

*Шошин Е. А., канд. техн. наук, доц.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина*

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИЗОМЕРНЫХ МОНО-И ДИСАХАРИДОВ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕЛЕВОЙ ФАЗЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Shoshin234@mail.ru

Методом рентгеновской дифракции изучено влияние оптических изомеров моно- и дисахаридов на формирование цементного геля на ранних сроках гидратации. Обнаружена высокая чувствительность гелевой фазы к пространственному расположению гидроксильных групп углевода, выражающаяся в изменении характера процессов уплотнения геля.

Ключевые слова: цементный гель, углеводы, пространственная структура, рентгеновская дифракция.

Взаимодействие органических веществ с гелевой фазой формирующегося цементного камня - предмет пристального внимания как отечественных, так и зарубежных материаловедов. Результатом этих взаимодействий являются как изменения реологии цементных систем, так и изменения прочности цементного камня, его ползучести, проницаемости и т.д. Однако сложность цементной системы как объекта исследования (многофазность, разнообразие коллоидно-химических процессов и т.д.) и полифункциональность практически любых органических добавок значительно затрудняют исследовательскую задачу. Исключительно важный прикладной характер данного направления исследований привел к формированию в литературе последних десятилетий массы данных относительно взаимодействия с цементным гелем органических веществ различной природы, молекулярной массы, функционального состава, которые сложно привести к общему знаменателю. Тем не менее, накопленный экспериментальный материал позволяет утверждать, что взаимодействие органических веществ происходит с гидратированной фазой цементного камня [1]; нередко имеет место образование соединений включения типа продукты гидратации – органическая молекула, причем этот процесс характерен для различных видов гидратированных фаз [1-4]; гелевые частицы цементного камня формируют вокруг себя гидратное окружение в состав которого могут входить и органические вещества [5]; способность органических веществ к образованию водородных связей влияет на пластифицирующую способность добавки, уровень ее негативного воздействия на процессы схватывания, формирования прочности и проч. [6].

Целью представленной работы было определение методом рентгеновской дифракции особенностей влияния гидроксилсодержащих органических соединений, в частности моно- и дисахаридов, на процессы формирования гелевой

фазы цементного камня с учетом их изомерного строения.

Выбор углеводов как модельного объекта был обусловлен высокой вариативностью пространственного расположения ОН-групп. Модификаторами служили изомерные между собой моно- и дисахариды: рибоза, арабиноза, ксилоза (моносахариды), а также целлобиоза и мальтоза (дисахариды). Различия внутри групп углеводов заключаются в различном пространственном расположении одной или нескольких ОН-групп. Влияние модифицирующей добавки отслеживалось в динамике, для чего методом рентгеновской дифракции фиксировались изменения структуры цементного камня в ранние сроки твердения (2, 7 сутки), когда относительная концентрация слабозакристаллизованных фаз максимальна [7], а также на 35 сутки. Дозировка углеводов составила 0,003 моль/100г цемента, что близко к предельной критической концентрации углеводов, при которой изменения гидратационных процессов носят необратимый характер [8,9]. Образцы цементного теста изготавливались из цемента ПЦ-400 Д0 (ОАО «Вольскцемент») при В/Ц=0,33, что исключало возможные эффекты стеснения гидратирующихся фаз [10].

Съемка дифрактограмм производилась на дифрактометре ДРОН 3.0 при следующих параметрах съемки: сила тока 75 мА, рабочее напряжение 25 кВ, материал катода – медь, скорость съемки – 2 град/мин.

Известно, что гидроксилсодержащие соединения активно взаимодействуют с зародышевой фазой цементного камня [11], изменения ее структуры проявляются в малоугловой области дифрактограммы ($2\Theta=6-10$ град.), где широким рефлексом проявляются слабозакристаллизованные фазы [12]. В суточном возрасте основными сигналами на дифрактограмме цементного камня являются сигналы исходных фаз клинкера (алит, белит), портландита и слабозакристаллизованных продуктов гидратации, проявляющихся в виде широких рефлексов в областях меж-

плоскостных расстояний (м.р.) $d=1,47-0,80$ нм (гелевая фаза 1) и $d=0,33-0,24$ нм, причем последний характерен для цементного CSH (I)-

геля [13], объемы которого определяют прочностные характеристики камня.

