

ГИДРАТАЦИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА C_3A И СМЕСЕЙ C_3A –ГИПС В ПРИСУТСТВИИ ПАВ: АДСОРБЦИЯ ИЛИ ПОВЕРХНОСТНОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ?

© 2000 г. А. И. Вовк

Всероссийский институт научной и технической информации

125315 Москва, ул. Усиевича, 20А

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

Для объяснения особенностей адсорбции полимерных анионных ПАВ (суперпластификаторов) в системе C_3A –вода изучена адсорбция полиметиленафталинсульфонатов (ПНС) на индивидуальных гидроалюминатах и гидросульфалюминатах кальция. Полученные результаты сопоставлены с адсорбцией данных ПАВ на ряде гидrolитически устойчивых оксидов и гидроксидов металлов, а также силикатных минералов клинкера. Методами элементного анализа, РФА и ДТА изучен состав продуктов, образующихся при гидратации C_3A в присутствии эквивалентных количеств ПАВ. Полученные продукты могут быть охарактеризованы как органо-минеральные фазы, содержащие молекулы ПАВ между слоями кальций-гидроалюминатных кластеров. Подобный интеркаляционный механизм способен объяснить все известные особенности адсорбции ПАВ в системах, содержащих производные трехкальциевого алюмината.

ВВЕДЕНИЕ

Трехкальциевый алюминат (C_3A) является основным компонентом цементного клинкера (содержание его обычно изменяется от 3–4 до 10–12%), однако именно этот минерал оказывает сильнейшее влияние на такие свойства цемента и цементных систем как водопотребность, сроки схватывания, начальное тепловыделение и т.д. Обусловлено это исключительно высокой гидратационной активностью минерала и образованием в результате реакции фаз с высоким содержанием кристаллизационной воды (так называемых гексагональных (C_3AH_{13}) и кубических (C_3AH_6) гидроалюминатов кальция).

Для предотвращения быстрого схватывания цементных систем в состав портландцемента вводят определенное расчетное количество гипса, который замедляет процесс гидратации C_3A за счет образования на его поверхности слоя гидросульфалюминатов: этtringита $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (AF_t -фазы) и моноссульфоалюмината $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (AF_m -фазы).

Поскольку вводимые в состав цементных систем ПАВ (особенно, так называемые пластификаторы и суперпластификаторы) быстро адсорбируются на первичных гидратных новообразованиях, содержание C_3A в портландцементе является одним из важнейших факторов, определяющих эффективность действия ПАВ [1, 2]. Именно поэтому адсорбция суперпластификаторов в системах “ C_3A –вода” и “ C_3A –гипс–вода” явилась предметом многочисленных исследований, которые привели к ряду неожиданных на-

блюдений. Во-первых, в случае C_3A адсорбция суперпластификаторов на несколько порядков выше адсорбции на силикатных минералах портландцементного клинкера той же дисперсности. Во-вторых, хотя адсорбция происходит только на гидратированной поверхности минерала, предварительная гидратация C_3A и смесей C_3A –гипс или использование индивидуальных гидратных фаз (C_3AH_{13} , C_3AH_6 , AF_t и AF_m) приводит к существенному снижению адсорбции. В-третьих, в ряде случаев наблюдалось образование гидратных фаз, заметно отличающихся по морфологии от хорошо изученных “классических” гидро- или гидросульфалюминатов кальция.

В 1987 г. нами выдвинута гипотеза [3], что гидратация C_3A в присутствии полимерных ПАВ на основе ПНС может приводить к образованию неизвестных ранее органо-минеральных фаз. В данной работе на основе новых экспериментальных данных и анализа результатов других исследователей для аналогичных систем приведены новые аргументы в пользу образования неизвестных ранее фаз при гидратации C_3A в присутствии ПАВ, и охарактеризован состав этих фаз.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный C_3A синтезирован на Подольском опытном заводе НИИЦемент. Кубическую фазу гидроалюминатов кальция получали гидратацией суспензии C_3A при комнатной температуре. Фаза C_3AH_{13} получена гидратацией C_3A в присутствии эквимольного количества $Ca(OH)_2$ на холо-

Таблица 1. Адсорбция ПНС на ряде оксидных фаз

Фаза	$S_{уд}$, м ² /г	Γ , мкМ/м ²	Γ^* , мкМ/г	a , мг/г	Литература
TiO ₂	3.5	1.33	4.66*	8.66**	[6]
Al ₂ O ₃	0.9	1.20	1.08*	2.0**	»
Al(OH) ₃	1.0	0.73	0.73*	1.3**	»
SiO ₂	2.0	0.10	0.20*	0.4**	»
C ₄ AH ₁₃	2.15	13.9**	19.9**	55	[7]
C ₃ AH ₆	0.41	32.9**	13.5**	25	[7]
C ₄ AH ₁₃	5.5	9.9**	54.3**	100	[8]
C ₃ AH ₆	—	—	54.3**	100	[8]
C ₄ AH ₁₃	—	12.5**	—	50	[9]
C ₃ AH ₆	—	27.2**	—	—	[9]
CSH	78.7	0.16**	12.8**	23.6	[10]

* Пересчет величин по приведенным в статье данным.

