованием в производстве строительных материалов. - Киев: Будівельник. 1968. – С. 81–85.
6. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г. Шпыновой. Львов: Высшая школа. 1981. – 210 с.
7. Баженов Ю.М. Технология бетона: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. - М.: Высшая школа. 1987. – 210 с.
8. Ощепков И.А. О влиянии некоторых алифатических углеводородов на свойства цементного бетона / В сб. материалов междунар. н. – техн. семинара: Нетрадиционные технологии в строительстве. Томск: ТГАСУ, 1999. – Ч.2. – С. 128–130.
9. Ощепков И.А. Азотсодержащие углеводороды группы аминов в роли катализаторов и модифицирующих добавок к бетонам на основе цемента // Вестн. Кузбасского гос. тех. ун-ва. 2004. № 1. – С. 64–67.
10. Ощепков И.А. Добавка карбамида к сырьевым строительным смесям на клинкерном и гипсовом вяжущих веществах // Вестн. Кузбасского гос. тех. ун-ва. 2004. № 5. – С. 59–61.
11. Каррер П. Курс органической химии. М.: Госхимиздат. 1962. – С. 310.

□ Автор статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
– канд. техн. наук, ст. научн. сотр.,
доц. каф. технологии основного органич.
синтеза,
научн. руководитель научно-
исследовательской лаб. охраны окружаю-
щей среды КузГТУ.
тел. 3842-39-63-35