

УДК 661.185.1:691.33

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. А. АЛЬТШУЛЕР, Т. В. ЛОЖКИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МАССООБМЕН В ПОРИСТОМ БЕТОНЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 VI 1969)

Возможность регулирования свойств бетонной смеси с помощью добавок п.а.в. была показана в ряде работ П. А. Ребиндера и его школы (1-7). Эти исследования относятся в основном к области тяжелых бетонов, влияние п.а.в. в которых определяется их действием на цементное тесто.

В легких бетонах, в отличие от тяжелых, пористый заполнитель вследствие его большой удельной поверхности вносит существенное изменение в распределение п. а. в. между компонентами бетонной смеси, что может привести к модификации свойств не только цемента, но и заполнителя. В легких бетонах действительное количество воды, связанное с цементным клеем, значительно меньше количества введенной в бетонную смесь воды, поскольку существенная связь ее отсасывается капиллярно-пористым легким заполнителем (8, 9).

Величина водопоглощения заполнителя в зависимости от пористой структуры последнего может достигать больших значений, что приводит к избыточной влажности готового изделия, к перераспределению этой влаги между заполнителем и цементом и к связанному с этим изменению прочности; именно поэтому изучение влияния п.а.в. на возможность уменьшения количества воды затворения в легком бетоне представляет интерес.

При затворении бетона большинство гранул пористого заполнителя оказывается полностью погруженным в цементный раствор и, благодаря заземлению внутри гранул воздуха, их поведение подобно системе тупиковых капилляров, для которых предельная начальная степень пропитки  $\varphi_0$  является функцией атмосферного  $P_a$  и капиллярного  $P_k$  давлений (10):

$$\varphi_0 = P_k / (P_k + P_a). \quad (1)$$

Изменение водопоглощения под действием п.а.в. выражается формулой

$$\varphi_0 / \varphi_1 = \sigma_0 (rP_a + 2\sigma_1) / \sigma_1 (rP_a + 2\sigma_0), \quad (2)$$

где  $\sigma_0$ ,  $\sigma_1$  — поверхностное натяжение воды без п.а.в. и с добавкой п.а.в. соответственно;  $\varphi_1$  — водопоглощение из раствора п.а.в.;  $r$  — радиус пор.

Из (2) видно, что при малых значениях радиусов пор, т. е. при  $rP_a \ll \sigma$ , изменение поверхностного натяжения, достигаемое введением п.а.в., не приводит к заметному изменению пропитки тупиковых и квазитупиковых пор, т. е.  $\varphi_0 / \varphi_1 \sim 1$ .

Добавки п.а.в. заметно влияют на пропитку тупиковых капилляров, начиная с  $r > 10^{-4}$  см, когда реализуется неравенство  $rP_a > \sigma$  и выражение (2) переходит в

$$\varphi_0 / \varphi_1 \approx \sigma_0 / \sigma_1.$$

Сложность оценки возможного влияния п.а. в. на величину водопоглощения пористых заполнителей из цементного теста связана с тем, что водопоглощение пористых заполнителей, определяемое в стандартных условиях, не соответствует таковому в бетонных смесях, так как водопоглощение его из цементного теста подчиняется иным закономерностям.



В бетонной смеси происходит борьба за воду двух конкурирующих между собой капиллярно-пористых систем: пористого заполнителя и цементного клея, величины и соотношения капиллярных свойств которых и

определяют характер влагообмена в легком бетоне.

В этом случае водопоглощение пористого заполнителя  $\varphi^*$  описывается уравнением

$$\varphi^* = \frac{P_{к(з)} - P_{к(ц)}}{P_{к(з)} - P_{к(ц)} + P_a},$$

где  $P_{к(з)}$ ,  $P_{к(ц)}$  — капиллярные давления, характеризующие капиллярные свойства заполнителя и цемента.

Если  $P_{к(з)} > P_{к(ц)}$ , то из (1) и (4) видно, что водопоглощение пористого заполнителя, погруженного в другую капиллярно-пористую систему — цементное тесто, всегда ниже водопоглощения, определяемого в стандартных условиях (11, 12).

Обозначив  $1/r_{(з)}$  —  $1/r_{(ц)} = 1/R$  и сравнивая водопоглощение заполнителя

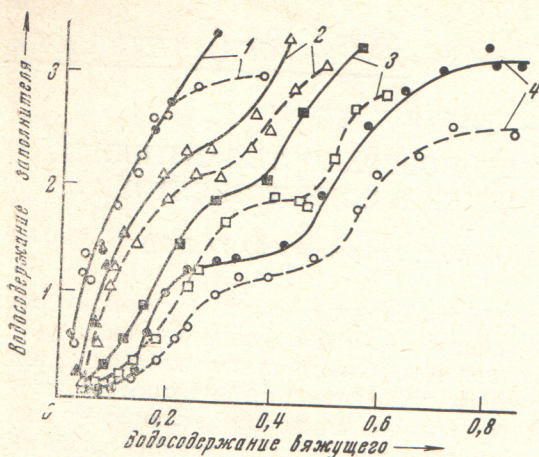


Рис. 1. Кривые распределения воды затворения между пористым заполнителем и вяжущим (или моделью вяжущего) состава 1 : 1. 1 — на обычном днепровском песке; 2 — на молотом песке,  $S_{уд} = 1400 \text{ см}^2/\text{г}$ ; 3 — на молотом песке,  $S_{уд} = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$ ; 4 — на цементе; сплошные кривые без добавки п.а.в., штриховые — с добавкой п.а.в. (сульфонол,  $C_0 = 1 \text{ г/л}$ )

