

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. СТОЛЬНИКОВ

**К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ ДЕЙСТВИЯ
ВОЗДУХОВОВЛЕКАЮЩИХ ДОБАВОК В БЕТОНЕ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 III 1950)

Все применяемые в современной технологии бетона поверхностно-активные добавки, действие которых связано с адсорбционными явлениями, возникающими в бетонной смеси, разделяются на две больших группы:

1. Воздухововлекающие добавки вызывают при их добавлении к воде затворения образование в системе довольно высокодисперсной эмульсии воздуха и увеличение, таким образом, объема воздуха, устойчиво диспергированного в бетонной смеси. Такие добавки в применяемых обычно концентрациях порядка сотых долей процента от веса цемента оказывают на частицы цемента флоккулирующее действие, обусловленное их гидрофобизацией вследствие ориентированной химической адсорбции⁽¹⁾. Основным представителем этого вида добавок является исследованное нами в данной работе натровое мыло абиетиновой смолы.

2. Добавки второй группы используются в качестве пептизаторов, вызывающих разделение (дефлоккуляцию) агрегатов цементных частиц в воде на первичные частицы, облегчая их перемещение относительно друг друга и, таким образом, значительно повышая подвижность смеси на стадии, предшествующей схватыванию. Действие таких пластификаторов, типичным представителем которых являются сульфолигнаты сульфитцеллюлозного щелока и спиртовой барды, не связано с образованием эмульсии воздуха непосредственно, хотя и здесь этот эффект может иметь некоторое значение.

Впервые большое значение физико-химического исследования поверхностных явлений и роли поверхностно-активных веществ в бетоне и других дисперсных строительных материалах было установлено работами П. А. Ребиндера, выяснившего теоретические основы изготовления пенобетонов⁽²⁾, продолженными в дальнейшем им и его сотрудниками⁽³⁾, а также рядом других исследователей⁽⁴⁾.

В водных растворах исследованного нами натрового мыла абиетиновой смолы адсорбционное насыщение на границе раствор — воздух достигается при концентрации около $c = 0,1\%$, соответствующей поверхностному напряжению $\sigma = 49,3$ эрг/см². Эти растворы обладают значительной пеногенерирующей способностью, однако время существования столба пены, по измерениям в сконструированном нами пеномере, составляет даже при $c = 0,2\%$ около 30 мин., т. е. мало по сравнению со сроками схватывания цемента.

Нами установлено, что упрочнение эмульсии воздуха в системе происходит под действием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, всегда присутствующего в водной фазе бетонной смеси и образующего на поверхностях пузырьков эмульсии оболочки твердых достаточно высокодисперсных кальциевых мыл. Это было подтверждено прямыми опытами, которые показали, что при пропускании пузырьков воздуха, образованных в растворе пеногенератора, в раствор суперпластификатора, в котором введен $\text{Ca}(\text{OH})_2$, происходит значительное упрочнение эмульсии.

образователя, сквозь насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ время существования их на поверхности увеличивается приблизительно в 10 раз по сравнению с временем существования пузырьков на поверхности чистого раствора пенообразователя.

Упрочнение оболочек пузырьков происходит также в результате минерализации эмульсии мельчайшими частицами цементного порошка, доказанной нами прямыми микроскопическими наблюдениями (см. рис. 1). Особенно сильно повышается устойчивость пены и эмульсии при совместном действии этих факторов. Так, по опытам в цилиндрах длительность существования пены, образованной встрахиванием суспензии цементного порошка (1:10) в растворах поверхностно-активной добавки, составила в среднем около 3 суток и оказалась в несколько десятков раз больше по сравнению со средним временем существования в тех же условиях пены, образованной в растворах, не содержащих взвешенных частиц цемента. Параллельными опытами показано, что кварцевый порошок цементного помола ($3150 \text{ см}^2/\text{г}$) не упрочняет эмульсии воздуха и пены, а разрушает эти системы (см. табл. 1).

Рис. 1. Минерализованный пузырек воздуха в цементном растворе. $\times 200$

Таким образом, основным фактором упрочнения эмульсии воздуха является образование под влиянием ионов кальция, переходящих в раствор в процессе гидратации и гидролиза цемента, высокодисперсной коллоидной взвеси кальциевых мыл, бронирующих поверхность пузырьков, а также флотационное покрытие этих пузырьков мельчайшими частицами цемента, гидрофобизированными вследствие химической фиксации адсорбционного слоя кальциевых мыл на их поверхности.