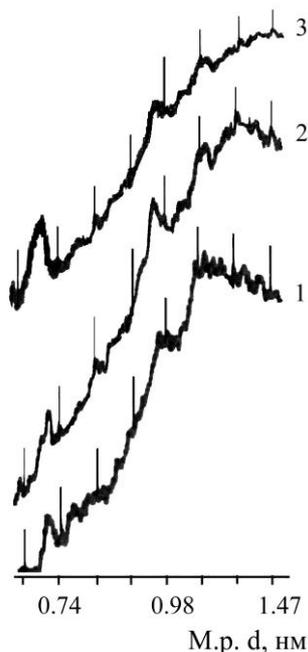


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм немодифицированных образцов
1 – 1 сутки гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 28 суток гидратации.

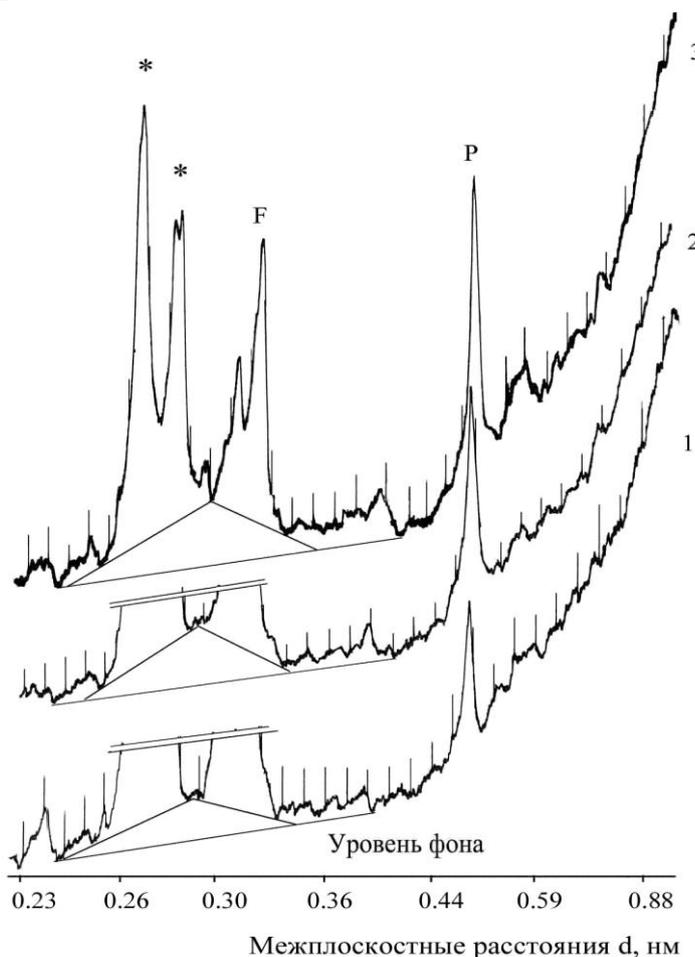


Рис. 2. Дифрактограммы немодифицированных образцов
1 – 1 сутки гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 28 суток гидратации.
* - алито-белитовая фаза (АБФ);
P – портландит
F – CaF_2 (внутренний стандарт)
Треугольником выделены области рефлекса CSH (I)-геля.