** Расчет выполнен автором для $M_n = 1840$.

ду (0–5°C). Аналогично гидратацией стехиометрических смесей C₃A–гипс получены фазы AF₁ и AF_m. Индивидуальность синтезированных фаз подтверждена методами РФА и ДТА.

Синтез изомерных 1- и 2-нафталинсульфонатов осуществляли согласно известным методикам [4]. В качестве полимерного ПАВ использовали образец промышленного нафталинформальдегидного суперпластификатора марки С-3. Индивидуальные ПНС и узкие фракции из суперпластификатора выделяли согласно [5].

Органо-минеральные фазы синтезировали по следующей методике. Раствор Na-соли ПНС добавляют к расчетному количеству свежеприготовленной (из металлического Са) суспензии Са(ОН)₂ в герметично закрытой колбе, перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения (5–10 мин) и затем, не прекращая перемешивания, добавляют эквивалентное по массе количество C₃A. Смесь в герметично закрытом сосуде перемешивают 24 ч и фильтруют. Полученное вещество промывают на фильтре минимальным количеством холодной воды и дважды спиртом, затем высушивают в вакууме при 20°C.

Содержание Са и Al в полученных гидратах определяли волюмометрически по известным методикам, массовую долю ПНС – спектрофотометрически после разложения навески фазы концентрированной HCl и по данным ДТА.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-1,5, излучение CuK_α (Fe-фильтр). Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-102 в атмосфере воздуха. Микроскопическое исследование новых фаз проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol с максимальным увеличением 10 000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная часть химических добавок, используемых в качестве регуляторов реологических свойств цементных систем, – так называемые пластификаторы и суперпластификаторы, – представляют собой анионные высокомолекулярные ПАВ на основе арилсульфонатов. Адсорбция указанных ПАВ на гидролитически устойчивых оксидах или гидроксидах металлов составляет ~0.5–1.5 мкМ/м² (см. табл. 1), что является характерной величиной для процесса хемосорбции. Адсорбционная способность кислотных оксидов заметно ниже. Так, адсорбция ПНС на SiO₂ (как на аморфном материале, так и на размолотом кварце) составляет ~0.1 мкМ/м² (или 0.2 мкМ/г) [6].

При изучении адсорбции ПАВ на пористых и гидролитически неустойчивых твердых фазах предпочитают (ввиду сложности определения истинной поверхности твердой фазы, доступной для адсорбции) пользоваться значениями Γ^* (ммоль/г). Может показаться, что адсорбция полимерных ПАВ на силикатных минералах портландцемента протекает более интенсивно, составляя, например, для ПАВ на основе ПНС величину порядка 4–8 мкМ/г [11, 12]. Однако, по-видимому, наблюдаемое увеличение связано исключительно с ростом реальной поверхности твердой фазы за счет гидратации и выделения новых гидратов. Действительно, равновесные значения адсорбции для гидросиликатов кальция (так называемой CSH-фазы) имеют тот же порядок величин, что и для силикагеля (0.12–0.16 мкМ/м², см. табл. 1 и 2).

В то же время в системе “C₃A–суперпластификатор–вода” адсорбция ПАВ на 1–2 порядка выше. Считается, что за первые 10–15 мин гидратирующийся C₃A способен адсорбировать до 10–

15% суперпластификатора от массы исходного минерала [2, 8], т.е. адсорбция составляет 50–80 мкМ/г (в зависимости от молекулярной массы добавки). Отметим, что указанная величина отнюдь не является максимальной. Поскольку процесс гидратации минерала растянут во времени, то с увеличением продолжительности контакта между твердой фазой и раствором ПАВ адсорбция достигает величин 400–500 мг/г [11, 13], а для узких фракций высокомолекулярных ПНС она может составить более 1000 мг/г. Адсорбция суперпластификатора на гидратирующемся алюмоферрите кальция C_4AF оказывается еще в 2–2.5 раза выше [13, 14].

