

УДК 691.542

Шошин Е.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: shoshin234@mail.ru

Иващенко Ю.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: psk@sstu.ru

Поляков А.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

Адрес организации: 410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Буланов В.М. – ведущий государственный судебный эксперт

E-mail: SAR_BWM@mail.ru

Саратовская лаборатория судебной экспертизы министерства юстиции РФ

Адрес организации: 410003, Россия, г. Саратов, ул. Кутякова, д. 10

**Исследование гидросиликатов цемента,
модифицированных изомерными дисахаридами,
методом дифференциального термического анализа**

Аннотация

Постановка задачи. Целью работы явилось изучение процессов дегидратации гидросиликатов цемента, модифицированных изомерными дисахаридами (сахароза, мальтоза, лактоза), изучение процессов окисления сахарозы, входящей в состав гидросиликатов цемента с помощью метода дифференциального термического анализа.

Результаты. Для получения результатов по составу дегидратированного цемента использовали термографическое исследование. Также был проведен эксперимент по термической дегидратации гидросиликатов цемента модифицированных различным количеством сахарозы

Выводы. Обнаружено, что термическая дегидратация модифицированных гидросиликатов цемента при 150°C сопровождается окклюзией сахарозы минеральной матрицей, в результате чего наблюдается неполное окисление сахарозы, входящей в состав модифицированных гидросиликатов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об эффектах окклюзии дисахаридов силикатной матрицей, что в свою очередь, является свидетельством образования соединений включения дисахарид – цементный гель, в которых углевод располагается в межслоевом пространстве тоберморитовых структур цементного геля.

Ключевые слова: портландцемента, модифицированные гидросиликаты, дисахариды, дифференциальный термический анализ, окклюзия.

Широкий круг работ зарубежных исследователей [1-7], а также работы по изучению свойств гидросиликатов цемента, модифицированных углеводами [8-10] демонстрируют уникальность поведения гидросиликатной системы в присутствие дисахаридов и, в частности, сахарозы. Взаимодействие сахарозы с гидросиликатами сопровождается образованием плотных и прочных адсорбционных оболочек [2]; в присутствие сахарозы растет доля цементного геля низкой плотности [5, 6], а также увеличивается общая пористость образцов модифицированных цементных паст [3], что свидетельствует об глубоких трансформациях структуры цементного камня, в том числе на наноуровне. В ходе изучения гидросиликатов цемента, модифицированных изомерными дисахаридами, было обнаружено, что при относительно низких температурах термообработки модифицированные гидросиликаты (МГС) распадаются с образованием частиц как субмикронного, так и нано-диапазонов [9], а сами модифицированные гидросиликаты в присутствие дисахаридов меняют свой состав [10]. Большинство обнаруженных эффектов не могут быть объяснены с позиций адсорбции углеводов на поверхностях силикатов, гидросиликатов или зародышевой фазы, в связи с этим возникло предположение об окклюзии дисахаридов тоберморитовыми структурами цементного геля, т.е. вовлечении углеводов в межслоевое пространство тоберморита. Для проверки этой гипотезы было предпринято термографическое исследование образцов цементных гидросиликатов, модифицированных изомерными дисахаридами: сахарозой, мальтозой и лактозой.

Термографическое исследование проводилось в ФБУ «Саратовская лаборатория судебной экспертизы» министерства юстиции РФ на дериватографе Q-1500D (МОМ Будапешт) с программно-аппаратным комплексом производства ООО ИП «Тетран» при скорости нагрева – 10 град/мин, атмосферные условия.

