

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. М. БУТТ и Т. М. БЕРКОВИЧ

**ПРИРОДА ВЛИЯНИЯ ВОЗДУХОУДЕРЖИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ
И БЕТОНОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 IV 1948)

В последние годы уделяется много внимания вопросу введения в состав портландцемента так называемых воздухоудерживающих веществ (1-4), к которым относят древесные смолы (канифоль, винсол), животные и растительные масла, жирные и нафтеновые кислоты, их щелочные мыла и др. Будучи введены в весьма малых дозировках, указанные добавки значительно повышают морозостойкость и водонепроницаемость затвердевших растворов и бетонов, а также оказывают благоприятное влияние на свежезатворенные растворы и бетоны — повышают пластичность, снижают водопотребность и др.

Американские исследователи Кеннеди (5), Гоннермен (6) и др. полагают, что влияние этих добавок на технические свойства свежих (а также затвердевших) растворов и бетонов вызывается исключительно их воздухоудерживающей способностью, так как воздухоудержание (пористость) растворов и бетонов при этом увеличивается, — отсюда термин „воздухоудерживающие вещества“.

Механизм этого влияния указанные авторы представляют следующим образом: 1) удержанный воздух находится в виде большого числа мелких пузырьков, играющих роль инертного и эластичного заполнителя с высокой смазывающей способностью, 2) ввиду того что добавка указанных веществ к цементному тесту не производит заметного воздухоудержания, считается, что они действуют лишь в растворах и бетонах.

Мы, однако, полагаем, что теория американских исследователей не вскрывает истинной природы влияния указанных веществ. Действительно, вводимые при помолке клинкера водонерастворимые органические добавки образуют мыла с гидроокисями, возникающими при гидратации и гидролизе клинкерных минералов, вводимые же водорастворимые добавки вообще являются мылами. Таким образом, воздухоудерживающие вещества сами по себе или в период их влияния на растворы и бетоны являются типичными поверхностно-активными полукolloидами. Исследования П. А. Ребиндера и его сотрудников (7) показали, что коагуляция мыла в адсорбционном слое с образованием двухмерного сильно гидратированного геля, вызывающая гидрофилизирующий (пептизирующий) эффект, имеет место лишь при сравнительно больших концентрациях мыла ($> 0,1\%$). При меньших же концентрациях (до $0,05-0,10\%$) происходит образование мономолекулярного адсорбционного слоя, вызывающего гидрофобизирующий (флоотирующий) эффект. Это позволило П. А. Ребиндеру позже при-

менить мыла в указанных малых концентрациях для гидрофобизации капилляров цементного камня, т. е. для придания цементным бетонам и растворам водостойкости, водонепроницаемости и, тем самым, долговечности (8).

Основываясь на общих выводах теории поверхностных явлений в указанных работах П. А. Ребиндера и его сотрудников, мы полагали, что эффекты, производимые так называемыми воздухоудерживающими веществами на технические свойства растворов и бетонов, вызываются не удержанным воздухом, а в гораздо более общем виде адсорбцион-

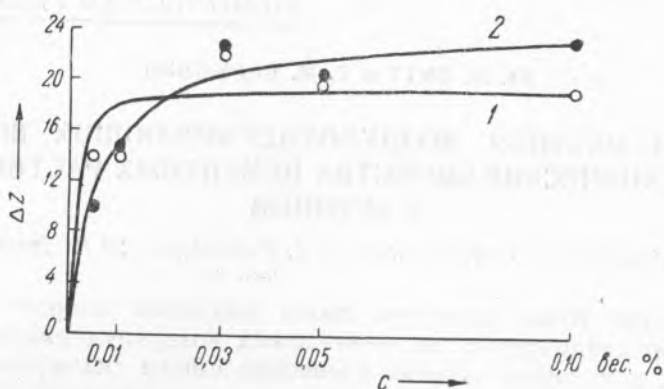


Рис. 1. Изотермы пластификации. Δz — повышение пластичности в мм по малому конусу, c — добавка в процентах веса цемента. 1 — Na-канифольное мыло ($\Delta z_m = 19,45$, $\alpha' = 0,00078$); 2 — Na-винсоловое мыло ($\Delta z_m = 24,40$, $\alpha' = 0,0061$)

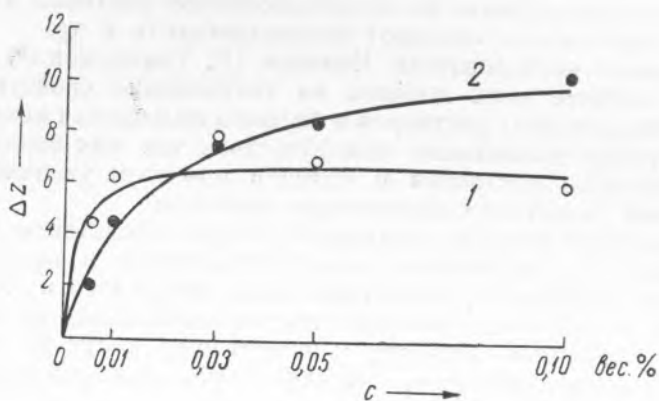


Рис. 2. Изотермы снижения водопотребности. Δz — понижение процентного отношения вода:цемент (в/ц), c — добавка в процентах веса цемента. 1 — Na-канифольное мыло ($\Delta z_m = 6,88$, $\alpha' = 0,00206$); 2 — Na-винсоловое мыло ($\Delta z_m = 12,10$, $\alpha' = 0,01936$)