Столь высокое сродство алюмосодержащих фаз цементного клинкера к высокомолекулярным ПАВ ряд авторов пытались объяснить высокой дисперсностью образующихся первичных гидратов (достигающей, по некоторым данным, $300 \text{ м}^2/\text{г}$). В этом случае хотя бы в начальный период гидратации должна наблюдаться корреляция между количеством прогидратированной твердой фазы и величиной адсорбции, подобно тому, как это наблюдается для силикатов кальция. Однако прямые эксперименты [14, 15] убедительно показали, что предварительная гидратация в течение 5 мин резко снижает адсорбцию ПАВ, причем степень снижения адсорбции пропорциональна времени предварительной гидратации. Для модельной системы " $C_3A + 25\%$ гипса + ПАВ" гидратация в течение 5 мин оказывает тот же эффект [14], причем отмечается также резкое снижение скорости адсорбции [8]. При увеличении продолжительности предварительной гидратации скорость адсорбции возрастает и может достигать первоначального значения, хотя в случае ПНС для этого требуется 2 сут [8].

Ни в одном из известных экспериментов со специально синтезированными фазами гидроалюминатов не удалось достичь адсорбции, характерной для исходного минерала (табл. 1 и 2). Несмотря на различие методик проведения эксперимента, имеется неплохая корреляция полученных результатов. Согласно табл. 1 адсорбция суперпластификаторов на C_4AH_{13} составляет $\sim 10\text{--}14 \text{ мкМ}/\text{м}^2$, а для C_3AH_6 – $27\text{--}33 \text{ мкМ}/\text{м}^2$, тогда как при расчете значений Γ_{max} по изотерме адсорбции для полимерных ПНС (табл. 2) получены более высокие результаты. Отметим, что во всех исследованиях большей адсорбцией Γ_{max} характеризуется более грубодисперсная фаза кубических гидроалюминатов, тогда как адсорбционная емкость (Γ_{max}^* , мкМ/г) выше у гексагональных гидроалюминатов. Неоднозначную связь адсорбции с дисперсностью для близких по химическому составу фаз наблюдал и Бург [16]: на $Mg(OH)_2$ ($S_{\text{уд}} = 11.8 \text{ м}^2/\text{г}$) адсорбция ($\Gamma = 50\text{--}75 \text{ нМ}/\text{м}^2$)

Таблица 2. Сопоставление адсорбции полимерных ПНС на различных фазах (по изотерме адсорбции)

Фаза	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\Gamma, \text{ мкМ}/\text{м}^2$	$\Gamma^*, \text{ мкМ}/\text{г}$
C_3A	0.29		241.6
C_3AH_6	0.65	42.7	27.8
C_4AH_{13}	1.56	31.4	49.0
AF_t	1.61	27.9	44.9
CSH	5.16	0.12	0.62

оказывается ниже, чем на более грубодисперсном MgO ($S_{\text{уд}} = 0.77 \text{ м}^2/\text{г}$, $\Gamma = 75\text{--}100 \text{ нМ}/\text{м}^2$).

Возможно, более существенным является фактор, на который обратил внимание Рамачандран [8]: при одинаковой исходной концентрации ПАВ их адсорбция на C_3AH_6 протекает с гораздо меньшей скоростью, чем на гексагональных гидроалюминатах. Хотя предельные значения их адсорбции были практически одинаковы (90–100 мг/г), для C_4AH_{13} эта величина достигалась за 30 мин, тогда как для C_3AH_6 достижение квазиравновесия потребовало 2 сут. Аналогичный результат получен нами и при построении изотерм адсорбции полимерных ПНС на гидроалюминатных фазах: для достижения одинаковой адсорбции для C_3AH_6 требуются более высокие значения равновесных концентраций.

Если удельная поверхность адсорбента является важным, но не определяющим фактором, то чем же тогда обусловлены особенности адсорбции на гидроалюминатах и гидросульфалюминатах кальция?

В работах [17, 18] при изучении изотерм адсорбции мономерных и олигомерных сульфонов в системе " $C_3A\text{--}RSO_3Na\text{--}H_2O$ " было установлено, что количество хемосорбированных мономерных молекул ПАВ или элементарных звеньев их олигомерных аналогов примерно эквивалентно количеству молей прогидратированного минерала. Такая стехиометрия процесса позволяет предположить, что адсорбция в данной системе протекает как поверхностное фазообразование [19].

Эта гипотеза позволяет легко объяснить и другие особенности адсорбции в системе " $C_3A\text{--}ПАВ\text{--}вода$ " по сравнению с адсорбцией ПАВ на гидроалюминатах или гидросульфалюминатах кальция. Известно, что C_3AH_6 является термодинамически более устойчивой фазой, чем гексагональные гидроалюминаты, которые (при понижении рН или при повышении температуры) легко перекристаллизуются в кубические. Подобная готовность к фазовому переходу облегчает взаимодействие C_4AH_{13} с ПАВ с образованием новой органической фазы. Более стабильному C_3AH_6 для такого перехода требуется более длительное время, и этот переход будет энергетически менее

выгоден. Действительно, вычисленные по экспериментальным данным значения энергии адсорбции полимерных ПНС на C_3A и C_4AH_{13} составили 27.6 и 36.4 кДж/моль соответственно.

