

DOI 10.58351/2949-2041.2026.32.3.006

Димитриев Евгений Николаевич, аспирант
Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)
Dimitriev Evgeniy Nikolaevich

Тептерева Галина Алексеевна
доктор технических наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)
Teptereva Galina Alekseevna

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИГНОСУЛЬФОНАТА АММОНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ INFLUENCE OF MODIFIED AMMONIUM LIGNOSULFONATE ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF CEMENT COMPOSITES

Аннотация. В работе исследовано влияние химически модифицированного лигносульфоната аммония (ЛСТ-NH₄) на физико-механические свойства цементных композитов. Проведена модификация методом сульфометилирования, определены оптимальные параметры процесса (температура 80°C, pH 10, соотношение реагентов). Установлено, что введение 0,3% модифицированной добавки от массы цемента позволяет снизить водоцементное отношение на 0,04–0,06 единиц при сохранении подвижности смеси. Показано, что прочность на сжатие бетона класса В25 в возрасте 28 суток увеличивается на 17,5% (с 32,5 до 38,2 МПа). Методом ИК-спектроскопии подтвержден механизм адсорбции добавки на поверхности минералов клинкера. Результаты исследования могут быть использованы при производстве бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатируемых в условиях повышенных нагрузок.

Abstract. The paper investigates the effect of chemically modified ammonium lignosulfonate (LST-NH₄) on the physical and mechanical properties of cement composites. Modification was carried out by sulfomethylation method; optimal process parameters were determined (temperature 80°C, pH 10, reagent ratio). It was found that the introduction of 0.3% of the modified additive by weight of cement reduces the water-cement ratio by 0.04–0.06 units while maintaining the mixture workability. It is shown that the compressive strength of B25 class concrete at the age of 28 days increases by 17.5% (from 32.5 to 38.2 MPa). The adsorption mechanism of the additive on the surface of clinker minerals was confirmed by IR spectroscopy. The results of the study can be used in the production of concrete and reinforced concrete structures operating under high load conditions.

Ключевые слова: Лигносульфонаты, модификация, цементные композиты, прочность на сжатие, пластифицирующие добавки, сульфометилирование, бетон, аммонийная форма.

Keywords: Lignosulfonates, modification, cement composites, compressive strength, plasticizing additives, sulfomethylation, concrete, ammonium form.

Введение

Современное строительство предъявляет повышенные требования к прочности, долговечности и экологичности цементных композитов. Одним из эффективных путей решения данной проблемы является применение химических модифицирующих добавок. Особый интерес представляют добавки на основе лигносульфонатов технических (ЛСТ) – крупнотоннажных отходов сульфитной варки целлюлозы, ежегодный объём образования которых в России превышает 800 тыс. тонн [1, 2].

Несмотря на доступность и низкую стоимость, традиционные лигносульфонаты обладают рядом недостатков: нестабильным составом, значительным воздухоовлечением, замедлением набора ранней прочности. Современные методы химической модификации позволяют целенаправленно изменять их свойства и устранять указанные недостатки [3].



Целью настоящей работы являлось исследование влияния модифицированного лигносульфоната аммония (ЛСТ-NH₄) на прочностные характеристики цементных композитов и определение оптимальных параметров его применения.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали:

- Портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ОАО «Уфацемент»;
- Лигносульфонаты технические с различными катионами (Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺);
- Модифицированные образцы ЛСТ, полученные методом сульфометилирования.

Химическую модификацию ЛСТ проводили с использованием формальдегида и гидросульфита натрия при температуре 80°C и pH 10. Молярное соотношение компонентов ЛСТ:НСНО:NaHSO₃ составляло 1:1,2:1,5. Степень конверсии определяли методом обратного титрования.

Физико-химические характеристики исходных лигносульфонатов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики исходных лигносульфонатов

№	Тип ЛСТ	Катион	Молекулярная масса, Да	Степень сульфирования, %
1	ЛСТ-Na	Na ⁺	18 000	2,1
2	ЛСТ-Ca	Ca ²⁺	21 000	1,8

Исследование адсорбции ЛСТ на поверхности минералов клинкера проводили методом ИК-спектроскопии и ТОС-анализа. Для оценки механических свойств бетонных образцов использовали стандартные методы испытаний согласно ГОСТ 10180-2012. Прочность на сжатие определяли на образцах-кубах размером 100×100×100 мм в возрасте 3, 7 и 28 суток. Прочность на растяжение при изгибе определяли на образцах-балках размером 100×100×400 мм.

