

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 547:541.57

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Юхневский П.И., Широкий Г.Т., Зарапин В.Г.

Введение. Химические добавки-пластификаторы влияют на свойства цементного бетона через функциональные группы, а механизм их действия относится к адсорбционному, имеющему ионно-электростатическую природу¹ [1]. Как было показано нами ранее [2], одной из численных характеристик электронной структуры химических добавок для установления связи структура – свойства, характеристики основного эффекта действия добавки пластификатора могут применяться дипольные моменты молекул.

Величины дипольных моментов молекул позволяют судить о распределении электронной плотности в молекулах и зависимости этого распределения от влияния отдельных заместителей. Данные о дипольных моментах молекул используются для установления конформации молекул, конформационного и изомерного состава вещества и в корреляционном анализе.

В известной нам литературе отсутствуют сведения о величине дипольных моментов молекул химических добавок пластификаторов бетона и методике их определения. Молекулы химдобавок являются полярными веществами, а применительно к водным растворам – еще и распределены в полярном растворителе.

Целью данной работы является разработка метода экспериментального определения дипольного момента молекулы пластифицирующих добавок в порошкообразном состоянии.

Дипольный момент и способы его определения. Дипольный момент молекулы характеризует электрические свойства молекулы как системы заряженных частиц. У полярных диэлектриков внутримолекулярными электрическими полями индуцируется постоянный дипольный момент – векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе. Два одинаковых по величине заряда $+q$ и $-q$ образуют электрический диполь с дипольным моментом

$$\vec{\mu} = q \vec{r}, \quad (1)$$

где \vec{r} – радиус-вектор, направленный от центра отрицательных к центру положительных зарядов. Для системы из нескольких положительных q_i и отрицательных q_j зарядов, общий заряд которой равен нулю, дипольный момент записывается в виде

$$\vec{\mu} = -\sum_i q_i \vec{r}_i + \sum_j q_j \vec{r}_j, \quad (2)$$

¹ В действии добавок гиперпластификаторов большее влияние оказывает эффект стерического отталкивания притягиваемых боковых цепей.

где r_+ и r_- – радиусы-векторы точечных отрицательных и положительных зарядов соответственно в произвольной системе координат.

Дипольные моменты молекул могут быть рассчитаны квантовохимическими методами или определены экспериментально. Наиболее широкое распространение получили методы определения дипольных моментов, основанные на измерении диэлектрической проницаемости (ϵ) вещества. Переход от измеряемого значения ϵ газа, чистой жидкости или разбавленного раствора, т.е. макроскопической характеристики диэлектрика, к величине дипольного момента основан на теории поляризации диэлектриков. Считается, что при наложении электрического поля на диэлектрик его полная поляризация P складывается из введенной или индуцированной поляризации P_0 и ориентационной поляризации P_{op} и связана с дипольным моментом (μ) уравнением Ланжевсна-Дебая [3, 4]

$$P = P_0 + P_{op} = \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3)$$

где M – молекулярная масса; d – плотность; α – поляризуемость молекулы; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура или в системе СИ уравнение (3) можно записать

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = m^3 / \text{моль}, \quad (4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная.

Формулу (3) можно представить в виде

$$P = a + \frac{b}{T}, \quad (5)$$

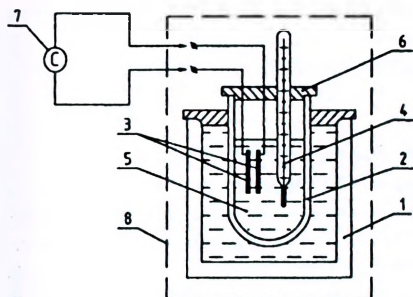
где $a = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$ $b = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k}$.

Отсюда видно, что ориентационная поляризация зависит от температуры и является линейной функцией $1/T$.

Методика эксперимента. Для нахождения постоянного дипольного момента вещества в парообразном состоянии (порошко-воздушной смеси) измеряли диэлектрическую проницаемость исследуемого вещества при нескольких температурах. По формуле (3) находили соответствующие значения молекулярной поляризации P и наносили их на график как функцию от $1/T$. При этом тангенс угла наклона полученной прямой дает значение b [4].

Для измерения диэлектрической проницаемости химических добавок мы использовали ячейку в виде плоского конденсатора, погружаемого в пробу добавки. Измерения емкости ячейки осуществляли с использованием прибора «измеритель иммитанса Е7-15», предназначенного для измерения иммитансных параметров: емкости, индуктивности, сопротивления, проводимости, добротности, тангенса потерь. Частота измерений – 100 Гц. выбор диапазона – автоматический. Схема измерительной ячейки приведена на рис. 1.

Последовательность измерений: измерительная ячейка с образцом добавки помещалась в холодильник и охлаждалась до 2–3°C (в течение 2,5–3 часов), после чего извлекалась из холодильника, подключалась к измерителю и плавно нагревалась на воздухе (до 20°C в течение примерно 3 часов). При достижении определенных температурных точек измерялась емкость конденсатора.



1 – термостат с водой, 2 – кварцевая пробирка диаметром 30 мм, 3 – электроды конденсатора (алюминиевые пластины 15×20 мм толщиной 0,5 мм и расстоянием между пластинами 3 мм); 4 – жидкостный (спиртовой) термометр с ценой деления 1°С; 5 – образец, 6 – пробка, 7 – измеритель E7-15, 8 – измерительная ячейка
Рисунок 1 – Схема измерительной установки

Использовали метод построения калибровочной кривой в координатах «диэлектрическая проницаемость – емкость ячейки». Для этого измерительная ячейка предварительно калибровалась эталонными жидкостями с точно известной диэлектрической проницаемостью (дистиллированная вода, ацетон, толуол и др.).