Таблица 1

Относительные интенсивности рефлексов фаз немодифицированного образца цементной пасты

Длительность гидратации	Отношения интенсивностей рефлексов, J_x /Алито-белитовая фаза (АБФ)				
	Портландит ($d=0,49$ нм)	CSH (I) ($d=0,33-0,26$ нм)	Гелевая фаза 1 ($d=1,47-0,80$ нм)	Гидроалюминат кальция ($d=0,71$ нм)	Этtringит ($d=0,97$ нм)
1 сут	0,61	5,75	3,01	0,13	0,13
3 сут	1,00	7,21	1,17	0,11	0,13
28 сут	0,96	6,72	-	0,17	0,10

С течением времени наблюдается перераспределение интенсивностей отражений слабозакристаллизованных фаз: снижается интенсивность рефлекса гелевой фазы 1 ($d=1,47-0,80$ нм), одновременно увеличиваются интенсивности отражений портландита ($d=0,49$ нм) и цементного CSH (I)-геля ($d=0,33-0,24$ нм) (рис. 1,2; табл.1).

Количественная оценка изменений относительных интенсивностей указанных отражений

позволяет сделать предположение, что рефлекс в области м.р. $d=1,47-0,8$ нм соответствует первичной форме геля, который со временем уплотняясь, переходит в основную форму CSH (I)-геля с рефлексом в области м.р. $d=0,33-0,24$ нм: так за двое суток гидратации интенсивность рефлексов первичной гелевой фазы 1 снижается на 60%, тогда как интенсивность рефлексов более плотного CSH (I)-геля за этот же период увеличилась на 20%, а интенсивность рефлекса

портландита выросла почти на 40%. Интенсивности рефлексов других фаз за данный период времени изменяются незначительно. Таким образом, основные изменения за трое суток гидратации произошли в характере слабозакристалли-

зованных фаз цементного камня: происходит уплотнение гелевой фазы 1 с образованием структуры CSH (I)-геля, параллельно выкристаллизовывается портландит.

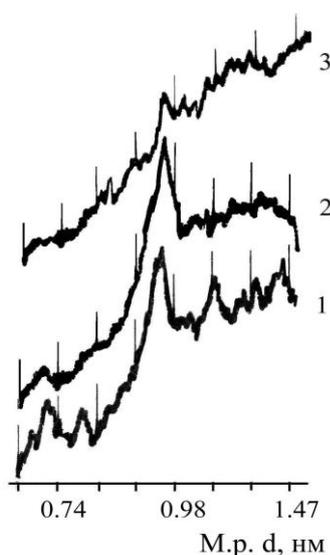


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм образцов цементных паст, модифицированных арабинозой.
1 – 2 суток гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 35 суток гидратации.

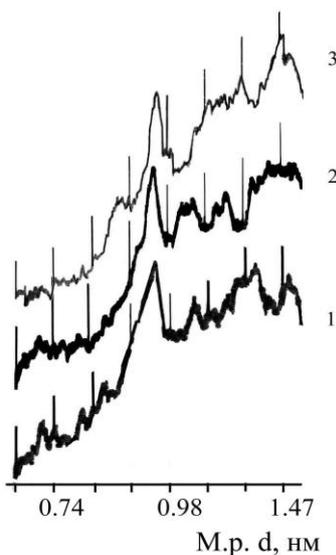


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов цементных паст, модифицированных ксилитозой.
1 – 2 суток гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 35 суток гидратации.

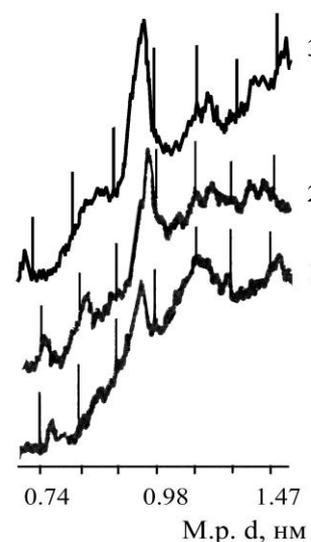


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм образцов цементных паст, модифицированных рибозой.
1 – 2 суток гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 35 суток гидратации.