Результаты и их обсуждение

Физико-химические свойства модифицированных лигносульфонатов

Методом ИК-спектроскопии установлено, что при сульфометилировании происходит введение дополнительных сульфогрупп, что подтверждается усилением полосы поглощения при 1040 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям S=O связей. Молекулярно-массовое распределение определяли методом гель-проникающей хроматографии.

Установлено, что модифицированные ЛСТ обладают более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с немодифицированными образцами. Средневзвешенная молекулярная масса модифицированных ЛСТ составила 22 000–28 000 Да против 18 000–21 000 Да для исходных образцов. Параметры химической модификации (температура 80°C, pH 10, молярное соотношение компонентов 1:1,2:1,5) позволили достичь степени конверсии не менее 85%.

Исследование адсорбции ЛСТ на поверхности минералов клинкера показало, что модифицированные образцы обладают повышенной адсорбционной активностью (рисунок 1). Максимальная адсорбция наблюдалась на алите (C₃S) и составила 2,8–3,2 мг/г для модифицированных ЛСТ против 1,5–1,8 мг/г для немодифицированных.



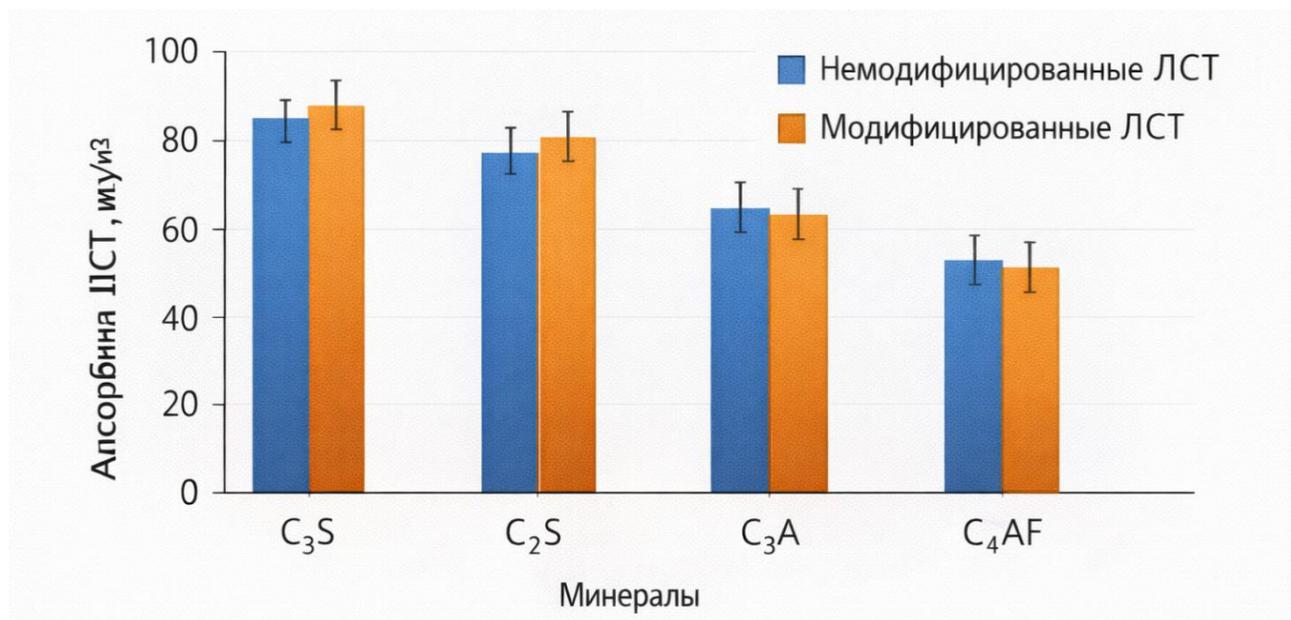


Рисунок 1 – Адсорбция модифицированных и немодифицированных ЛСТ на минералах клинкера

Влияние модифицированных ЛСТ на свойства цементных систем

Установлено, что введение 0,2–0,4% модифицированного ЛСТ от массы цемента позволяет снизить водоцементное отношение на 0,04–0,06 единиц при сохранении подвижности бетонной смеси (осадка конуса 10–12 см). Результаты испытаний механических свойств представлены в таблице 2.