По результатам аппроксимации получено уравнение

$$\epsilon = 6.895 C^{0.121}, \quad (6)$$

где C – емкость ячейки в нФ,

на основании которого рассчитывали диэлектрическую проницаемость образцов (достоверность аппроксимации 99,8%).

Результаты опытов. Результаты измерений и расчетов диэлектрической проницаемости образцов химических добавок в порошкообразном состоянии при различных температурах методом прямого измерения приведены в табл. 1.

Метод прямого измерения основан на вычислении диэлектрической проницаемости порошка по измеренной диэлектрической проницаемости гетерогенной смеси порошок – воздух. Расчет диэлектрической проницаемости порошка осуществляли по формуле Винера [5]

$$2v_1x^3 + (1 - \epsilon_{12} + v_1\epsilon_{12})x^2 + (2 - 2v_1 - 2\epsilon_{12})x - v_1\epsilon_{12} = 0, \quad (7)$$

где ϵ_{12} – диэлектрическая проницаемость смеси порошок-воздух (в таблицах); v_1 – объемная доля порошка от полного объема образца (может быть определена взвешиванием при известной плотности порошка или каким-либо другим методом). После решения кубического уравнения и нахождения величины x , искомая диэлектрическая проницаемость порошка получается из соотношения $\epsilon_1 = x^2$.

Таблица 1 – Диэлектрическая проницаемость смеси порошок – воздух и момент диполя добавки

Суперпластификатор Мельмент F 10 – порошок			
Температура, °С	Емкость ячейки, нФ	Диэлектрическая проницаемость смеси порошок-воздух ϵ_{12}	Момент диполя, Д
5	0,046	2,566	10,33
20	0,047	2,584	
Суперпластификатор С-3 – порошок			
Температура, °С	Емкость ячейки, нФ	ϵ_{12}	Момент диполя, Д
5	0,047	2,584	9,74
20	0,050	2,636	

Уравнение (7) может иметь три рациональных корня, для нахождения диэлектрической проницаемости надо брать наименьший положительный.

Так как формулы для расчетов диэлектрической проницаемости смесей носят аддитивный характер

$$f(\epsilon_{1,2}) = \nu_1 f(\epsilon_1) + (1 - \nu_1) f(\epsilon_2), \quad (8)$$

то для расчета дипольного момента может использоваться значение $\epsilon_{1,2}$.

Учитывая то, что добавка С-3 по данным [6] содержит до 10% натриевой соли β -нафталинсульфокислоты, содержание активного вещества должно быть не менее 69%, а в нем разное содержание легких и тяжелых фракций (различной степени поликонденсации), а также дополнительно добавка содержит сульфат натрия, то полученные экспериментальным способом значения дипольных моментов хорошо согласуются с расчетными (дипольный момент молекулы добавки С-3 от $\mu=6,50$ D при $n=1$ до $\mu=20,92$ D при $n=7$, n – степень поликонденсации), полученными нами для модельной молекулы С-3 квантовохимическим методом.

Закключение. Макромолекулы добавок суперпластификаторов содержат ионогенные группы или группы резко различающейся полярности и могут приобретать различные конформации. Благодаря электростатическому отталкиванию между одноименно заряженными группами макромолекула добавки стремится развернуться и приобрести более асимметричную форму по сравнению с формой статистического клубка, характерной для незаряженных цепей. Поэтому в растворах такие молекулы имеют значительно большие размеры и асимметрию, чем макромолекулы той же химической природы, но лишённые заряда. В свою очередь введение в раствор низкомолекулярных электролитов приводит к экранированию зарядов полииона, уменьшению электростатического отталкивания между ними, а, следовательно, и к уменьшению степени разворачивания.

Зависимость дипольного момента от температуры указывает на изменение в молекуле потенциальной энергии внутреннего вращения и о потенциальной неравноценности всех возможных конформеров.

Применительно к химическим добавкам значение дипольного момента молекулы позволяет оценить долю электростатической составляющей и величину основного эффекта действия добавки пластификатора. В перспективе дипольные моменты молекул могут использоваться в качестве одного из параметров для идентификации химических добавок.

Список цитированных источников

- 1 Иванов, Ф.М. Добавка для бетонных смесей – суперпластификатор С-3 / Ф.М. Иванов, В.М. Москвин [и др.] // Бетон и железобетон – 1978. – № 10. – С. 13–16
- 2 Юхневский, П.И. О корреляционной связи дескрипторов молекулярной структуры химических добавок со свойствами модифицированного бетона // П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий, М.Г. Бортницкая // Строительная наука и техника. – 2008. – № 3. – С. 32–37
- 3 Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии / В.И. Минкин, О.А. Осипов, Ю.А. Жданов – Л.: Химия, 1968 – 246 с.
- 4 Осипов, О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарниковский – М.: Высшая школа, 1971. – 414 с.
- 5 Эмс, Ф. Диэлектрические измерения. Для количественного анализа и для определения химической структуры; под редакцией И.И. Заславского – М.: Химия, 1967 – 223 с.
- 6 Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков – М.: Стройиздат, 1990 – 395 с.