Известно [20], что гидратация C_3A протекает весьма интенсивно и характеризуется отсутствием индукционного периода. Уже через 2–5 мин после контакта с водой достигается максимум тепловыделения, а жидкая фаза оказывается пересыщенной по отношению к ионам Ca^{2+} и Al^{3+} (точнее, $[Al(OH)_4^-]$), и на поверхности исходного минерала начинают отлагаться кристаллы первичных гидратов. При гидратации C_3A в обычных условиях (дистиллированная вода, 20°C) образуется именно кубическая фаза гидроалюминатов. Таким образом, чем позже в такую систему будет введено ПАВ, тем больше успеет образоваться C_3AH_6 и тем ниже, несмотря на увеличение удельной поверхности, будет адсорбция.

В системе “ C_3A –25% гипса–вода” последовательность реакций более сложная. Среди гидросульфоалюминатов кальция термодинамически наиболее устойчивым и наименее растворимым является этtringит, который и образуется на первой стадии взаимодействия. Однако, поскольку гипс берется в стехиометрическом недостатке, после его связывания начинается переход AF_1 в моноссульфоалюминат AF_m . Подобная последовательность стадий гидратации в этой системе хорошо известна [2, 8, 20] и подтверждена методами РФА, ДТА и СЭМ. Именно поэтому минимальная скорость адсорбции суперпластификаторов в данной системе наблюдается при малых временах предварительной гидратации. При увеличении продолжительности предварительной выдержки AF_1 переходит в лабильный AF_m , количество которого, а следовательно, и удельная поверхность твердой фазы, возрастает соответственно времени выдержки. Как следствие, возрастает и скорость адсорбции ПАВ в такой системе.

В работе [10] на основании изящных экспериментов по сопоставлению числа основных центров на поверхности AF_m и величины адсорбции ПНС было установлено, что на каждый основной центр (поверхностный катион Ca^{2+}) приходится одно элементарное звено ПАВ, т.е. хемосорбция протекает со строгим стехиометрическим соотношением 1 : 1.

На наш взгляд, еще одним убедительным свидетельством изменения механизма гидратации C_3A в присутствии суперпластификаторов и образования новых органико-минеральных фаз являются результаты калориметрических исследований [11, 21]. Известно, что гидратация C_3A характеризуется кривой тепловыделения с одним интенсивным экзоэффектом в начальном периоде, тогда как при гидратации смеси C_3A –гипс наблюдаются два экзоэффекта, разделенные индукционным периодом. В присутствии малых количеств ПНС интенсивность тепловыделения как самого C_3A , так и смесей C_3A –гипс резко снижается, хотя сам вид кривой при этом остается неизменным [8, 10, 21]. Однако при введении в систему ПАВ в количестве, близком к стехиометрическому, наблюдается относительное усиление тепловыделения и кардинальное изменение самой кривой. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что с увеличением молекулярной массы ПНС отчетливо прослеживается тенденция перехода к кривой с двумя максимумами, разделенными индукционным периодом. Практически такие же термокинетические характеристики получены при изучении тепловыделения в системе “ C_3A –гипс–ПНС–вода”. Это означает, что из двух возможных конкурентных процессов ($C_3A + SO_4^{2-} + H_2O$ и $C_3A + ПНС + H_2O$) преимущественно протекает последний. Материал, образовавшийся в ячейке микрокалориметра в системе “ C_3A –25% гипса–100 мас. % ПНС–вода”, в возрасте 1 сут был изучен методами РФА и ДТА, показавшими полное отсутствие в нем AF_1 и AF_m -фаз.

Таблица 3. Термокинетические характеристики гидратации C_3A и смеси C_3A –гипс в присутствии ПНС

Вяжущее	ПНС	Дозировка, %	dQ/dt , Вт/кг		Время достижения 2-го эффекта	Q , кДж/кг
			1 эффект	2 эффект		
C_3A	–	–	813	–	–	575
	легкая фракция	25	375	–	–	180
	средняя фракция	40	335	100	~15 мин	223
	тяжелая фракция	100	217	162	40 мин	259
C_3A + гипс	–	–	279	410	8.5 ч	189
	легкая фракция	25	202	–	–	144
	средняя фракция	40	178	43	15 мин	156
	тяжелая фракция	100	100	48	83 мин	159

Окончательный ответ на вопрос, что же образуется при гидратации C_3A в присутствии суперпластификаторов: адсорбционно модифицированные гидроалюминаты или новые органо-минеральные фазы – мы надеялись получить в ходе комплексного исследования материалов, образующихся при гидратации C_3A в присутствии избытка ПАВ. Пожалуй, впервые подобную фазу, полученную при гидратации минерала в присутствии избытка кальциевого лигносульфоната (CaLS), выделил и исследовал Рамачандран [8]. Известны также многочисленные микроскопические исследования систем “ C_3A –суперпластификатор–вода” его предшественниками (см., например, [22]). Однако в этих работах не был изучен химический состав образующихся кристаллов, а суперпластификаторы использовались в малых дозировках, недостаточных для полноценного формирования новой фазы.