Действие поверхностно-активной добавки через образование эмульсии пузырьков воздуха в смеси песка с водой состоит в значительном увеличении подвижности смеси, причем эффективность поверхностно-активной добавки зависит от гранулометрического состава песка. Геометрический анализ формы и размеров поровых пространств показал, что наиболее благоприятные условия для механического удержания эмульгированного воздуха в системе, состоящей из песка и воды, при средних размерах диаметров пузырьков воздуха около 0,1 мм имеют место при диаметре зерен песка 0,5—0,6 мм. Этот вывод подтвержден нами экспериментальными данными. Кривая воздухоудержания монодисперсных песчаных фракций имеет максимум при диаметре зерен около 0,65 мм (см. рис. 2).

Анализ причин повышения подвижности песчано-водных смесей позволяет считать, что оно может быть объяснено понижением капиллярных сил в результате увеличения объема водной фазы вследствие насыщения ее пузырьками воздуха, а также механическим эффектом облегчения взаимного перемещения частиц песка, разделенных воздушными пузырьками с избыточным внутренним давлением. Действие добавки и эмульгированного ею воздуха на структурно-механические

Таблица 1
Среднее время существования пены (опыты в цилиндрах)

Концентрация раствора в %	Чистый раствор	Суспензия цемента 1:10	Суспензия кварца 1:10
	Средн. время существования пены в мин.		
0,02	31	3900	26
0,04	54	4000	35
0,08	103	4100	40
0,10	105	4300	50
0,20	112	4250	50

свойства цементно-водных смесей (паст) оказалось обратным действию их на песчано-водные смеси и вызывало упрочнение паст, выражавшееся в том, что по мере увеличения количества добавки и соответственного повышения процента содержания воздуха в пасте подвижность пасты постепенно уменьшалась.

Упруго-пластично-вязкие свойства этих паст и изменения их под действием добавки были изучены методом тангенциальном смещающей пластинки, разработанным П. А. Ребиндером (5, 6) и впервые примененным нами к исследованию этих систем.

В результате изучения кривых кинетики деформаций при постоянной нагрузке $\varepsilon(\tau)$ — кривых последействия и релаксационной ползучести, модель цементно-водной пасты представляется в виде сложного тела, состоящего из тела Максвелла — Шведова и кельвинова тела.

Для портланд-цемента (химический состав: SiO_2 22,2%, Al_2O_3 8,3%, Fe_2O_3 2,6%, CaO 62,6%, MgO 2,0% и SO_3 1,8%) упрочняющее действие добавки выразилось в том, что предел упругости (текучести) цементно-водной пасты, равный в отсутствие добавки $P_k = 1240 \text{ дин}/\text{см}^2$, увеличился при введении 0,3% добавки более чем в 10 раз. Кроме P_k , увеличенными в результате введения добавки оказались и прочие константы: E_1 , E_2 , η_1 и η_2 (см. табл. 2).

Таблица 2

Константы	Цементно-водная паста	
	без добавки	0,3% добавки
E_1 , дин/ см^2 . . .	$4,45 \cdot 10^5$	$15,6 \cdot 10^5$
E_2 , " . . .	$1,93 \cdot 10^5$	$21,8 \cdot 10^5$
η_1 , пуз . . .	$3,8 \cdot 10^6$	—
η_2 , " . . .	$1,8 \cdot 10^6$	$120 \cdot 10^6$
P_k , дин/ см^2 . . .	1240	20000

менялась двойная кювета с разрезной перегородкой. Пластина вдвигалась сбоку через прорезь в отделение кюветы, заполненное испытуемой пастой, что позволяло обеспечить надежный контакт пластины с пастой и исключить возможность ее проскальзывания при приложении нагрузки.

С целью выяснения изменения упруго-пластично-вязких свойств цементных и кварцево-водных паст были исследованы адсорбционные процессы в этих системах, причем была обнаружена значительная адсорбционная способность цементного порошка, адсорбирующего поверхностью-активный реагент из водного раствора и химически фиксирующего его в поверхности цементных частиц (см. табл. 3).

