НИИЖБ Госстроя СССР

РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА

Москва-1981

gost.e-ecolog.ru

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
СОДЕРЖАНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА
С-3 В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА

Отдел научно-технической информации НИИЖБ
109389, Москва, 2-я Институтская, д.6

Редактор Т.А.Кириллова

Л-100772 Подписано к печати 10/XI-81 Заказ 1556
Формат 60x94 1/16
Печ.л. 0,3 Тираж 500 экз.
Цена 15 коп.

Типография ПЭМ ВНИИИС Госстроя СССР,
121471, Москва, Можайское шоссе, д.81

Госстрой СССР

Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
бетона и железобетона

НИИЖБ

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА

Утверждены
директором НИИЖБ
I4 мая I98I г.

Москва I98I

УДК 666.972.165

Печатается по решению секции по коррозии, спецбетонам и физико - химическим исследованиям НТС НИИЖБ Госстроя СССР от 30 апреля 1981г.

Рекомендации по определению содержания суперпластификатора С-3 в жидкой фазе гидратирующегося цемента. М., НИИЖБ Госстроя СССР, 1981, 13 с.

В Рекомендациях изложены два фотоколориметрических метода определения содержания суперпластификатора С-3 в жидкой фазе гидратирующегося цемента и цементной суспензии. Приведены примеры расчета.

Рекомендации предназначены для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских и строительных организаций.

Ил.1.

© Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт бетона и железобетона (НИИЖБ), 1981

П Р Е Д И С Л О В И Е

В настоящих Рекомендациях рассмотрены метод определения содержания суперпластификатора С-3 в жидкой фазе гидратирующегося цемента и цементной суспензии, а также метод оценки величины адсорбции добавки. Рекомендации дополняют существующие стандартные методы испытаний действия суперпластификаторов на цементные системы.

Рекомендации разработаны лабораторией физико-химических исследований бетонов (канд.хим.наук И.И.Курбатова, инж. Т.А.Сигачева) и Центральной лабораторией коррозии (канд.хим.наук В.Р.Фаликман, инженеры Н.А.Орлова, Т.Е.Тюрина) НИИЖБ Госстроя СССР при участии НИОПиК Минхимпрома СССР (канд.техн.наук Е.И.Досовицкий, инж.А.А.Макарова).

Замечания и предложения по содержанию Рекомендаций просим направлять в НИИЖБ Госстроя СССР по адресу: 109389, Москва, 2-я Институтская ул., д.6.

Дирекция НИИЖБ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА И ЦЕМЕНТНОЙ СУСПЕНЗИИ*

Общие положения

I.I. Суперпластификатор С-3 в силу своего строения: наличия в основной цепи двух ароматических колец в структурной единице макромолекулы и присутствия активной полярной катионзамещенной сульфогруппы у ароматического кольца является одной из эффективных пластифицирующих добавок. Пластифицирующие поверхностно-активные добавки, вводимые в малых концентрациях (до I%), существенно изменяют свойства бетона, хотя сами непосредственно не участвуют в формировании структуры твердения. В процессе гидратации суперпластификатор С-3 уходит из жидкой фазы, адсорбируясь на поверхности твердой фазы.

I.2. Настоящие Рекомендации распространяются на метод определения содержания суперпластификатора С-3 в жидкой фазе гидратирующегося цемента и цементной суспензии с целью контроля.

Принцип метода

I.3. Изложенный в Рекомендациях метод основан на сравнении окраски растворов суперпластификатора С-3 различной концентрации путем измерения их оптической плотности. Растворы суперпластификатора С-3, водные и щелочные, имеют желто-коричневую окраску, интенсивность которой закономерно изменяется с увеличением его концентрации в растворе.

I.4. Воспроизводимость метода хорошая, коэффициент вариации, рассчитанный для ряда систем на основании экспериментальных данных, не превышает 3%.

Применяемая аппаратура

I.5. Фотоколориметр ФЭК-М (можно использовать фотоколориметры и других марок).

Воронка Шотта с фильтром № 2.

Водоструйный насос.

---

* Метод разработан НИИЖБ Госстроя СССР (канд.хим.наук И.И. Курбатова, инж. Т.А.Сигачева).