Выделенный Рамачандраном гелеобразный минерал содержал необычайно малое количество неорганических компонентов (14.3% Ca^{2+} и 5.4% Al^{3+}) и являлся рентгеноаморфным. Исходя из предпосылки, что высокомолекулярное органическое ПАВ не может соответствовать параметрам кристаллической решетки, Рамачандран предположил образование гидратированного комплекса с соотношением $C_3A : CaLS \sim 1 : 0.08$.

Поскольку все промышленные суперпластификаторы представляют собой полидисперсные высокомолекулярные ПАВ, компоненты которых могут не только различаться размерами, но и отличаться по физико-химическим свойствам [11, 12], для выявления закономерностей изменения состава и строения новых фаз гидратацию C_3A изучали в присутствии модельной серии ПНС со степенями поликонденсации (n) от 2 до 16 и мономерных 1- и 2-нафталинсульфоокислот.

Рентгенофазовый анализ полученных гидратов свидетельствует об образовании слабозакристаллизованных веществ. В случае мономерных нафталинсульфонатов и олигомерных ПАВ ($cn \leq 8$) среди продуктов взаимодействия идентифицируются незначительные количества исходного C_3A (линии, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 2.69, 2.20, 1.900$ и 1.555 \AA), а новообразования представлены веществом с характерными рефлексами, соответствующими $d = 3.04, 2.87, 2.61, 2.45$ и 1.659 \AA . С увеличением молекулярной массы ПАВ возрастает полнота гидратации трехкальциевого алюмината (негидратированный минерал отсутствует уже в образце с пентамером) и снижается степень кристалличности новой фазы. Фазы, полученные с полимерными ПНС ($n \geq 10$), характеризуются большим набором линий ($d = 7.6, 5.14, 3.83, 2.87, 2.80, 2.45, 2.05, 1.743$ и 1.605 \AA).

Хотя на рентгенограммах отсутствуют линии, характерные для известных гидроалюминатов кальция, наблюдаемая вследствие слабой закристаллизованности новых фаз низкая интенсивность и размытость рефлексов не позволяют однозначно сделать выбор между адсорбционно модифицированными “классическими” гидроалюминатами (с измененной морфологией) и новыми фазами (с измененной кристаллической решеткой). Гораздо более наглядными и информативными оказались данные ДТА (рис. 1). На термограмме фазы, полученной при гидратации C_3A в присутствии 2-нафталинсульфоната кальция (рисунок 1а, кривая 1) отчетливо проявляются пять эффектов различной интенсивности: три интенсивных эндоэффекта при 115, 150 и 270°C и два слабых экзоэффекта при 550 и 620°C. Отмечается полное совпадение в положении эффектов на кривой дифференциальной температуры и дифференциальной потери массы (кривая 2). Наблюдаемые экзоэффекты, по-видимому, относятся к разложению органического компонента. Содержание сульфоната кальция, вычисленное по потере массы при этих температурах, удовлетворительно совпадает с данными элементного анализа (табл. 4).

Три первых эндоэффекта вызваны ступенчатой дегидратацией, что свидетельствует о наличии по крайней мере трех различных состояний молекул воды, находящихся в соотношении $\sim 1 : 1 : 1$. Поскольку дегидратация при таких температурах не характерна ни для C_3AH_6 , ни для C_4AH_{13} , полученные данные позволяют предположить образование новой фазы с иным типом кристаллической решетки.

Термограмма фазы, полученной в присутствии полимерных ПНС (рисунок 1б), имеет как явное сходство, так и отличия от термограммы рассмотренной выше фазы. Наиболее важной является аналогия в положении максимумов на кривой дифференциальной потери массы в области, соответствующей дегидратации. Однако относительная интенсивность пиков при 115, 150 и 270°C существенно иная, что свидетельствует о перераспределении различных типов кристаллизационной воды в структуре фазы (соотношение пиков $\sim 1 : 1 : 2$). Характер дифференциальной температурной кривой свидетельствует о более легкой потере воды при нагревании, причем отчетливо выделяется только эндоэффект при $\sim 300^\circ\text{C}$. Естественно, что вследствие заметного увеличения доли органического компонента существенно возрастают и экзоэффекты, связанные с термоллизом и сгоранием органической фазы (~ 450 и 650°C).