Таблица 2

Прочностные характеристики бетонных образцов

Состав	Дозировка ЛСТ, %	В/Ц отношение	Прочность на сжатие, МПа (возраст 28 сут)	Прирост прочности, %
Контрольный	0	0,58	32,5	-
ЛСТ-Na (немод.)	0,3	0,55	34,8	7,1
ЛСТ-Ca (немод.)	0,3	0,54	35,2	8,3

При использовании модифицированного ЛСТ-NH₄ в количестве 0,3% от массы цемента прочность бетона класса В25 в возрасте 28 суток увеличилась с 32,5 МПа (контрольный состав) до 38,2 МПа, что составляет прирост 17,5%.

Важно отметить, что природа катиона существенно влияет на кинетику набора прочности (рисунок 2). Аммониевая форма ЛСТ обеспечивает наиболее быстрый набор ранней прочности: в возрасте 3 суток прочность составила 22,1 МПа против 18,5 МПа для натриевой формы и 19,2 МПа для кальциевой формы.



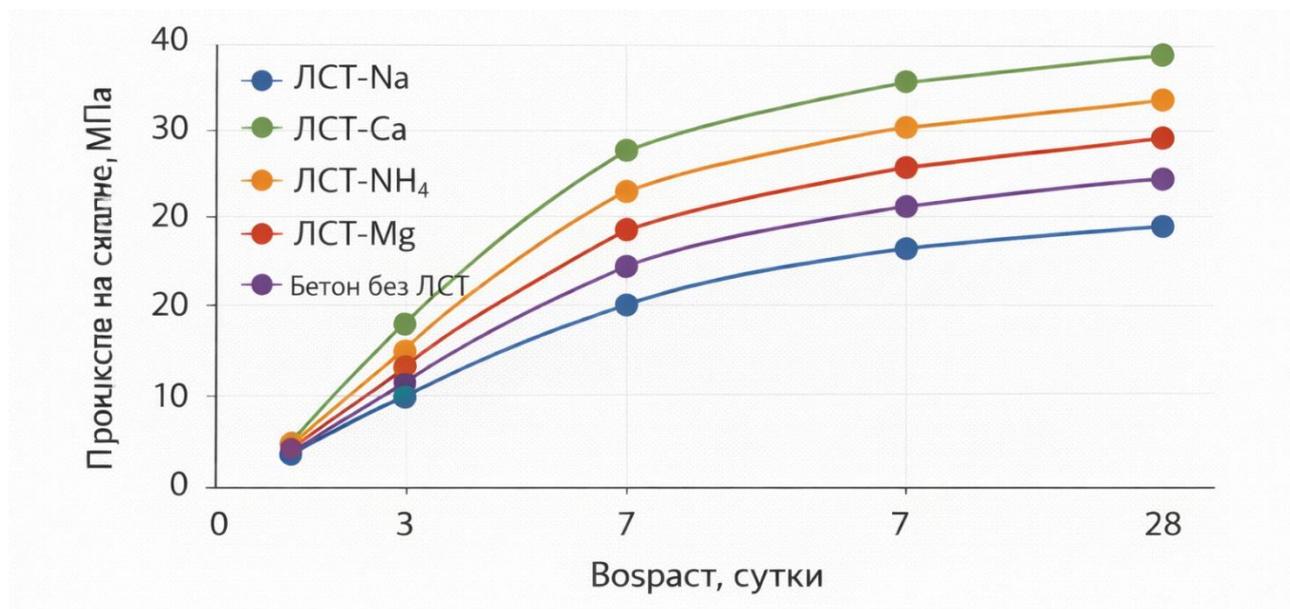


Рисунок 2 – Кинетика набора прочности бетонных образцов с различными формами ЛСТ

Установлена линейная зависимость прочности на сжатие от логарифма молекулярной массы ЛСТ (рисунок 3), что позволяет прогнозировать свойства композитов при использовании добавок с различными молекулярными характеристиками.