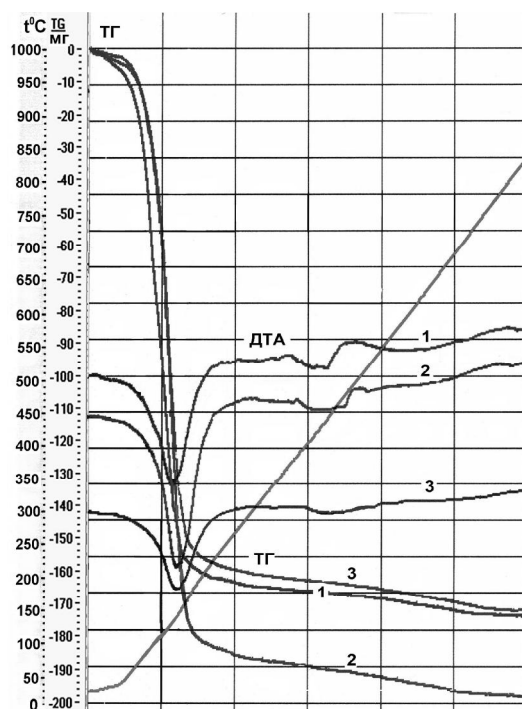


Рис. 1. Дериватограммы образцов гидросиликатов цемента, модифицированных:
1 – сахарозой, 2 – мальтозой, 3 – лактозой.
Содержание модифицирующего углевода – 2 %. Масса образца 500 мг

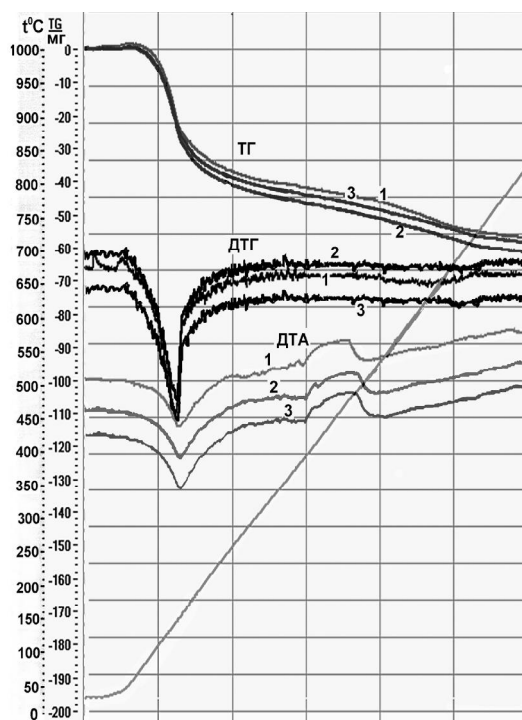


Рис. 2. Дериватограммы образцов гидросиликатов цемента, модифицированных:
1 – сахарозой, 2 – мальтозой, 3 – лактозой. Содержание модифицирующего углевода – 2 %.
Предварительная сушка над СаО. Масса образца 500 мг

Модифицированные цементные гидросиликаты синтезировались по схеме [9], заключающейся в помолу портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5 Н ООО «Холсим (Рус)» в шаровой мельнице в присутствии раствора соответствующего дисахарида при В/Ц=4,0. Концентрация модифицирующих углеводов для различных образцов варьировалась в диапазоне 2-8 %.

В качестве углеводов использовались изомерные дисахариды D-мальтоза, сахароза и D-лактоза с общей брутто-формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Согласно данным [9], получаемые таким образом модифицированные гидросиликаты цемента не обладают кристаллической структурой, при этом независимо от вида модифицирующего дисахарида, на дериватограммах фиксируется широкий эндоэффект в области температур 40-260°C с температурным максимумом $T_{max}=130-140^\circ\text{C}$ (рис. 1). Такой температурный интервал свидетельствует о высокой гигроскопичности образцов, возможно, связанной с высокой дисперсностью частиц модифицированных гидросиликатов.

Учитывая высокую гигроскопичность указанных образцов, последние были подвергнуты предварительной сушке над CaO при 25°C с последующим термографированием (рис. 2). Как и ожидалось, величина эндоэффекта существенно снизилась, однако диапазон температур, в котором регистрируется термоэффект изменился незначительно, а его температурный максимум для всех видов модифицирующих дисахаридов составил 140°C. Иными словами, не зависимо от вида модифицирующего углевода в ходе механо-химического синтеза образуются идентичные гидросиликатные структуры.