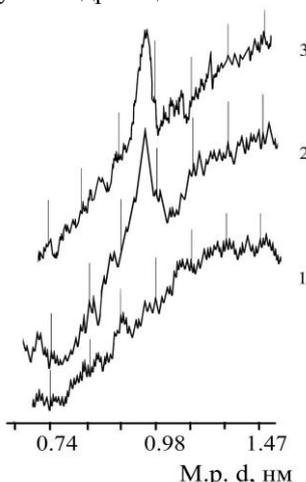


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм образцов цементных паст, модифицированных мальтозой.
1 – 2 суток гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 35 суток гидратации.

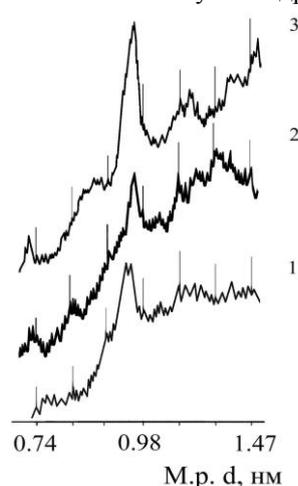


Рис. 7. Фрагменты дифрактограмм образцов цементных паст, модифицированных целлобиозой.
1 – 2 суток гидратации;
2 – 7 суток гидратации;
3 – 35 суток гидратации.

В присутствии углеводов общий характер картины сохраняется, т.е. в первые сутки гидратации на дифрактограммах присутствуют преимущественно рефлексы слабозакристаллизованных фаз при тех же углах дифракции. В то же время, в области малых углов дифракции (м.р. $d=1,47-0,80$ нм) наблюдаются значительные изменения: в указанном диапазоне м.р. проявляются четкие рефлексы, характерные для кристаллических фаз или текстур, причем каж-

дый моносахарид формирует индивидуальный набор таких рефлексов (рис. 3-5): ксилитоза – 0,94 нм, 1,07 нм и расщепленный рефлекс 1,30 нм; арабиноза – 0,95 нм, 1,12 нм, 1,28 нм и 1,40 нм; рибоза – 0,95 нм, 1,12 нм. Из всех перечисленных рефлексов только рефлекс в области 0,94-0,95 нм однозначно идентифицируется как сигнал этtringита [14], причем с несколько увеличенным межплоскостным расстоянием, что, ви-

димо, объясняется вовлечением углеводов в состав эттрингитовых фаз.

Характер дифракционной картины в рассматриваемом диапазоне м.р. для образцов, модифицированных дисахаридами (целлобиоза, мальтоза) отличается выраженной индивидуальностью: в присутствии мальтозы в области рефлекса гелевой фазы 1 отсутствуют сигналы текстур, характерные моносахаридам, на протяжении всего наблюдаемого периода гидратации, что, по-видимому, объясняется расположением этих сигналов за пределами исследуемого диапазона м.р. (м.р. > 1,47 нм). Кроме того, рефлекс эттрингита на 2-е сутки гидратации отсутствует (рис. 6, фрагм. 1). В присутствии же целлобиозы дифракционная картина по характеру изменений сигналов гелевой фазы 1 и эттрингита аналогична картине, описывающей влияние моносахарида ксилозы (рис.4): формируется рефлекс в области 1,3 нм, который к 35 суткам гидратации расщепляется на серию рефлексов, основные из которых 1,37 нм и 1,20 нм (рис. 7). Учитывая, что целлобиоза и мальтоза являются изомерами (целлобиоза – 4-(β -D-глюкопиранозил)-D-глюкоза; мальтоза – 4-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкоза), чьи различия заключаются во взаимной ориентации пиранозных циклов и пространственной ориентации одной ОН-группы, обнаруженные различия в сигналах гелевой фазы 1 свидетельствуют о наличии эф-

фектов соответствия структуры гелевой частицы (пространственное расположение ОН-групп) пространственной структуре (пространственному расположению ОН-групп) дисахарида. Следует отметить, что указанный эффект соответствия наиболее ярко проявился среди дисахаридов, чьи молекулярные размеры (2 нм) близки размерам силикатной гелевой частицы [1,11,15].