Электронномикроскопическое исследование показало, что в случае олигомерных ПАВ образуются мельчайшие, не имеющие четких кристаллографических очертаний гидраты, покрыва-

Таблица 4. Состав органо-минеральных фаз

ПАВ	Формула	H/C	Формула
2-нафталинсульфонат	$C_{3,9}A\hat{S}_{0,14}H_{4,7}$	1.21	$C_{3,9}A(\hat{S}_n)_{0,14}H_{4,7}$
1-нафталинсульфонат	$C_{3,8}A\hat{S}_{0,14}H_{5,2}$	1.36	$C_{3,8}A(\hat{S}_n)_{0,14}H_{5,2}$
ПНС $n = 2$	$C_{3,9}A\hat{S}_{0,14}H_{4,4}$	1.12	$C_{3,9}A(\hat{S}_n)_{0,07}H_{4,4}$
$n = 3$	$C_{3,7}A\hat{S}_{0,5}H_{2,7}$	0.73	$C_{3,7}A(\hat{S}_n)_{0,17}H_{2,7}$
$n = 4$	$C_{4,0}A\hat{S}_{0,6}H_{4,4}$	1.10	$C_{4,0}A(\hat{S}_n)_{0,15}H_{4,4}$
	$C_{4,3}A\hat{S}_{0,65}H_{6,5}$	1.51	$C_{4,3}A(\hat{S}_n)_{0,16}H_{5,5}$
$n = 5$	$C_{4,3}A\hat{S}_{0,77}H_{4,9}$	1.13	$C_{4,3}A(\hat{S}_n)_{0,15}H_{4,9}$
	$C_{4,9}A\hat{S}_{0,94}H_{14,7}$	3.00	$C_{4,9}A(\hat{S}_n)_{0,19}H_{14,7}$
$n = 8$	$C_{4,6}A\hat{S}_{0,75}H_{8,6}$	1.87	$C_{4,6}A(\hat{S}_n)_{0,09}H_{8,6}$
	$C_{5,3}A\hat{S}_{0,41}H_{6,4}$	1.20	$C_{5,3}A(\hat{S}_n)_{0,05}H_{6,4}$
$n = 10$	$C_{4,8}A\hat{S}_{1,5}H_{5,4}$	1.13	$C_{4,8}A(\hat{S}_n)_{0,15}H_{5,4}$
	$C_{4,5}A\hat{S}_{1,1}H_{5,7}$	12.7	$C_{4,5}A(\hat{S}_n)_{0,11}H_{5,7}$
$n = 13$	$C_{4,3}A\hat{S}_{1,3}H_{17,2}$	4.1	$C_{4,3}A(\hat{S}_n)_{0,10}H_{17,2}$
	$C_{4,0}A\hat{S}_{1,2}H_{17,0}$	4.3	$C_{4,0}A(\hat{S}_n)_{0,09}H_{17,0}$
$n = 15$	$C_{4,5}A\hat{S}_{1,2}H_{19,7}$	4.3	$C_{4,5}A(\hat{S}_n)_{0,08}H_{19,7}$
$n = 16$	$C_{5,2}A\hat{S}_{1,5}H_{20,1}$	3.9	$C_{5,2}A(\hat{S}_n)_{0,09}H_{20,1}$

* В таблице для одного значения n в ряде случаев приведены результаты анализа фаз, полученных с образцами ПНС, выделенными из различных ПАВ;

\hat{S} – содержание элементарных звеньев ПАВ в продукте гидратации;

\hat{S}_n – содержание молей ПАВ в продукте гидратации.

ющие оставшиеся кое-где зерна исходного C_3A . Новая фаза состоит из мельчайших кристаллов размером 0.5–0.8 мкм, которые объединяются в более крупные глобулярные агрегаты неправильной формы [3] (близкую дисперсность новообразований в подобной системе (~0.2 мкм) обнаружили и в работе [23]). В присутствии полимерных ПАВ дисперсность структурных единиц остается практически неизменной, однако изменяется тип их агрегации – образуется плотная пространственная сетка [3].

Полученные нами результаты были подтверждены в недавнем сообщении [24]. По мнению Косты, наблюдаемый набор рефлексов является характерным для межслоевых соединений, когда молекулы ПАВ интеркалируют в кристаллическую решетку гидроалюмината кальция, распола-

гаясь между слоями кластеров $[Ca_2Al(OH)_4]$. Фиксация молекул сульфонатных ПАВ происходит за счет их ковалентного связывания с дополнительными катионами Ca^{2+} , которые встраиваются в кристаллическую решетку гидроалюмината. Коста также приходит к мнению о различном строении (и морфологии) фаз, образующихся при гидратации C_3A в присутствии низко- и высокомолекулярных ПНС.

