

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СИСТЕМЫ
„ЛИГНОСУЛЬФОНАТ - ВОДА ЗАТВОРЕНИЯ”

Кучеренко А.А., Долобанько Е.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Рассмотрено структурное взаимодействие добавки пластификатора с водой затворения.

Выбор вида и количества добавок, особенно комплексных, а также проектирование состава бетона с ними, изучено довольно подробно. Однако оптимальное содержание и соотношение между собой многих, особенно дорогостоящих компонентов, подбирают эмпирически. Так, химические, полимерные, порошковые и комплексы добавок связывают с расходом вяжущего, хотя такие же зависимости можно получить и в случае связи их с количеством заполнителей. У каждой добавки есть свои функциональные группы и выбор соответствия или совместимости их друг с другом, и оптимальное количество пока приходится подбирать экспериментально. Поведение их друг с другом и со средой обитания тоже на уровне предположений. При этом очевидно наличие синергизма и высоких прочностей бетона. Представляется, что истоки взаимодействия функциональных групп добавок друг с другом, а потом с вяжущим заложены уже в системе „добавка - вода затворения.” Где: добавка или комплекс добавок - „объект”, а вода затворения - „окружающая среда”. Поэтому и предпринята попытка изучить подобную систему на примере добавки лигносульфоната технического (ЛСТ) в продолжении статьи [1] и микрокремнезема (МК), воспользовавшись его технической характеристикой по данным [2]. Расход МК на 1м³ бетона составил 5% от массы цемента. Во всех наших расчетах приняты усредненные величины показателей свойств принятых веществ. Системный подход в исследованиях заключается в последовательном рассмотрении поведения материалов от простых к сложным системам. Но в любых из них общей служит система „объект-среда”. Согласно нормативным документам добавки вводятся в состав бетонной смеси с водой затворения. Поэтому на нашем пути исследований первой встречается система „ЛСТ-вода затворения”, т.е. в качестве объекта рассматривается ЛСТ, а в качестве окружающей его среды - вода затворения (H₂O). Рассмотрим свойства каждого из них, табл. 1, и результаты

теоретического расчета материально-структурного состояния системы ЛСТ-Н₂О.

Таблица 1. Материально-структурное состояние системы ЛСТ-Н₂О

№ п/п	Наименование показателей	Величины
1.	Расход ЛСТ на 1 м ³ бетона, г	940
2.	Количество молекул ЛСТ в 1 м ³ бетона, шт	100×10^{20}
3.	Количество молекул ЛСТ в 1 л воды, шт	476×10^{17}
4.	Количество молекул Н ₂ О в 1 л воды, шт	910×10^{23}
5.	Количество молекул Н ₂ О, адсорбированных на 1 молекулу ЛСТ, шт	191×10^4
6.	Количество молекул Н ₂ О, адсорбированных в 1 монослой на 1 молекуле ЛСТ, шт	5250
7.	Количество слоев молекул Н ₂ О на 1 молекулу ЛСТ, шт	364
8.	Толщина слоя молекул Н ₂ О на 1 молекуле ЛСТ, мк	1
9.	Толщина водной прослойки между двумя рядом расположенными молекулами ЛСТ, мк	2
10.	Фактическая концентрация водного раствора ЛСТ, %	0,45
	Силы притяжения между двумя, рядом расположенными молекулами ЛСТ, н	0
	Силы тяжести 1 молекулы ЛСТ, см/сек	960×10^{-24}

Вода затворения постоянно в движении. И если вспомнить о вечном двигателе, то этому определению больше всего отвечает электрон в составе вещества и молекула воды как вещество. В любой момент времени точка координат электрона и молекулы воды разная. Причина этого в разных физико-химических свойствах каждой молекулы Н₂О. Нельзя войти в одну реку дважды, имея в виду, что вода течет. Но и в замкнутом водоеме (любой вместимости) нельзя войти в одну и ту же воду дважды, имея в виду структурное и ориентационное расположение каждой молекулы воды относительно соседних. Спустя любой момент времени одна молекула Н₂О со своими индивидуальными свойствами и ориентацией будет иметь рядом уже другие молекулы воды со своими свойствами, но отличными от прежних молекул и их ориентации. В данном случае речь идет о молекулах и их свойствах а также о диполях этих же молекул и их ориентации относительно друг друга.

Молекула воды затворения, H_2O , - понятие условное, эталон, как и марка бетона. Реально же никогда одна молекула воды не похожа на другую. В идеале, какой бы объем воды мы не взяли, в нем нет двух одинаковых по свойствам молекул. Причина этого в том, что масса H_2O , равная 18 единицам, тоже цифра условная. Фактически, составляющие молекулу атомы водорода и кислорода, имеют разную массу. В воде существует 135 разновидностей изотопов водорода и кислорода, каждый с массой, отличной от условной, и от массы друг друга. Причем, элементы, утяжеляющие условную молекулу воды, блуждают от одной к другой, а потому и свойства каждой молекулы H_2O блуждающие. Но для нас ценно то, что они разные по массе. Следовательно, мы можем говорить о присущих каждой молекуле разных по величине сил гравитации (тяжести) и о градиентах сил гравитации. Градиенты гравитации между молекулами воды и есть движущая сила и основа текучести воды. Даже если молекулы ассоциируют, то и у последних плотности разные и вода всегда в движении.