Отсутствие различий в характере представленных дериватограмм может иметь различное толкование: как свидетельство индифферентности гидросиликатов к пространственной структуре дисахаридов, как свидетельство неадсорбционного взаимодействия углеводов с гидросиликатами и, в частности, как свидетельство образования однотипных соединений включения углеводов-гидросиликат.

Для прояснения ситуации был предпринят эксперимент по термической дегидратации гидросиликатов цемента модифицированных различным количеством сахарозы при температуре 150°C в течение 2 часов при пониженном давлении с последующим термическим анализом продуктов дегидратации. Эксперимент ставился исходя из предположения, что дисахариды, вовлекаются в объем межслоевого пространства тоберморит-подобных структур гидросиликатов цементного геля, а в процессе термической дегидратации могут образоваться химические связи дисахарида с кремне-кислородным каркасом. Температура термолиза была выбрана на основании результатов ранее проведенных исследований, показавших, что при температуре 150°C происходит разрушение модифицированных гидросиликатов цемента и образование в ходе процессов спекания частиц правильной сферической формы [9].

Из представленных данных (рис. 3) следует, что при температуре термообработки 150°C модифицированные гидросиликаты цемента разлагаются – на кривой ДТА наблюдается почти полное исчезновение эндоэффекта с $T_{max}=140^\circ\text{C}$, характерного модифицированным гидросиликатам (рис. 2). В то же время, экзоэффект в диапазоне температур 400-500°C, соответствующий окислению сахарозы и наблюдавшийся на дериватограммах предварительно высушенных над CaO образцов МГС (рис. 2), претерпевает существенную трансформацию: на дериватограмме образца МГС с 2 % сахарозы присутствует небольшой экзоэффект, имеющий два максимума: $T_{max}=370^\circ\text{C}$ и $T_{max}=460^\circ\text{C}$ (рис. 3-1); по мере роста содержания сахарозы в образцах МГС экзоэффект закономерно увеличивается (рис. 3-2), а при содержании сахарозы 8 % приобретает сложную форму, при этом его нижняя температурная граница опускается до 250°C (рис. 3-3). Последнее, по-видимому, связано с присутствием в образце свободной сахарозы, которая при температуре более 180°C претерпевает процессы карамелизации [11]. В этом случае 8 %-е содержание сахарозы соответствует пределу насыщения гидросиликатов цемента сахарозой, что, в свою очередь, указывает на ассоциацию дисахарида с кремнекислородным каркасом тоберморита.

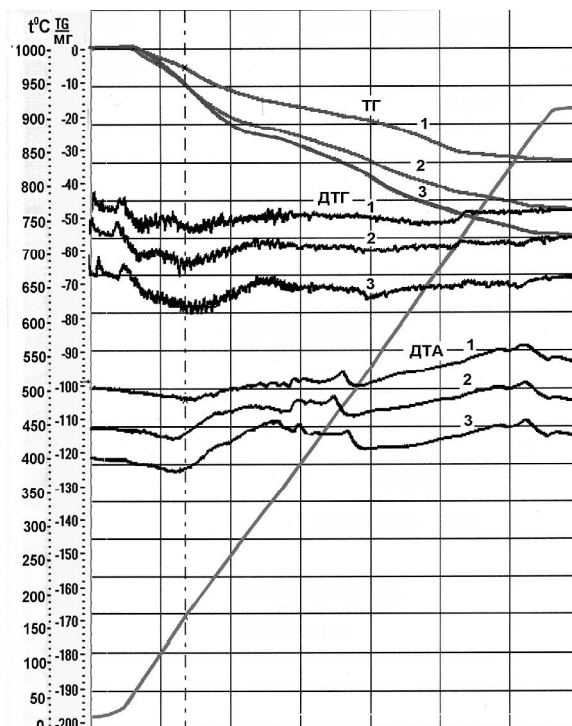


Рис. 3. Дериватограммы образцов модифицированных гидросиликатов цемента, подвергнутых термолузу при 150°C (модификатор – сахароза). Содержание сахарозы: 1 – 2 %, 2 – 5 %, 3 – 8 %. Масса образца 400 мг