Важная роль катионов кальция в адсорбции анионоактивных сульфонатных ПАВ на оксидных фазах отмечается также в исследованиях [6, 10] и подтверждается прямым элементарным анализом новых фаз (табл. 4). Рост молекулярной массы ПАВ сопровождается увеличением содержания в структурной единице гидратной фазы как катионов Ca^{2+} , так и элементарных звеньев ПНС. Одно-

временно возрастает и содержание кристаллизационной воды, так что характеристическое соотношение H/C (т.е. H_2O/CaO) остается практически неизменным. Статистическая обработка полученных результатов показывает, что в случае органо-минеральных фаз с низкомолекулярными ПАВ (с мономерными нафталинсульфонатами и олигомерными ПНС) это соотношение составляет 1.31 ± 0.24 , а для высокомолекулярных ПНС ($cn \geq 13$) – 4.15 ± 0.15 .

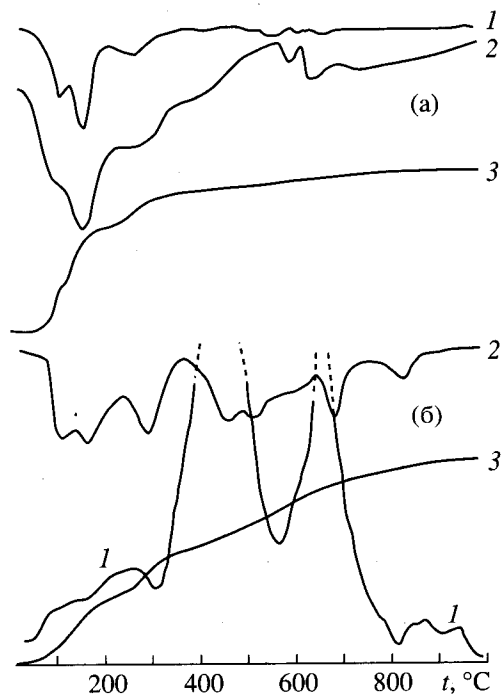
Наблюдаемое скачкообразное изменение состава органо-минеральных фаз при переходе к полимерным ПАВ (ПНС с $n > 10$), по-видимому, связано с характерным для ПНС резким изменением большинства физико-химических свойств и, возможно, структуры при переходе от олигомерных к полимерным соединениям [11].

Если расчет брутто-формулы новых фаз вести не на элементарные звенья, а на моли ПНС, то получится (см. правую колонку табл. 4), что доля ПАВ изменяется в очень малой степени, составляя ~ 0.13 эквивалента для $1 \leq n \leq 8$ и ~ 0.10 для $n \geq 10$, что подтверждает предложенную Коста интеркаляционную природу образовавшихся органо-минеральных фаз.

Величина H/C для органо-минеральных фаз с олигомерными ПАВ существенно ниже, чем для C_3AH_6 ($H/C = 2.00$), не говоря уже о гексагональных гидроалюминатах ($H/C = 3.25$). Наблюдаемый дефицит кристаллизационной воды означает, что молекулы ПАВ в кристаллической решетке занимают места, предполагавшиеся для молекул воды. Скачкообразное изменение величины H/C при переходе к полимерным ПАВ может быть вызвано либо межслоевой хемосорбцией воды, обусловленной увеличением интеркаляционной полости вследствие увеличения размеров и изменения структуры ПАВ, либо изменением самого типа кристаллической решетки. Наблюдавшиеся нами изменения на рентгенограммах и термограммах фаз делают последнее предположение более вероятным.

Интеркаляционный механизм фазообразования при адсорбции ПАВ на гидроалюминатах кальция позволяет объяснить все известные особенности адсорбции в этих системах.

В отличие от адсорбции суперпластификаторов на гидросиликатах кальция, которая протекает по селективному механизму (с преимущественным связыванием наиболее высокомолекулярных компонентов [11, 13], взаимодействие суперпластификатора с гидроалюминатами отличается практически полным отсутствием селективности. По-видимому, это обусловлено тем, что в межслоевых соединениях подобного рода главным фактором является неспецифическое электростатическое взаимодействие между делокализованными в кристаллической решетке зарядами.



ДТА фазы, полученной в присутствии 2-нафталинсульфоната кальция (а) и гексадекамера ПНС (б).

1 – дифференциальная температура; 2 – дифференциальная потеря массы; 3 – интегральная потеря массы.

Плотность же отрицательного заряда в молекулах рассматриваемых ПАВ практически не зависит от их молекулярной массы. Вероятно, по этой же причине для ПНС при адсорбции в системе “ C_3A –вода” практически не наблюдается взаимосвязи между энергией адсорбции и молекулярной массой субстрата (в отличие от адсорбции на гидросиликатах кальция) [12].