Отбор и подготовка пробы

I.6. Пробу жидкой фазы цементного теста отделяют одним из известных методов*. При этом тщательно избегают карбонизации, так как выпавшие карбонаты кальция, даже в количествах, незаметных визуально, сильно изменяют оптическую плотность раствора.

Проведение анализа и расчет

I.7. Пробу жидкой фазы (I0 мл) без предварительной обработки помещают в кювету толщиной I0 мм и фотометрируют с зеленым светофильтром на фотоколориметре. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Необходимо убедиться в отсутствии в растворе пузырьков воздуха, которые могут иногда собираться на внутренних стенках кюветы.

При фотометрировании жидких фаз следует учитывать, что жидкая фаза гидратирующихся цементов имеет заметную собственную окраску из-за присутствия в ней растворенных органических соединений. Для различных цементов она меняется от соломенно-желтой до светло-салатовой. Чтобы исключить влияние собственной окраски жидкой фазы, необходимо в качестве раствора сравнения использовать жидкую фазу гидратирующегося цемента, приготовленную на том же цементе и с тем же В/Ц, что и анализируемый раствор.

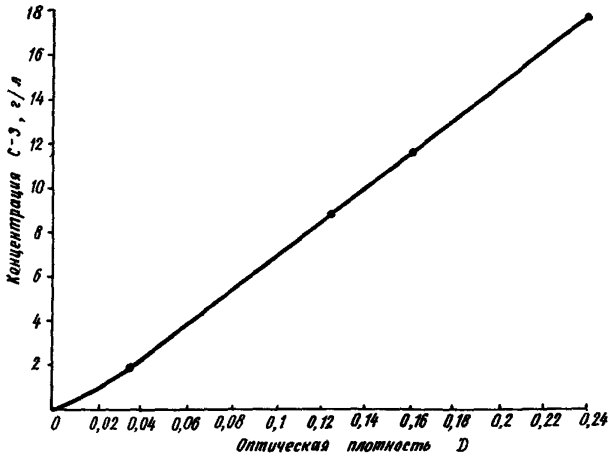
I.8. Концентрацию суперпластификатора С-3 определяют по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика готовят на исследуемом цементе суспензию с В/Ц= I , которую непрерывно встряхивают в течение I ч, чтобы окрашивающие жидкую фазу компоненты перешли в раствор. Затем суспензию отфильтровывают через воронку Бюхнера с фильтром № 2 на водоструйном насосе, тщательно избегая карбонизации.

Готовят 6-8 стандартных растворов различной концентрации в них суперпластификатора С-3 (от 0 до концентрации С-3 в растворе затворения). Рассчитанные количества суперпластификатора С-3 отмеряют пипеткой, переносят в мерные колбы вместимостью I00 мл и доводят до метки отфильтрованной жидкой фазой суспензии. Затем растворы тщательно перемешивают и фотометрируют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кюветах толщиной I0 мм. В качестве раствора сравне-

---

* См.: I. И.И.Курбатова. Химия гидратации портландцемента. М., I977.
2. Методические рекомендации по определению фактического водоцементного отношения в свежеприготовленной бетонной смеси М., I980 (НИИЖБ Госстроя СССР).

ния используют жидкую фазу суспензии без добавки С–3. По полученным данным строят калибровочный график $D = f(C_{С-3})$, где D – оптическая плотность раствора, $C_{С-3}$ – концентрация суперпластификатора С–3 в растворе (см.рисунок).



Зависимость оптической плотности от концентрации суперпластификатора С–3 в растворе

Пример определения содержания суперпластификатора С–3 в жидкой фазе цементного теста

Необходимо определить содержание суперпластификатора С–3 в жидкой фазе гидратирующегося белгородского цемента с добавкой С–3 в количестве 0,7% массы цемента через 2,8 и 24 ч после затворения. В/Ц цементного теста составляет 0,4. Суперпластификатор представлен в виде 40%–ного водного раствора, плотность которого при 20°С равна I,2 г/см³. В I мл этого раствора содержится 0,48 г суперпластификатора С–3.

