

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. М. БУТТ и Т. М. БЕРКОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 24 I 1951)

Развитие физико-химии дисперсных систем, как основы современной технологии строительных материалов, привело в последние годы к новому методу улучшения строительных свойств цементов (1). Этот метод заключается в введении в состав цементов или изготовленных на них строительных растворов и бетонов некоторых органических веществ, в малых дозировках обладающих поверхностно-активными свойствами или дающих продукты взаимодействия с гидратированным цементом, обладающие указанными свойствами.

К ним относятся «воздухоудерживающие» — пенообразующие добавки, а также пептизаторы, препятствующие образованию коагуляционных структур и таким образом, как это показал П. А. Ребиндер (2), повышающие пластичность и резко изменяющие условия схватывания цементов.

Нами ранее была подтверждена (3) адсорбционная природа влияния некоторых органических добавок на такие свойства свежесозаворенных бетонов и растворов, как пластичность, водопотребность, воздухосодержание, а также на прочность и пористость затвердевших систем (4).

Исследование влияния смоляных кислот $C_{20}H_{30}O_2$ (канифоль) и $C_{20}H_{30}O_{4-6}$ винсол (абиетиновая смола) выявило зависимость этого влияния от минералогического состава портланд-цементов (5).

Аналогичные данные были получены нами при изучении влияния сульфитно-спиртовой барды (сульфолигнаты кальция) в оптимальной (6, 7) дозировке 0,2 вес. % сухого вещества на поведение чистых клинкерных минералов — мономинеральных цементов (см. табл. 1 и 2).

Эти факты указывают на то, что введение органических добавок оказывает избирательное действие на гидратацию различных компонентов портланд-цемента.

Таблица 1

Отношение срока схватывания мономинерального цемента с добавкой 0,2% сульфитно-спиртовой барды к сроку схватывания этого же цемента без добавок

	Мономинеральные цементы из клинкерных минералов			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Замедление начала схватывания	7	27	3	6
Замедление конца схватывания	22	25	3	10

Таблица 2

Влияние сульфитно-спиртовой барды на водоудерживающую способность клинкерных минералов (расход цемента на одно испытание по (8) — 18 г, В/ц = 2,0)

Время в мин.	Объем осадка (осевшего теста) в см ³					
	C ₃ S		C ₂ S		C ₄ AF	
	чистый	+0,2% барды	чистый	+0,2% барды	чистый	+0,2% барды
0	37	39	38	39	42	42
0,5	33	34	30,5	38,8	39	34
1,0	29	32	24,2	38,5	37	28
1,5	27	30	20,0	38,5	33	23
2,0	26	28	17,5	38,5	28	20
2,5	25	26	16,0	—	24	18
3,0	24	24	15,5	—	20	16
3,5	24	22	15,5	—	18	16
4,0	—	20	—	—	17	—
4,5	—	19	—	—	16	—
5,0	—	18	—	—	15	—
5,5	—	17	—	—	15	—
6,0	—	17	—	—	—	—
Кэффиц. полного водоотделения в %	35,2	56,5	59,2	1,3	64,3	61,9

Согласно воззрениям А. А. Байкова (9), а также более поздним исследованиям в этой области, химический состав и микроструктура новообразований гидратированного цемента, а также соотношения между этими новообразованиями существенно зависят от скорости (глубины) гидратации его отдельных компонентов.

Петрографические исследования В. В. Лапина (10) установили, что изменение режима твердения (запарка) клинкерных минералов и цементов сопровождаются изменением в соотношении между коллоидной и кристаллической фазами цементного камня.

По данным Кивилия (11), в результате автоклавной обработки можно получить в цементном камне такие соединения, как кристаллический гидрат трехкальциевого силиката, который отсутствует в цементном камне, затвердевшем при обычных условиях.

Все это дает основание полагать, что введение органических добавок, избирательно изменяющих глубину гидратации отдельных клинкерных минералов, также приводит к сдвигу соотношения между индивидуальными химическими новообразованиями и их дисперсными состояниями.

Известно, что основную массу твердеющего портланд-цементного камня составляют коллоидные образования — гели и студни. Одной из общих особенностей некоторых гелей и студней является их способность образовывать при диффузии постороннего реагента кольца Лизеганга.

Исследования Н. П. Ильиной в области естественной и искусственной карбонизации портланд-цементных растворов, изготовленных без органических добавок (диффузия CO₂), не обнаружили образования таких колец — ритмов (12). Однако З. Л. Борисовой и О. С. Лавровых эти ритмы были найдены при диффузии CO₂ в известково-песчаные растворы (12). Следовательно, можно полагать, что образование ритмов не является обязательным свойством коллоидной фазы затвердевших вяжущих веществ, а зависит от ее структуры. С другой стороны, есть основания считать, что если цементный камень, полученный на дан-

ном цементе, не показывал образования ритмов, а затем, после введения в состав цемента некоторых веществ, стал показывать их, то это означает, что такие добавки влияют на микроструктуру коллоидной фазы цементного камня.