ными явлениями на поверхности раздела фаз цемент — вода, связанными с поверхностно-активными свойствами этих веществ. Такие явления должны вызывать понижение поверхностной энергии на указанной поверхности раздела, т. е. сил адгезии и, как следствие, понизить вязкость и повысить пластичность цементного теста, а вместе с ним растворов и бетонов. В свою очередь, повышение пластичности должно вызвать снижение водопотребности. Пенообразующая способность мыл должна, конечно, вызвать и увеличение воздухоудерживания (пористости) растворов и бетонов. Адсорбционная природа влияния воздухоудерживающих веществ позволила нам предположить, что все их основные эффекты (7) на технические свойства свежих

растворов и бетонов должны выражаться уравнениями, подобными известному уравнению изотермы адсорбции Лангмюра:

$$\Delta z = \Delta z_m \frac{c}{c + \alpha'}, \quad (1)$$

где под Δz можно подразумевать повышение пластичности, снижение водопотребности, увеличение пористости; Δz_m — предельная величина эффекта; c — концентрация добавки; α' — константа адсорбционного равновесия.

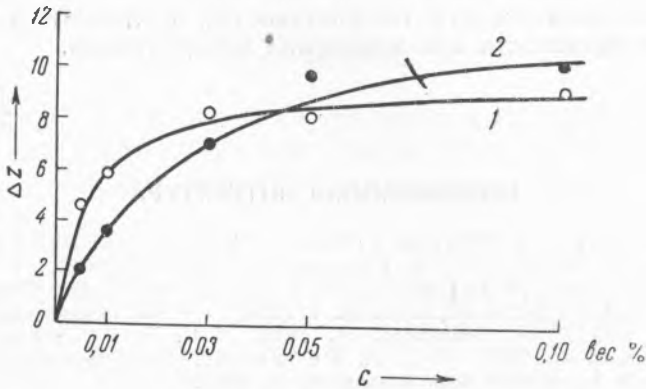


Рис. 3. Изотермы воздухоудержания. $\Delta z = w - w_0$ в объемных %, c — добавка в процентах веса цемента. 1 — Наканифольное мыло ($\Delta z_m = 9,73$, $\alpha' = 0,0068$); 2 — На винсолотовое мыло ($\Delta z_m = 13,40$, $\alpha' = 0,0268$)

Нами было изучено влияние некоторых воздухоудерживающих веществ в области их гидрофобизирующих дозировок на пластичность, водопотребность и воздухоудержание свежих цементных растворов. Состав растворов 1:3 (по весу), воздухоудерживающие добавки вводились в воду затворения. Влияние на пластичность изучалось путем измерения осадки малого конуса. Влияние на водопотребность изучалось путем подбора отношения вода:цемент, (в/ц), необходимого для достижения заданной осадки конуса. Влияние на воздухоудержание ($w - w_0$) определялось с помощью формулы пористости (в объемн. %):

$$w - w_0 = (1 - \gamma_d / \gamma_0) 100,$$

где γ_d — объемный вес раствора с добавкой и w — его воздухоудержание, а γ_0 и w_0 относятся к раствору без добавки. В качестве вяжущего был взят клинкер Щуровского завода марки „250“, который измалывался в лабораторной шаровой мельнице с 2% гипса. Из воздухоудерживающих веществ были взяты натровые мыла канифоли и винсола (в состав канифоли входят нормальные смоляные кислоты $C_{20}H_{30}O_2$, а в состав винсола — окисленные смоляные кислоты $C_{20}H_{30}O_4$ и $C_{20}H_{30}O_6$). Дозировки выражались в процентах канифоли или винсола от веса цемента. Заполнитель — москворецкий песок с модулем крупности 2,1; вода водопроводная.

На полученных экспериментальных данных мы проверили применимость уравнения (1). Проверка, как обычно (9), состояла в том, что по оси ординат мы откладывали $c / \Delta z$, а по оси абсцисс c .

Получив прямые линии $\frac{c}{\Delta z} = \frac{\alpha'}{\Delta z_m} + \frac{1}{\Delta z_m} c$, мы затем определили

$\Delta z_m = \text{ctg } \beta$ (β — угол между прямой и осью абсцисс), $\alpha' = a (\Delta z_m)$

(a — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат). По найденным таким образом значениям Δz_m и α' (отдельно для каждого эффекта) были вычислены и построены изотермы $\Delta z = \Delta z_m \frac{c}{c + \alpha'}$ (рис. 1, 2, и 3). На

этих же рисунках для сравнения нанесены полученные нами экспериментальные данные.

Приведенные рисунки показывают удовлетворительную сходимость экспериментальных данных с вычисленными изотермами.

Некоторые отступления от изотермы пластификации На-кани-фольногомыла может быть объяснено его способностью резко изменять степень дисперсности (коллоидности), а следовательно, и поверхностную активность при изменении концентрации.

Поступило
20 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Журавлев, ЖПХ, 19, 2 (1946). ² В. Ф. Журавлев и М. М. Гордон, Цемент, № 5 (1947). ³ Г. М. Рушук, там же, № 3 (1946). ⁴ Э. И. Ариэли, Бюлл. строит. техн., № 14 (1946). ⁵ Н. L. Kennedy, J. Am. Concr. Inst., 15, 6 (1944). ⁶ Н. Ф. Гоппегтеп, *ibid.*, 15, 6 (1944). ⁷ Сб. Физико-химия моющего действия, под ред. П. А. Ребиндера, Л., 1935. ⁸ П. А. Ребиндер и др., Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1937). ⁹ П. А. Ребиндер, Поверхностные явления и адсорбция, в кн. В. Наумова Химия коллоидов, Л., 1932.