Вначале строят калибровочный график. Для этого затворяют I кг белгородского цемента I л дистиллированной воды и непрерывно встряхивают полученную суспензию в течение I ч. Затем отфильтровывают жидкую фазу от твердой через воронку Шотта с фильтром № 2. Отфильтрованную жидкую фазу используют для приготовления стандартных растворов

В данном случае максимально возможная концентрация суперпластификатора С-3 в жидкой фазе соответствует концентрации его в растворе затворения и равна 17,5 г/л, так как на 1 кг цемента приходится 400 мл воды и 7 г суперпластификатора С-3.

Готовят ряд стандартных растворов с концентрацией суперпластификатора С-3 от 0 до 17,5 г/л: 0; 0,5; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 г/л. Для этого отбирают пипеткой: 0,104; 0,52; 1,04; 1,56; 2,08; 2,6; 3,12; 3,64 мл раствора суперпластификатора, переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят до метки отфильтрованной жидкой фазой суспензии. Полученные растворы колориметрируют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кюветах толщиной 10 мм. В качестве раствора сравнения используют жидкую фазу суспензии без добавки. По полученным данным строят график.

Затем затворяют 500 г белгородского цемента 200 г воды и через 1 ч отделяют жидкую фазу от твердой методом фильтрации под давлением. Полученный фильтрат используют в качестве раствора сравнения при фотометрировании исследуемых жидких фаз. Фотометрирование проводят так же, как и при построении калибровочного графика.

При фотометрировании жидких фаз, отделенных от цементных паст через 2, 8 и 24 ч после затворения, устанавливают соответственно следующие их оптические плотности: 0,07; 0,04 и 0,013. По калибровочному графику определяют, что этим оптическим плотностям соответствуют концентрации суперпластификатора С-3 в жидких фазах, равные 4,4; 2,2 и 0,2 г/л.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 В ЖИДКИХ ФАЗАХ ГИДРАТИРУЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТОВ И ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТОВ НА ЦЕМЕНТАХ РАЗЛИЧНОГО ВЕЩЕСТВЕННОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА*

Общие положения

2.1. Суперпластификатор С-3 представляет собой комплексную добавку на основе продуктов поликонденсации нафталинсульфокислот с формальдегидом (активное вещество). Механизм действия суперпластифи-

* Метод разработан НИИЖБ Госстроя СССР (канд.хим.наук В.Р.Фаликман, инженеры Н.А.Орлова, Т.Е.Тюрина) при участии НИОПИК Минхимпрома (канд.техн.наук Е.И.Досовицкий, инж. А.А.Макарова).

катора во многом обусловлен адсорбцией активного вещества на межфазной поверхности гидратирующихся цементных частиц.

2.2. Количественно адсорбцию С-3 на поверхности цементных частиц, клинкерных минералах и других адсорбентах удобно выражать величиной, представляющей собой количество адсорбированного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (например, в граммах активного вещества на I г адсорбента). Последняя может быть определена по разности концентраций активного вещества в растворе добавки до и после его контакта с цементом.

2.3. Настоящие Рекомендации распространяются на определение содержания активного вещества суперпластификатора С-3 в жидких фазах гидратирующихся цементов с целью оценки величины адсорбции.

Принцип метода

2.4. В основу методики определения активного вещества положено образование нерастворимого соединения при взаимодействии красителя - солянокислого хризоидина с активным веществом суперпластификатора.

2.5. Количество активного вещества рассчитывается по разности концентраций солянокислого хризоидина до и после взаимодействия, определяемых колориметрическим методом.

2.6. Использование хризоидинового метода позволяет значительно повысить точность определения по сравнению с другими колориметрическими методами, поскольку коэффициент молярного поглощения хризоидина составляет величину $2{,}7 \cdot 10^4$. Точность определения составляет 0,5%.

Реактивы, растворы, посуда, приборы

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., 0,1 н раствор.

Хризоидин по ТУ 6-09-716-76, ч.д.а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6702-72.

Колбы мерные по ГОСТ 1770-75, вместимостью 2000, 250, 100, 50 мл.

Пипетки мерные по ГОСТ 20292-74, вместимостью 25, 5, 2, 1 мл.

Тигель фильтрующий по ГОСТ 9775-69, тип ТФ ПОР 40.

Центрифуга лабораторная типа ЦЛК-1 или другой марки с числом оборотов в минуту не менее 3000.