Этому способствуют и электромагнитные силы каждой молекулы. Из-за наличия примесей в воде, из-за непохожести одной молекулы на другую, диполи каждой молекулы H_2O отличны от соседних и по величине заряда и дипольному моменту. Все это требует определенной ориентации одного диполя (молекулы), относительно другого (другой молекулы). Диполи могут объединяться в сообщества, но последние тоже будут иметь разные геометрические размеры, величины зарядов и масс. Можно говорить о том, что вода затворения бетона (как среда для ЛСТ) всегда находится в условиях другой ее окружающей среды, тем более не дающей ей покоя, нормы, устойчивого термодинамического состояния. Вполне возможно, что изложенная раньше активность молекул воды не менее ценна активности вяжущего. Однако технолог на это пока особого внимания не обращает, и тем более нет попыток управления этим процессом. От вязкости же жидкости в значительной мере зависит как глубина проникновения ее в зерно цемента, так и скорость его разрушения или консервации.

Лигносульфат технический получен из лигнина при сульфатной варке древесины в процессе целлюлозы. Молекулярная масса от 200 до 60 000. Жидкий или твердый концентрат сульфитно - спиртовой барды с 50-90% (по массе) сухого остатка. Анионные ПАВ, пластификатор цемента. Содержит сульфатный щелок, примеси углеводов и лигнин. Последний - нерегулярный полимер с разветвленными макромолекулами, построенными в основном из остатков замещенных фенолоспиртов. Взаимодействие ЛСТ и H_2O на уровне литературных данных и предположений.

Сульфит натрия сначала пластификатор, а при окислении переходит в сульфат натрия, преобразуясь в ускоритель $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

Возможно анионирование воды затворения, т.е. результат реакций ее с добавкой с возникновением OH^- и уходом его с ЛСТ в раствор, что повышает щелочность воды.

Ионы OH^- воды затворения могут не только структурировать, но и сшивать малые молекулы ЛСТ в большие.

Молекулы ЛСТ создают поверхности раздела и как бы разрывают молекулы воды. На поверхностях раздела и вблизи их молекулы воды характеризуются упорядоченной структурой. Причем это не ограничивается мономолекулярным слоем, а распространяется на расстоянии десятков ангстрем. Т.е. в присутствии ЛСТ возникают особые граничные слои (массивы) молекул воды с плотностью выше, чем на удалении от молекул ЛСТ. Расстояние между их молекулами довольно велико, и равно приблизительно 2 мк. А разная плотность – это и разная вязкость, а, следовательно, и градиенты течения. Очевидно, чем больше концентрация ПАВ, тем меньше слой молекул воды на его поверхности, и тем больше упорядоченной воды. Кроме того, вода свободная (в объеме) лучший растворитель, чем вода адсорбированного слоя на молекулах ЛСТ, т.е. связанная, менее растворяющая, менее активная.

Анализируя взаимодействие компонентов (H_2O и ЛСТ) друг с другом и результаты расчетов, которые содержатся в табл. 1 можем прийти к таким выводам:

1. Расстояние между двумя рядом расположенными молекулами ЛСТ в 2 мк говорит о дискретном расположении молекул ЛСТ в объеме воды и о наличии определенного количества свободной от ЛСТ воды. Возможно, что молекулы ЛСТ сконцентрированы в клубок и крайне хаотично расположены. Вполне возможно, что если бы добавить молекул ЛСТ и занять ими свободную воду, то все они были бы сшиты в единый сплошной пространственный каркас (сетку) внутри и вокруг которого были бы ориентированные и упорядоченные молекулы H_2O . Тогда было бы четкое понимание количественного взаимодействия H_2O и ЛСТ с соответствующей вязкостью этой системы. Тогда бы понятнее была цифра концентрации ЛСТ, вязкости системы и качества пластификации стройматериалов. Если ЛСТ привязывать к пластификации смеси, то рано говорить о его количестве. Но уже здесь формируется взаимодействие между водой и ЛСТ, конструируется определенная вязкость их смеси, в будущем смазки для твердых компонентов и получения литой бетонной смеси.

2. Силы гравитации имеют место. Силы же молекулярного взаимодействия ЛСТ на расстоянии 2мк практически отсутствуют.

Скорость оседания молекул ЛСТ 0.07 Å/сут не имеет практического значения.

3. Система „ЛСТ - вода затворения” не позволяет в дальнейшем говорить о воде затворения. Теперь технолог имеет дело с модифицированной водой, а проще с раствором или водным раствором ЛСТ концентрацией 0.45%.

4. Вода затворения количественно постепенно уменьшается на связь с молекулами ЛСТ, но оценить это мы не в состоянии и поэтому на данном этапе принимаем В/Ц=0.41. Не ясно так же как меняется щелочность среды.

Выводы

Расчет системы „добавка - вода затворения” необходим для выявления нерешенных вопросов, познания взаимодействия компонентов, управления этим процессом и применения в компьютерном бетонировании.

Литература

1. Химический энциклопедический словарь. М. Советская энциклопедия, 1983.- 792с.

2. Фисенко В.А. Микрокремнезем как активная минеральная добавка В кн. „Химические и минеральные добавки в бетон”. Харьков „Колорит”, 2005.