из цементного теста с добавкой п.а.в. и без нее, получим выражение, аналогичное (2):

$$(\varphi_0 / \varphi_1)^* = \sigma_0 (R P_a + 2\sigma_1) / \sigma_1 (R P_a + 2\sigma_0). \quad (5)$$

Если  $R P_a \gg \sigma$  или  $r_{(з)} > \frac{\sigma}{P_a + \sigma/r_{(ц)}}$ , то

$$(\varphi_0 / \varphi_1)^* \approx \sigma_0 / \sigma_1, \quad (6)$$

т. е. изменение водопоглощения пористого заполнителя из цементного теста также пропорционально изменению поверхностного натяжения раствора, вызванного этой добавкой. Заметим, что введение п.а.в. в бетонную смесь действует более эффективно на водопоглощение пористого заполнителя по сравнению с обычными условиями пропитки, так как  $\sigma / (P_a + \sigma/r_{ц}) < \sigma / P_a$ . Приведенные выше данные дают возможность оценить влияние п.а.в. на распределение влаги в пластичных смесях.

Расчеты распределения влаги в жестких смесях затруднены в силу того, что при низких содержаниях влаги последняя удерживается более мощными капиллярными силами, и в настоящее время зависимость капиллярного давления от влажности определяется лишь эмпирическим путем (13). В связи с этим нами было проведено экспериментальное исследование распределения влаги в легком бетоне и его моделях (рис. 1).

В качестве вяжущего был использован шлакопортландцемент с удельной поверхностью  $3700 \text{ см}^2/\text{г}$ , а в качестве его моделей — фракции днепровского песка с удельной поверхностью 100, 1400 и  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$ . В качестве заполнителя был выбран вспученный перлитовый песок фракции 0,5—6 мм с объемным весом  $80 \text{ кг/м}^3$ . Приготовленную бетонную смесь разделяли и определяли содержание воды в цементном тесте известным методом (14), а из уравнения материального баланса — водосодержание заполнителя. Как и следовало ожидать, водопоглощение пористого запол-



ителя уменьшается как при введении п.а.в. (рис. 1), так и с увеличением дисперсности вяжущего (рис. 2).

Однако при малых количествах воды затворения, когда водопоглощение заполнителя определяется порами малого радиуса, размеры их не удовлетворяют условию (3), и введение п.а.в. не приводит к изменению водопоглощения заполнителя до тех пор, пока количества воды затворения не будут достаточными для пропитки пор большого радиуса (кривая 1 на рис. 1). При проявлении капиллярных свойств «вяжущего», когда влияние п.а.в. на водопоглощение заполнителя определяется условием (6), даже при малых количествах воды затворения ощущимо уменьшение водопоглощения заполнителя под действием п.а.в. (кривые 2 и, особенно, кривые 3 и 4 на рис. 1).

Наличие пологих участков на кривых распределения (рис. 1), которые соответствуют постоянному значению водопоглощения заполнителя при увеличении количества воды затворения, характерно для данного вида заполнителя. Эта величина водопоглощения, называемая минимальной водопотребностью пористого заполнителя, возрастает с ослаблением капиллярных свойств вяжущего.

Несмотря на то, что капиллярные свойства цемента и его модели — песка с удельной поверхностью  $3500 \text{ см}^2$  почти одинаковы, минимальная водопотребность заполнителя из цементного теста значительно ниже, что связано с наложением гидратационных свойств цемента на его капиллярные; это и предопределило дальнейший ход кривых распределения для бетонной смеси при последующих увеличениях количества воды затворения.

Различие действия п.а.в. на легкие бетоны и бетоны с непористым заполнителем проявляется в том, что водопотребность непористого заполнителя практически не зависит от В/Ц.

Анализ кривых распределения воды между компонентами бетонной смеси приводит к выводу о существовании участка на кривой распределения, которому соответствует состав бетона с оптимальным содержанием воды, обеспечивающий максимальную прочность бетона. Ему соответствует переход от горизонтального участка кривой к наклонному, в котором водопоглощение заполнителя равно его минимальной водопотребности, а количество воды, связанной с вяжущим, определяется его гидратационным и капиллярным насыщением.