Фотоколориметр ФЭК-М или другой марки.

Порядок проведения испытаний и расчет

2.7. Определение величины адсорбции на цементах осуществляют в следующей последовательности:

определение содержания хризоидина;

построение градуировочного графика зависимости оптической плотности раствора солянокислого хризоидина от его концентрации;

определение содержания активного вещества в рабочем растворе С-3, используемом для исследований;

определение содержания активного вещества в жидкой фазе после контакта раствора С-3 с гидратирующимся цементом;

расчет численного значения величины адсорбции.

2.8. Определение содержания хризоидина производят следующим образом.

Содержание хризоидина определяют путем вычитания из 100% суммы процентного содержания воды и нерастворимых в 0,1 н растворе соляной кислоты веществ

Содержание воды в хризоидине определяют высушиванием в термостате согласно ГОСТ 14870-77. Масса навески хризоидина, взвешенная с погрешностью не более 0,01 г, составляет 1 г. Температура сушки 105-110°С.

Для определения содержания нерастворимых в 0,1 н растворе соляной кислоты веществ около 1 г хризоидина, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 мл горячего (70-80°С) раствора соляной кислоты и фильтруют через фильтрующий тигель. Осадок на фильтре промывают горячим раствором соляной кислоты до появления бесцветного фильтрата и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100-105°С до постоянной массы.

Содержание нерастворимых в 0,1 н растворе соляной кислоты веществ в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot 100}{м},$$

где А - масса нерастворимого остатка, г;

м - масса навески хризоидина, г.

2.9. Для построения калибровочного графика навеску хризоидина (2 г, в пересчете на 100%-ный продукт), взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 2000 мл горячим (70-80°С) раствором соляной кислоты, растворяют, охлаждают водой.

Объем раствора в колбе доводят до метки раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают. Полученный раствор фильтруют через фильтрующий тигель, отбрасывая дважды порции фильтрата.

Фильтрат помещают в сухую закрытую склянку. Полученный стандартный раствор содержит $1 \cdot 10^{-3}$ г хризоидина в 1 мл, устойчив в течение 2 мес.

Далее 25 мл стандартного раствора хризоидина переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем раствора в колбе до метки, тщательно перемешивают. Затем 0; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 мл приготовленного раствора переносят пипеткой в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и измеряют величину оптической плотности полученных растворов по отношению к воде на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм при длине волны 440 нм.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс количество хризоидина в граммах (0; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5)$\cdot 10^{-4}$ в измеряемом объеме, на оси ординат - соответствующие значения оптических плотностей раствора.

2.10. Определение содержания активного вещества в рабочем растворе суперпластификатора С-3 осуществляют в следующем порядке.

Готовят 2 л рабочего раствора суперпластификатора С-3 с таким расчетом, чтобы дозировка добавки после затворения цемента раствором составляла 1% массы цемента, что соответствует 0,5%-ному водному раствору С-3 при В/Ц=2. Затем 4 мл приготовленного раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют пипеткой 25 мл стандартного раствора солянокислого хризоидина доводят объем раствора в колбе до метки и тщательно перемешивают. Полученную суспензию наливают в пробирки для центрифугирования, предварительно ополоснув их дважды суспензией, и центрифугируют на лабораторной центрифуге в течение 15 мин. Затем 2 мл полученного фильтрата сухой пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора до метки, перемешивают и измеряют величину оптической плотности раствора по отношению к воде на фотоэлектроколориметре. По градуировочному графику зависимости оптической плотности от количества хризоидина определяют его количество в измеряемом объеме. Содержание активного вещества (в г) вычисляют по формуле

$$АВ = \frac{M_{а.в} \cdot (5-c) \cdot 50 \cdot 50}{M_x \cdot 4 \cdot 2 \cdot 10^4}, \qquad (1)$$

где $M_{а.в}$ – молекулярный вес активного вещества, равный 472,4;

c – концентрация хризоидина., определенная по калибровочному графику, г/мл:

$M_х$ – молекулярный вес хризоидина, равный 248,7I;

4 – объем раствора С–3 для анализа, мл;

2 – объем центрифугата, мл;

$5 \cdot I0^{-4}$ – количество хризоидина в измеряемом объеме, добавленное для осаждения активного вещества, мл;

2.II. Определение содержания активного вещества в центрифугате после взаимодействия раствора суперпластификатора с твердой фазой производят в следующей последовательности.