Нами было изучено влияние канифоли и винсола на микроструктуру цементного камня специально разработанным методом сероводородной диффузии.

Образцы — пластичные кубы $2 \times 2 \times 2$ см — изготовлялись из портланд-цементного раствора 1:3; режим предварительного хранения образцов в течение 28 суток — стандартный. После указанного срока образцы помещались в сероводородную камеру, снабженную гидравлическим затвором. Концентрация H_2S в газовой камере определялась с помощью прибора типа Орса, в один из сосудов которого был налит 3% раствор J_2 в КЖ. Наблюдения показали, что концентрация H_2S колебалась в пределах 0,6—4,5 объемн. %. Диффузия H_2S очень легко могла наблюдаться по окраске излома образца, образующейся за счет образования сульфидов железа.

На рис. 1 показан свежий излом образцов после 3-месячного их пребывания в сероводородной камере.

Как видно из приведенного рисунка, большинство образцов, изготовленных с органическими добавками, показало образование ритмов, которые выделялись от слабо окрашенной области излома более густой окраской (темносиняя — фиолетовая).

Таким образом, можно считать доказанным, что адсорбция добавок на зернах цемента (мономинералах) и их избирательное действие на гидратацию различных компонентов портланд-цементного клинкера оказывают влияние на физико-химическую структуру цементного камня.

Этот вывод согласуется с результатами исследований В. В. Стольникова⁽¹³⁾, А. В. Саталкина и М. Б. Кублановой⁽¹⁴⁾ и С. В. Шестоперова с сотрудниками⁽¹⁵⁾.

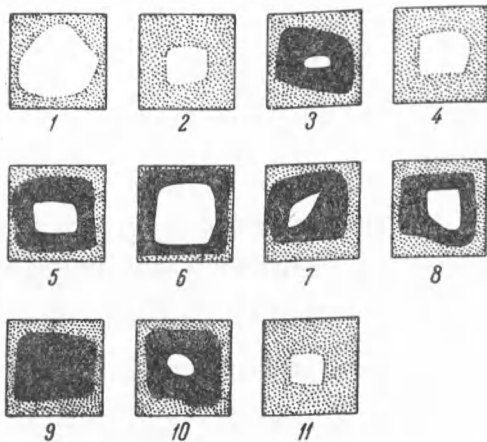


Рис. 1. Свежая поверхность излома образца после сероводородной диффузии, 1—без добавок; 2 — Na-абиетинового мыла 0,01%; 3 — Na-абиетинового мыла 0,03%; 4 — Na-абиетинового мыла 0,05%; 5 — Na-абиетинового мыла 0,10%; 6 — абиетиновая смола 0,10%; 7 — Na-канифольное мыло 0,005%; 8 — Na-канифольное мыло 0,01%; 9 — Na-канифольное мыло 0,03%; 10 — Na-канифольное мыло 0,05%; 11 — Na-канифольное мыло 0,10%

Поступило
20 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Тезисы доклада на сессии о достижениях науки в области силикатов, посвященной 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Л., 1947.
- ² П. А. Ребиндер, Бюлл. строит. техн., № 17—18 (1946).
- ³ Ю. М. Бутт и Т. М. Беркович, ДАН, 60, № 9 (1948).
- ⁴ Ю. М. Бутт и Т. М. Беркович, ЖПХ, 23, 7 (1949).
- ⁵ Ю. М. Бутт и Т. М. Беркович, ДАН, 61, № 3 (1949).
- ⁶ Э. И. Ариэли, Бюлл. строит. техн., № 10 (1947).
- ⁷ В. И. Сорочер, там же, № 10 (1947).
- ⁸ В. Н. Юнг и Ю. М. Бутт, Цемент, № 4—5 (1941).
- ⁹ А. А. Байков, Техн.-экономич. вестн., 3, в. 6—7 (1923).
- ¹⁰ В. В. Лапин, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 14 (1939).
- ¹¹ В. Ф. Журавлев, ЖПХ, 19, 2 (1946).
- ¹² Физико-химическая структура цементных и известковых растворов, 1945.
- ¹³ В. В. Стольников, ДАН, 71, № 2 (1950); 72, № 2 (1950).
- ¹⁴ А. В. Саталкин и М. Б. Кубланова, ДАН, 72, № 3 (1950).
- ¹⁵ С. В. Шестоперова, ДАН, 70, № 6 (1950).