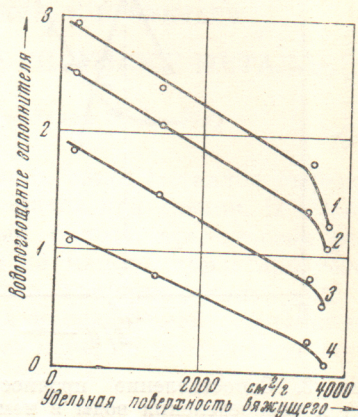


Рис. 2. Водопоглощение пористого заполнителя из смесей с разными капиллярными свойствами для  $(В/Ц)_{затв} = 0,4$  (1), 0,3 (2), 0,2 (3), 0,1 (4)

Таблица 1

П. а. в.	Уравнения, описывающие распределение воды в бетонной смеси	Оптимальное водно-цементное отношение	
		выч.	эксп.
Без п. а. в.	$(В/З) = 8,5 (В/Ц) - 0,85 n - 1,85$ $(В/З)_{\min} = 0,80$	0,61 1,06	0,55 для состава 1 : 2 1,0 для состава 1 : 5
ОП-7	$(В/З) = 4,40 (В/Ц) - 0,62 n - 0,13$ $(В/З)_{\min} = 0,60$	0,52	0,50 для состава 1 : 2
Натриевая соль диалкилдитиофосфорной кислоты	$(В/З) = 3,1 (В/Ц) - 0,40 n + 0,25$ $(В/З)_{\min} = 0,65$	0,48	0,50 для состава 1 : 2



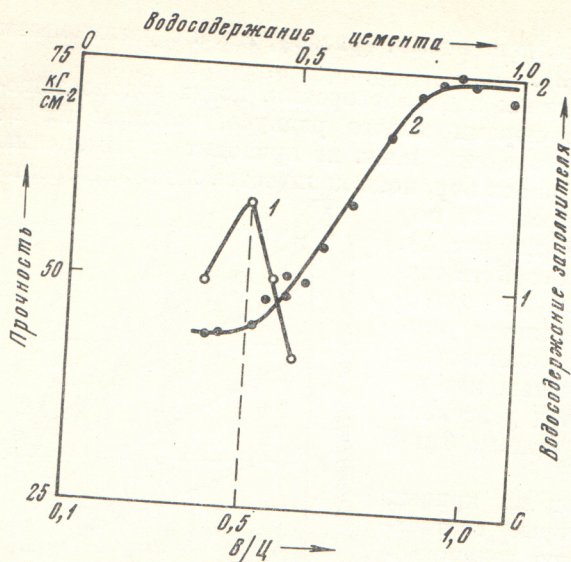


Рис. 3. Сопоставление прочности перлитобетона (1) и распределения воды в нем (2) (состав 1 : 2, добавка ОП-7)

Определение прочности опытных образцов перлитобетона разного состава с разными добавками п.а.в. показало достоверность сделанного предположения: наибольшая прочность образцов достигается именно при таком содержании воды, которое соответствует особой точке на кривых распределения (рис. 3). Эти оптимальные количества воды затворения можно определить по формулам, описывающим распределение воды в данной системе в присутствии того или иного п.а.в. Для перлитобетонных смесей эти уравнения представлены в табл. 1.

Найденные из приведенных уравнений оптимальные количества воды затворения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, приведенными в табл. 1, где  $(В/Ц)$  и  $(В/З)$  — водосодержания цемента и заполнителя в бетонной смеси;  $n$  — отношение количеств заполнителя к цементу в единицах объема. Таким образом, построение кривых распределения воды в пористом бетоне дает возможность технологам без проведения многочисленных и трудоемких опытных замесов определять по этим кривым распределения оптимальные количества воды затворения и влияние п.а.в. на это количество.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности  
Киев

Поступило  
13 VI 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Химич. наука и пром., 4, 554 (1959). <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Г. И. Логинов, Вестн. АН СССР, 10, 47 (1951). <sup>3</sup> П. А. Ребиндер, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 4, 362 (1966). <sup>4</sup> М. И. Хигерович, Х. М. Лейбович, Г. И. Горчаков, Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки в бетонах и растворах, М., 1953. <sup>5</sup> М. И. Хигерович и др., Улучшение свойств цементов и бетонов добавками синтетических продуктов нефтехимии, М., 1964. <sup>6</sup> В. В. Стекольников, Воздуховывлекающие добавки в гидротехническом бетоне, 1953. <sup>7</sup> А. В. Саталкин, М. В. Кубланова, ЖПХ, № 23, 10, 1023 (1950). <sup>8</sup> А. А. Аракелян, Тр. совещ. по теории технологии бетонов, Тбилиси, 1950, стр. 329. <sup>9</sup> М. З. Симонов, Тр. совещ. по теории технологии бетонов, Тбилиси, 1950, стр. 269. <sup>10</sup> Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, Сборн. Исследования в области поверхностных сил, 1964; Research in Surface Forces, N. Y., 1966, p. 203. <sup>11</sup> J. W. Амух, D. M. Bass, R. L. Whiting, Physical Properties, N. Y.—London, 1960. <sup>12</sup> В. Л. Абрамов, Вопросы технологии изготовления бетонных и железобетонных конструкций, М., 1966, стр. 38. <sup>13</sup> А. В. Захаров, Матер. науч. техн. конф. работников строительных организаций и строительного факультета Саратовского политехнического института, 1, Саратов, 1963, стр. 75. <sup>14</sup> Р. Л. Певзнер, Контроль производства керамических строительных материалов, 1957.