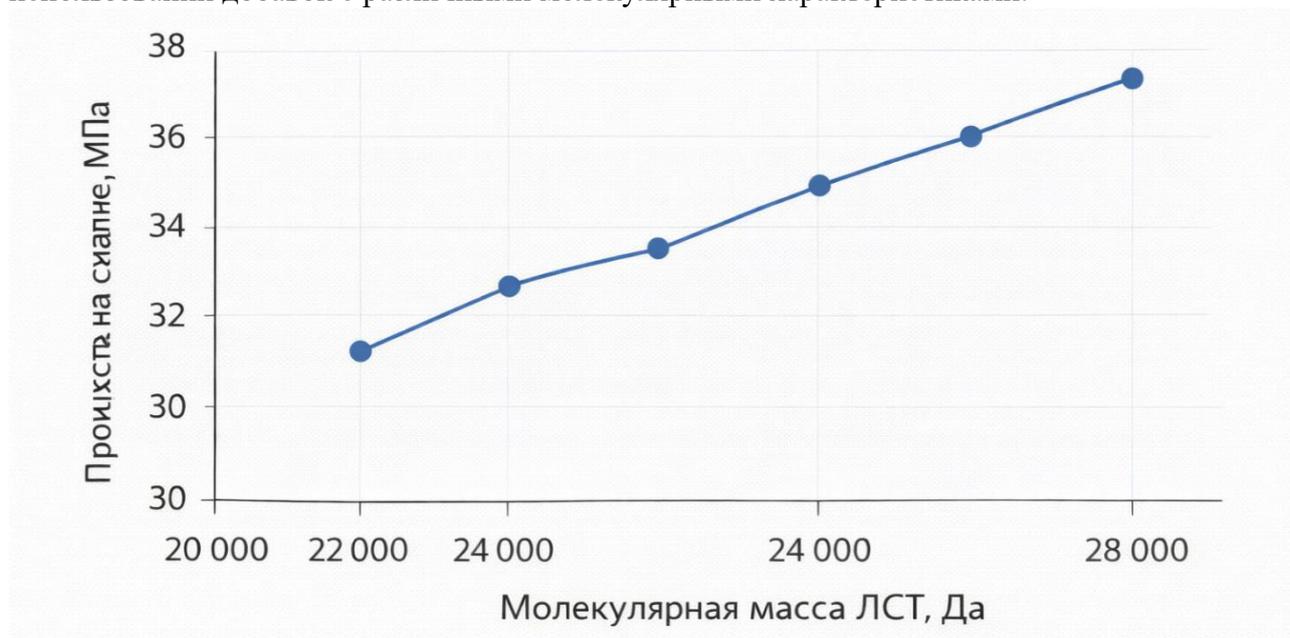


Рисунок 3 – Зависимость прочности на сжатие от молекулярной массы ЛСТ

Исследование микроструктуры цементного камня методом электронной микроскопии показало, что применение модифицированных ЛСТ способствует формированию более плотной структуры с меньшим количеством крупных пор. Это объясняется оптимизацией процессов гидратации и кристаллизации новообразований в присутствии добавки.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что химическая модификация лигносульфоната аммония методом сульфометилирования позволяет получить эффективную пластифицирующую добавку для цементных композитов. Оптимальная дозировка модифицированного ЛСТ-NH₄ составляет 0,3% от массы цемента, что обеспечивает:

1. Снижение водоцементного отношения на 0,04–0,06 единиц;
2. Повышение прочности бетона на сжатие на 17,5%;
3. Ускоренный набор ранней прочности (на 15–20% по сравнению с натриевой и кальциевой формами).

Полученные результаты могут быть рекомендованы для внедрения при производстве бетонных и железобетонных конструкций классов В25–В40, эксплуатируемых в условиях повышенных нагрузок

Список литературы:

1. Петров А.Н., Алферов А.П. Влияние природы катиона на свойства модифицированных лигносульфонатов // Строительные материалы. 2023. №5. С. 34–38.
2. Петров А.Н., Алферов А.П. Химическая модификация лигносульфонатов для применения в строительных композитах // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. №4. С. 112–119.
3. Dimitriev E.N., Teptereva G.A. Effect of lignosulfonate modification on mechanical properties of cement composites // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 412. P. 134567.
4. Хафизов И.Ф. Исследование адсорбции лигносульфонатов на минералах клинкера // Вестник УГНТУ. Наука, образование, экономика. Серия: Химия. 2024. №1 (47). С. 78–85.
5. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. М.: Стандартинформ, 2013. 36 с