Картину дополняют кривые ТГ (рис. 3), из которых следует, что в ряду образцов МГС, содержащих сахарозу 2 %, 5 % и 8 % потери массы соответствующие процессу окисления сахарозы составляют 1 %, 1,5 % и 3,5 % соотв. (табл.). Т.е. в процесс окисления вступает только часть введенной в состав МГС сахарозы, тогда как остальная часть углевода остается в составе силиката. Обнаруженное неполное окисление сахарозы может свидетельствовать о процессах коксования дисахарида или его окклюзии минеральной матрицей, защищающей его от дальнейшего окисления. В пользу последнего свидетельствует низкий прирост потерь масс образцов при температуре 900°C, при которой продукты коксования в воздушной атмосфере, как правило, полностью выгорают [12].

Таблица

Результаты термического анализа образцов МГС, подвергнутых термической дегидратации при 150°C. Масса навески образца 400 мг

Содержание сахарозы, %	Температура начала экзоэффекта/ потеря массы образца, мг (%)	Температура конца экзоэффекта/ потеря массы образца, мг (%)	Полная потеря массы образца (900°C), мг, (%)	Потеря массы образца в ходе окисления, %
2	370°C / 16 (4)	510°C / 20 (5)	32 (8)	1
5	370°C / 24 (6)	485°C / 30 (7,5)	48 (12)	1,5
8	250°C / 22 (5,5)* 370°C / 28 (7)	510°C / 36 (9)	56 (14)	3,5* 2

* данные, учитывающие окисление свободной сахарозы

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об эффектах окклюзии дисахаридов силикатной матрицей, что в свою очередь, является свидетельством образования соединений включения дисахарид – цементный гель, в которых углевод располагается в межслоевом пространстве тоберморитовых структур цементного геля.

Список библиографических ссылок

1. Akogu Elijah Abalaka. Effects of Sugar on Physical Properties of Ordinary Portland Cement Paste and Concrete // AU J.T. 2011. № 14 (3). P. 225–228.
2. Smitha B. J., Rawala A., Funkhouser G. P., Robertsc L. R., Guptad V., Israelachvilia J. N., Chmelka B. F. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. v. 108. № 22. P. 8949–8954.
3. Maria C. Garci Juenger, H. M. Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // Cement and Concrete Research. 2002. V. 32. P. 393–399.
4. Bazid Khan, Bulent Baradan. The effect of sugar on setting-time of various types of cements // Quarterly science vision. 2002. Vol. 8 (1). P. 71–78.
5. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste // Cem. Concr. Res. 2000. v. 30. P. 101–116.
6. Tennis P. D., Jennings H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes // Cem. Concr. Res. 2000. v. 30. P. 855–863.
7. Zhang L., Catalan Lionel J. J., Balc R. J., Larsen A. C., Esmaeili H. H., Kinrade S. D. Effect of saccharide set Retarders on the hydration of ordinary Portland cement and pure tricalcium silicate // J. Am. Ceram. Soc. 2010. v. 93. P. 279–287.
8. Тараканов О. В. Цементные материалы с добавками углеводов. Пенза : Изд-во ПГАСА, 2003. 166 с.
9. Шошин Е. А., Поляков А. В., Былинкина Н. Н., Буров А. М. Микроскопическое исследование продуктов термической дегидратации модифицированных цементных гидросиликатов // Вестник БГТУ им. Шухова. 2016. № 1. С. 18–25.
10. Шошин Е. А., Иващенко Ю. Г. Исследование состава цементных гидросиликатов, модифицированных изомерными дисахаридами // Региональная архитектура и строительство. 2016. № 3 (28). С. 50–54.
11. Свойства органических соединений. Справочник. Л. : Химия, 1984. 520 с.
12. Вернигорова В. Н., Макридин Н. И., Соколова Ю. А. Современные методы исследования свойств строительных материалов. М. : АСВ, 2003. 240 с.