В системе “ C_3A –суперпластификатор–вода” адсорбция ПАВ протекает тотчас за гидратацией одновременно с фазообразованием и отличается высокой скоростью. При адсорбции на гидроалюминатах или гидросульфалюминатах кальция адсорбция ПАВ требует фазового превращения. Скорость адсорбции, естественно, ниже и будет

Таблица 5. Расчет адсорбции по интеркаляционному механизму

Фаза	Γ^* , мкМ/г	$v_{т.ф.}$, мМ/г	k
C_3A	241.6	3.70	0.065
C_3AH_6	27.8	2.64	0.011
C_4AH_{13}	49.0	1.79	0.027
AF_t	44.9	0.80	0.056

Примечание. $v_{т.ф.}$ – количество вещества твердой фазы, мМ/г, k – соотношение молей адсорбированного ПАВ и твердой фазы в состоянии, соответствующем равновесию по изотерме адсорбции.

определяться термодинамической устойчивостью соответствующей фазы.

Если значения равновесной адсорбции ПАВ на различных твердых фазах, полученные в сопоставимых условиях одного эксперимента (табл. 2), пересчитать на образование интеркаляционной фазы (табл. 5), то окажется, что даже в условиях ограниченной продолжительности эксперимента разница между C_3A и C_4AH_{13} оказывается не столь уж существенной, а для C_3A и AF_r -фазы получаются практически идентичные результаты.

ВЫВОДЫ

1. Гидратация C_3A и смесей C_3A –гипс в присутствии ПАВ протекает с образованием органо-минеральных фаз, в которых молекулы ПАВ интеркалированы между слоями гидроалюминатов кальция и удерживаются за счет взаимодействия с дополнительно адсорбированными катионами Ca^{2+} .

2. Состав и структура органо-минеральных фаз, образующихся при гидратации C_3A в присутствии ПНС, охарактеризованы данными элементного анализа, РФА и ДТА. Установлено отличие в составе и структуре фаз, образующихся в присутствии олигомерных и полимерных ПНС.

3. Интеркаляционный механизм реализуется также при адсорбции ПАВ на заранее полученных гидро- и гидросульфалюминатных фазах. Скорость адсорбции и значения равновесной адсорбции в таких системах зависят от термодинамической устойчивости твердой фазы и ее способности к фазовым переходам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. С. 400.
2. Рамачандран В.С. Добавки в бетон. Пер. с англ. / Под ред. Ратинова В.Б., Розенберг Т.И. М.: Стройиздат, 1988. С. 575.
3. Вовк А.И., Фаликман В.Р., Вовк Г.А., Гаршин В.Р. Физико-химические методы исследования бетонов. М.: НИИЖБ, 1987. С. 43.
4. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. Пер. с англ. / Под ред. Васильевской Н.В., Масленниковой Е.В. М.: Госхимиздат, 1963. С. 655.
5. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ, 1984. С. 56.
6. Jolicoeur C., Nkinamubanzi P.C., Simard M.A., Pitotte M. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP 148-4, 1994. P. 63.
7. Massazza F., Costa U., Barrila A. // J. Amer. Cer. Soc. 1982. V. 65. № 4. P. 203.
8. Ramachandran V.S. // J. Amer. Concr. Inst. 1983. V. 80. № 3. P. 235.
9. Massazza F., Costa U., Barrila A. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP-68. 1981. P. 499.
10. Fukuya Y., Kato K. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP-119. 1989. P. 142.
11. Вовк А.И. Физико-химические закономерности гидратации и твердения пластифицированных цементных систем. Дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ, 1995.
12. Вовк А.И. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 182.
13. Вовк А.И. // Частное сообщение.
14. Hattori K. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP-62. 1979. P. 37.
15. Rixom M.R., Mailvaganum N.P. Chemical admixtures for concret. London, New York, E & F.N. SPON, 1986. P. 306.
16. Flatt R.J., Houst Y.F., Bowen P. et al. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP 173-37. 1997. P. 743.
17. Вовк А.И. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 6. С. 743.
18. Вовк А.И. // Частное сообщение.
19. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Щукина Е.Д. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 266.
20. Тейлор Х.Ф.В. Химия гидратации цемента. 8 Междунар. Конгресс по химии цемента (Рио-де-Жанейро, 1986). М.: ВНИИ НТИЭПСМ, 1986. С. 17.
21. Vovk A.I., Vovk G.A., Usherov-Marshak A.V. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP 173-38. 1997. P. 763.
22. Сегалова Е.Е., Соловьева Е.С., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113. С. 134.
23. Ushida K., Inokawa X., Takahashi K. // J. Soc. Mater. Sci. (Jap.). 1987. V. 36. № 405. P. 617.
24. Fernon V., Vichot A., Le Goanvic N. et al. // American Concrete Institute. Scientific Publication SP 173-12. 1997. P. 225.