Эттрингитовые фазы (рефлекс с м.р. 0,9 нм) также проявляют высокую чувствительность к характеру присутствующего в системе углевода: наибольшая интенсивность рефлекса эттрингитовой фазы характерна для образцов, модифицированных арабинозой и целлобиозой (табл. 2, рис. 3,6).

Количественная оценка изменений сигналов гелевой фазы 1 (м.р. 1,47-0,80 нм) показывает, что в контрольном образце интенсивность рефлекса гелевой фазы 1 за двое суток гидратации снижается в 2,5 раза (табл. 1), а в образцах, модифицированных моносахаридами за 5 суток интенсивность данного рефлекса либо не снижается (ксилоза), либо растет (арабиноза, рибоза) (табл. 2). В присутствии дисахаридов интенсивность сигналов гелевой фазы 1 за 5 суток снижается в 3-3,5 раза. Однако во всех случаях, присутствие углевода стабилизирует гелевую фазу 1, которая сохраняет свое присутствие даже на 35 сутки гидратации (табл. 2).

Таблица 2

Относительные интенсивности рефлексов фаз модифицированных образцов

Добавка/ длительность гидратации	Отношения интенсивностей аналитических рефлексов фаз, J/АБФ				
	Портландит (d=0,49 нм)	CSH (I) (d=0,33-0,26 нм)	Гелевая фаза I (d=1,47-0,8 нм)	Гидроалюминат кальция (d=0,71 нм)	Эттрингит (d=0,97 нм)
Арабиноза / 2 сут	-	1,34	0,80	0,10	0,16
Арабиноза / 7 сут	0,04	3,00	1,67	0,06	0,19
Арабиноза /35 сут	0,23	4,87	0,96	0,15	0,11
Рибоза / 2 сут	-	2,07	0,93	0,05	0,05
Рибоза / 7 сут	0,09	2,08	0,99	0,09	0,16
Рибоза / 35 сут	0,24	5,20	0,66	0,19	0,16
Ксилоза / 2 сут	0,06	2,43	1,00	0,09	0,11
Ксилоза / 7 сут	0,07	3,35	1,00	0,08	0,14
Ксилоза /35 сут	0,18	6,78	0,52	-	0,21
Мальтоза/2 сут	0,10	3,92	2,19	0,11	0,03
Мальтоза /7 сут	0,08	2,06	0,63	0,05	0,15
Мальтоза /35 сут	0,05	6,25	0,66	0,04	0,15
Целлобиоза/2 сут	0,07	3,29	1,72	0,10	0,16
Целлобиоза/7 сут	0,05	3,46	0,57	0,10	0,08
Целлобиоза/35 сут	0,13	2,09	0,45	0,05	0,19

Следует отметить, что снижение интенсивности сигнала гелевой фазы 1 в случае дисахаридов не влечет однозначного увеличения интенсивности сигнала CSH (I)-геля: в присутствии целлобиозы относительная интенсивность сигнала CSH (I)-геля в ходе гидратации снижается (табл. 2).

Анализ данных, представленных в табл. 1,2 показывает, что исследованные углеводы снижают скорость трансформации гелевой фазы 1 в CSH (I)-гель, причем наибольшее тормозящее действие среди моносахаридов оказывает рибоза, а наименьшее - арабиноза, являющаяся эпимером рибозы. В случае рассмотренных дисахаридов эффекты пространственного соответ-

ствия функциональных групп проявляются значительно ярче: прирост интенсивности сигнала CSH (I)-геля за период 2-35 сутки гидратации составил для мальтозы + 59%, тогда как для целлобиозы – -38%.

Выводы

Эволюция цементного геля на ранних сроках гидратации включает процессы уплотнения последнего; процессы уплотнения геля проявляются изменением локализации дифракционных рефлексов цементного геля из области м.р. 1,47-0,80 нм (первичная форма цементного геля) в область м.р. 0,33-0,26 нм (CSH (I)-гель).