Адсорбция реагента на кварцевом порошке, тщательно освобожденном от активирующих ионов кальция, не обнаружена. Наряду с этим, кварцевый порошок, активированный ионами кальция, адсорбирует добавку и дает пасту, являющуюся моделью цементного порошка в воде; такая паста обнаруживает также упрочнение при введении поверхностью-активной добавки.

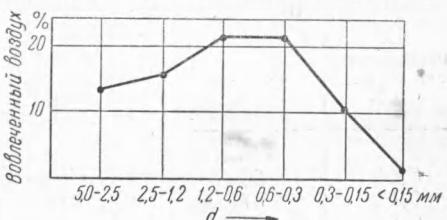


Рис. 2. Кривая воздухоудержания моно-дисперсных фракций песка

При изучении тем же методом действия добавки на упруго-пластично-вязкие свойства кварцево-водных паст из кварцевого порошка цементного помола установлено резкое разжижение последних в присутствии эмульгированного воздуха. Модуль упругости такой пасты на сдвиг E_1 уменьшился почти в 100 раз (7).

Следует отметить, что при применении метода тангенциальном смещающей пластинки для изучения свойств концентрированных паст существенным оказалось несколько видоизменить методику. Для работы нами

Выполненное исследование позволяет утверждать, что повышение механической прочности цементной пасты на стадии, предшествующей схватыванию, при введении в нее натрового мыла абиетиновой смолы обусловлено коагуляционно-флотационным эффектом, заключающимся в

Таблица 3

Равновесная концентрация c в %	$A \cdot 10^4$ г/г
0,01	23
0,03	37
0,04	48
0,06	57
0,07	60
0,09	68

флоккуляции частиц и возникновении агрегатов из адсорбционно-гидрофобизированных частиц цемента и пузырьков воздуха и дополнительных связей между этими агрегатами.

Коагуляционное структурирование системы под действием реагента изучалось также при помощи предложенной нами новой методики исследования седиментационного самоуплотнения концентрированных паст. Методика основана на наблюдении перемещения небольшой уравновешенной пластиинки, «зашемленной» в испытуемой пасте и увлекаемой оседающей пастой, и позволяет изучать самоуплотнение паст в тех случаях, когда визуальное наблюдение границы раздела фаз не может быть осуществлено. Применение

этой методики позволило, в частности, четко выявить принципиальное отличие действия обоих типов добавок, о котором упомянуто выше. Добавки первого типа, вызывающие коагуляционно-флотационное структурирование цементной пасты, уменьшают седиментационное самоуплотнение ее. Добавки второго типа в результате пептизации пасты увеличивают седиментационное самоуплотнение системы.

Действие поверхностно-активного реагента на ход процессов гидратации цемента изучалось нами также при помощи электронного микроскопа.

Как показало выполненное исследование, в результате введения добавки возникает модифицирование кристаллических образований на поверхности цементных частиц, сводящееся к измельчению кристаллических продуктов гидратации⁽⁸⁾, что в последующем выражается в увеличении деформативной способности затвердевшего бетона.

Из изложенного видно, что физико-химическую основу действия воздухововлекающих добавок в бетонных смесях и растворах составляют адсорбционные процессы, возникающие на границах раздела фаз системы. Это позволяет обобщить полученные выводы на обширную группу добавок, принадлежащих по их коллоидно-химической природе к той же категории, что и исследованное нами натровое мыло абиетиновой смолы.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру за внимание и помощь при выполнении настоящей работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт гидротехники им. Б. Е. Веденеева, Ленинград и
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Поверхностные явления, в кн. В. Наумова Химия коллоидов, 1932. ² П. А. Ребиндер и др., Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1937). ³ П. А. Ребиндер, Бюлл. строит. техн., № 17—18 (1946). ⁴ Ю. М. Бутт и Т. М. Беркович, ДАН, 60, № 9 (1948). ⁵ С. Я. Вейлер и П. А. Ребиндер, ДАН, 49, 354 (1945). ⁶ Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. журн., № 3 (1948). ⁷ В. В. Столников, Изв. ВНИИГ, 41 (1949). ⁸ В. В. Столников, ДАН, 71, № 2 (1950).