Shoshin E.A. – candidate of technical science, associate professor

E-mail: shoshin234@mail.ru

Ivashchenko Y.G. – doctor of technical science, professor

E-mail: psk@sstu.ru.

Polyakov A.V. – candidate of technical science, associate professor

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

State Technical University of Saratov name after Yuri Gagarin

The organization address: 410054, Russia, Saratov, Politekhnicheskaya st, 77

Bulanov V.M. – leading state forensic expert

E-mail: SAR_BWM@mail.ru

Saratov laboratory of judicial examination of Ministry of justice of the RF

The organization address: 410003, Russia, Saratov, Kutyakova st., 10

**The study of hydro-silicates of cement modified isomeric disaccharides
by differential thermal analysis****Abstract**

Problem statement. The process of thermal dehydration of hydrosilicates of cement which has been modified isomeric disaccharides (sucrose, maltose, lactose) and the oxidation of sucrose in the composition modified hydro-silicates had been studied by differential thermal analysis.

Results. To obtain results on the composition digidratirovannogo cement used thermographic study. Also, the experiment was conducted at the thermal dehydration of hydrosilicates of cement modified with various amounts of sucrose

Conclusions. Discovered that the thermal (150°C) dehydration of modified hydrosilicates is accompanied by occlusion of the sucrose mineral matrix. The result is a partial oxidation of sucrose, in part of modified hydrosilicates. The obtained experimental data show the effects of occlusion disaccharides silicate matrix, which, in turn, is evidence of the formation of the inclusion compounds disaccharide – cement gel in which the carbohydrate is within the interlayer space tobermorite structures of cement gel.

Keywords: portland cement, modified hydrosilicates, disaccharides, differential thermal analysis, occlusion.

References

1. Akogu Elijah Abalaka. Effects of Sugar on Physical Properties of Ordinary Portland Cement Paste and Concrete // AU J.T. 2011. № 14 (3). P. 225–228.
2. Smitha B. J., Rawala A., Funkhouser G. P., Robertsc L. R., Guptad V., Israelachvilia J. N., Chmelka B. F. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. v. 108. № 22. P. 8949–8954.
3. Maria C. Garci Juenger, H. M. Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // Cement and Concrete Research. 2002. V. 32. P. 393–399.
4. Bazid Khan, Bulent Baradan. The effect of sugar on setting-time of various types of cements // Quarterly science vision. 2002. Vol. 8 (1). P. 71–78.
5. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste // Cem. Concr. Res. 2000. v. 30. P. 101–116.
6. Tennis P. D., Jennings H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes // Cem. Concr. Res. 2000. v. 30. P. 855–863.
7. Zhang L., Catalan Lionel J. J., Balec R. J., Larsen A. C., Esmaeili H. H., Kinrade S. D. Effect of saccharide set Retarders on the hydration of ordinary Portland cement and pure tricalcium silicate // J. Am. Ceram. Soc. 2010. v. 93. P. 279–287.
8. Tarakanov O. V. Cement materials with additives of carbohydrates. Penza : PGASA, 2003. 166 p.
9. Shoshin E. A., Polyakov A. V., Bylincina N. N., Burov A. M. Electron Microscopic study of the products of thermal dehydration of hydrosilicates modified cement // Vestnik BGTU im. Shukhova. 2016. № 1. P. 18–25.
10. Shoshin E.A., Ivashchenko Y.G. The study of the composition of cement hydrosilicates, modified isomeric disaccharides // Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo. 2016. № 3 (28). P. 50–54.
11. Properties of organic compounds. Reference. L. : Publishers Khimiya, 1984. 520 p.
12. Vernigorova V. N., Makridin N. I., Sokolova Yu. A. Modern methods of research of properties of building materials. M. : ASV, 2003. 240 p.