Моно- и дисахариды принимают активное участие в формировании гелевой фазы цементного камня, что проявляется в изменении структурных параметров первичного цементного геля; влияние углевода сохраняется на всем протяжении процессов гидратации.

Изменение структуры первичного цементного геля влияет на процессы его уплотнения и носит строго индивидуальный характер, определяемый присутствующим в системе углеводом, наибольшее искажающее действие на процессы уплотнения оказывают дисахариды.

Обнаруженные эффекты пространственного соответствия функциональных групп среди моно- и дисахаридов свидетельствуют о высокой чувствительности цементного геля к пространственному расположению гидроксильных групп добавки, причем последнее определяет характер и скорость процессов уплотнения цементного геля. Иными словами, гидроксилсодержащие органические соединения могут использоваться для управления процессами формирования гелевой фазы цементного камня.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. Добавки в бетон: справочное пособие. М.: Стройиздат, 1988. 575с.
2. Johann Plank, Dai Zhimin, Helena Keller, Friedrich V. Hössle, Wolfgang Seidl. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C₃A hydrate phases and the role of sulfate present in cement // *Cement & Concrete Research*. 2010. Vol. 40 (1). pp. 45-57.
3. Mahmoud A.M., Shehab S.H., El-Dieb A.S. Concrete mixtures incorporating synthesized sulfonated acetophenone-formaldehyde resin as superplasticizer // *Cement & Concrete Composites*. 2010. Vol. 32 (5). pp. 392-397.
4. Johann Plank, Zhimin Dai, Nadia Zouaoui. Novel hybrid materials obtained by intercalation of organic comb polymers into Ca-Al-LDH // *Journal*

of Physics and Chemistry of Solids. 2008. Vol. 69 (5–6). pp. 1048-1051.

5. Шошин Е.А., Иващенко Ю.Г., Былинкина Н.Н. Структурообразование цементного камня в присутствии изомерных углеводов // *Вестник Саратовского государственного технического университета* 2011. №4 (60). вып 2. С. 175-181.

6. Meishan Pei, Zhenfei Wang, Wenwei Li, Jin Zhang, Qiwei Pan, Xiaojuan Qin. The properties of cementitious materials superplasticized with two superplasticizers based on aminosulfonate-phenol-formaldehyde // *Construction & Building Materials*. 2008. № 22. pp. 2382-2385.

7. Шошин Е.А., Тимохин Д. К., Сенокосов А. Н. Влияние пространственного строения углеводов на структурообразование цементного камня / Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: мат-лы V международной н-т конф., в 3-х ч. // *Волгоградский государственный архитектурно-строительный ун-т.* (Волгоград, 23-24 апр. 2009г) – Волгоград: Изд-во ВГАСУ, 2009. Ч. 2. С. 76-82.

8. Juenger M.C., Jennings H. M. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. pp. 393-399.

9. Тараканов О.В. Цементные материалы с добавками углеводов. Пенза: Изд. ПГАСА, 2003. 166 с.

10. Bentz D.P. Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics; simple models based on spatial considerations // *Cement and concrete research*. 2006. Vol. 36 (2). pp. 238-244.

11. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. Ташкент: Изд. ВАН, 1974. 123 с.

12. Иващенко Ю.Г., Козлов Н.А. Исследование влияния комплексного органоминерального модификатора на процессы структурообразования и кинетику набора прочности цементных композиций // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. Шухова.* Серия: Стр-во и архитектура. 2011. №4 (49). С. 15 – 18.

13. Jeffry J. Chen, Jeffry J. Thomas, Hal F.W. Taylor, Hamlin M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate // *Jennings-Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. pp. 1499-1519.

14. Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS-Swartwore, Pennsylvania, USA – 1987. № [9-414].

15. Manzano H., Ayuela A., Dolado J.S. On the formation of cementitious C–S–H nanoparticles // *J. Comp.-Aided Mater. Design*. 2007. №14. pp. 45–51.