В стакан емкостью 0,4 л помещают 25 г цемента, затворяют его 50 мл 0,5%–ного раствора суперпластификатора С–3 с известным содержанием активного вещества, рассчитанным по формуле (I), и перемешивают в течение 30 мин при помощи магнитной мешалки. Суспензию центрифугируют и определяют в центрифугате остаточную концентрацию С–3 по п.2.I0 настоящих Рекомендаций.

Перед испытанием проводят "холостой" опыт с целью оценки возможного изменения оптической плотности раствора при взаимодействии твердой фазы с водой. При необходимости в дальнейших расчетах используют эффективное значение оптической плотности, учитывающее результаты "холостого" опыта.

2.I2. Величину адсорбции рассчитывают по формуле

$$a = \frac{(АВ^{0} - АВ) \cdot I00}{M_{ц}} = г/I00\ г\ цемента, \qquad (2)$$

где $АВ^{0}$ – содержание активного вещества в растворе С–3 до контакта с цементом, г;

АВ – содержание активного вещества в центрифугате после контакта с цементом, г;

$M_{ц}$ – масса цемента, г.

Пример определения величины адсорбции полиметиленнафталинсульфонатов на цементах

Навеску белгородского цемента (25 г) с удельной поверхностью 3I00 $см^2/г$ и содержанием гипса 3% помещают в стакан вместимостью 0,4 л, затворяют 50 мл 0,5%–ного раствора суперпластификатора С–3 и перемешивают на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем центрифугируют на лабораторной центрифуге. Из центрифугата отбирают пипеткой

4 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют пипеткой 25 мл стандартного раствора солянокислого хризоидина, объем в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Полученную суспензию наливают в пробирку для центрифугирования, предварительно ополоснув ее дважды суспензией, и центрифугируют. Общее время центрифугирования - около 15 мин. Полученный центрифугат (2 мл) сухой пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, объем в колбе доводят до метки, перемешивают и определяют величину оптической плотности раствора по отношению к воде на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм при длине волны 440 нм. Величина оптической плотности для трех измерений составила соответственно: 0,441; 0,441; 0,442. Данному значению оптической плотности на калибровочном г р а ф и к е соответствует $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ г солянокислого хризоидина. Найденное значение подставляют в формулу (I) и рассчитывают количество активного вещества супер - пластификатора С-3 (в г), содержащееся в 50 мл центрифугата

$$\frac{472{,}4 \cdot (5-3{,}9) \cdot 10^{-4} \cdot 50 \cdot 50}{248{,}71 \cdot 4 \cdot 2} = 0{,}065 \text{ г}$$

Численное значение величины адсорбции суперпластификатора С-3 в граммах на 100 г цемента рассчитывают по формуле (2)

$$\frac{(0{,}126-0{,}065) \cdot 100}{25} = 0{,}24 \text{ г/100 г цемента,}$$

где 0,126 - количество суперпластификатора С-3 (в г), содержащееся в 50 мл 0,5%-ного рабочего раствора, определенное по п.2.10 настоящих Рекомендаций.

Приведенная методика может использоваться для оценки адсорбции суперпластификатора С-3 в случае цементного теста нормальной густоты. Отделение жидкой фазы от твердой можно осуществлять методом фильтрации под давлением (См.: И.И.Курбатова. Химия гидратации портландцемента. М., 1977).

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Определение содержания суперпластификатора С-3 в жидкой фазе гидратирующегося цемента и цементной суспензии	4
Общие положения	4
Принцип метода	-
Применяемая аппаратура	4
Отбор и подготовка пробы	5
Проведение анализа и расчет	5
Пример расчета	6
2. Определение содержания активного вещества суперпластификатора С-3 в жидких фазах гидратирующихся цементов и величины адсорбции полиметиленнафталинсульфонатов на цементах различного вещественного и минералогического состава...	7
Общие положения	7
Принцип метода	8
Реактивы, растворы, посуда, приборы	8
Порядок проведения испытаний и расчет	9
Пример расчета	II

gost.e-ecolog.ru