



УДК 543.544

## Закономерности адсорбции индивидуальных фракций полиметиленафталинсульфонатов на гидратирующихся цементах и некоторых минеральных фазах

Замуруев О.В., Вовк А.И., Петрович О.М.

*Научно-технический центр ООО «Полипласт Новомосковск», Новомосковск*

Поступила в редакцию 3.03.2017 г.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) исследованы закономерности сорбции мономерных и индивидуальных олигомерных фракций полиметиленафталинсульфонатов ( $n = 2-10$ ) на гидратирующихся цементах (ПЦ 500-Д0-Н и ЦЕМ II/A-Ш 42.5Н) и гидролитически неизменных фазах (карбонат кальция и имитационная CSH-фаза). Показано, что на карбонате кальция, скорость и степень сорбции олигомерных веществ существенно ниже, чем на гидратирующихся цементах. Выявлено, планомерное увеличение адсорбции по мере роста степени поликонденсации ПНС. Установлено, что кинетика адсорбция олигомеров  $n=4-10$  на высокоактивных сорбентах (гидратирующиеся цементы, CSH-фаза) практически не зависит от их молекулярной массы. Подтверждена надежность и информативность метода ВЭЖХ при изучении закономерностей сорбции мономерных и олигомерных компонентов ПНС на гидратирующихся цементах и других минеральных фазах.

**Ключевые слова:** высокоэффективная жидкостная хроматография, полиметиленафталинсульфонаты, адсорбция

## Regularities of adsorption of the polymethylene naphthalene sulfonates individual fractions on cement hydrates and some mineral phases

Zamuruev O.V., Vovk A.I., Petrovich O.M.

*R&D Centre Polyplast Novomoskovsk Ltd, Novomoskovsk*

This paper studied the regularities of monomeric and individual oligomeric polymethylene naphthalene sulfonate fraction ( $n=2-10$ ) adsorption on hydrated cements (PC 500-D0-N and CEM II/A-S 42.5 N) and hydrolytically stable phases (very fine ground calcium carbonate and simulated CSH-phase) by HPLC. It was revealed, that the rate and the extent of oligomeric substances adsorption are significantly lower compared that on Portland cement hydrates. The regular adsorption increase on calcium carbonate was noticeable with PNS polycondensation degrees growth.

It was shown that PNS sorption on hydratable phases arise not only by electrostatic interaction with active positive sites on hydrates surface (calcium cations predominantly), but by intercalation also. As a consequence, in the early stage (up to 30 min) adsorption degree of monomer components (salts of naphthalene mono- and disulfonic acid) on ground calcium carbonate is very low (0-2.4%) compared to hydrated Portland cements (1-6%). While increasing adsorption duration or decreasing in two and more times superplasticizer dosage (in other words, when active components were adsorbed almost completely and competitive sorption disappears) adsorption degree of monomer components begin to rise. The same conclusions were drawn from the analysis of data for adsorption on CSH-phase. Onwards tetramer, PNS adsorption kinetic on high active sorbents (hydrated Portland cements, CSH-phases) scarcely depends on molecular mass. PNS dimer adsorption behavior falls in between monomers and oligomers of higher molecular mass. The research confirmed the reliability and informativity of HPLC in the studying of the regularities of monomeric and oligomeric PNS components sorption on cement hydrates and other mineral phases.

**Keywords:** high performance liquid chromatography, polymethylene naphthalene sulfonates, adsorption

## Введение

Полиметиленафталинсульфонаты (ПНС) активно применяются в бетонных и растворных смесях в качестве суперпластификаторов. При этом их эффективность во многом определяется олигомерным составом. Разработка научных подходов к пониманию закономерностей сорбционного поведения мономерных и отдельных олигомерных фракций ПНС на портландцементе и других минеральных сорбентах является неотъемлемой частью научного исследования, посвященного изучению роли, функциональному назначению и прогнозированию действия химических добавок в бетонных и растворных смесях.

Ранее [1] на примере индивидуальных полимергомологов ПНС было установлено, что их сродство (величина условно равновесной сорбции за 30 мин) к гидратирующимся силикатным клинкерным минералам ( $C_3S$  и  $\beta-C_2S$ ) сопоставимо, начиная со степени олигомеризации  $n \geq 4$ . Однако в условиях практического применения суперпластификаторов сорбция его компонентов протекает как конкурирующие процессы с учетом различной начальной концентрации каждого компонента, определяемой его содержанием в применяемой добавке.

Исследование сорбционного поведения различных веществ, особенно в области малых концентраций, в последнее время все чаще проводят с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В статьях [2, 3] показано, что ВЭЖХ позволяет достаточно эффективно разделить ПНС на отдельные олигомерные фракции. Это дает возможность количественно охарактеризовать кинетику сорбции сульфо- и дисульфокислот, олигомеров с  $n \leq 10$  в условиях конкурирующих процессов, в том числе, при изменяющихся характеристиках твердой фазы.

Целью представленной работы является изучение сорбционного поведения мономерных и индивидуальных олигомерных фракций ( $n=2-10$ ) ПНС на различных минеральных сорбентах с применением метода ВЭЖХ.

## Эксперимент

**Объект исследования.** Производственный образец ПНС, выпускаемый в соответствии с ТУ 5870-005-58042865-05 «Добавка для бетонов и строительных растворов суперпластификатор «Полипласт СП-1». Массовое содержание сульфата натрия в техническом образце составляло 9.9% и учитывалось при приготовлении растворов заданных концентраций. Внешний вид хроматограммы аналогичен приведенному в статье [3]. Данные по площадям хроматографических пиков отдельных мономерных и олигомерных фракций ПНС представлены в табл. 1 (компоненты с  $n \geq 11$  выходят практически неразрешенным пиком).

Таблица 1. Данные по площадям хроматографических пиков, полученные при анализе воды затворения в начальный момент времени в зависимости от концентрации ПНС

C, г/дм <sup>3</sup>	НСК	НДСК	$S_0 \times 10^3$ , о.е.п.·с									
			n									
			2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\geq 11$
2.0	1756	2499	1255	2021	2033	2120	2315	2350	2430	2608	2799	45331
1.0	835	1265	628	992	1006	1040	1157	1173	1210	1308	1399	22023
0.5	433	656	325	514	521	539	600	608	627	678	725	11409

Примечание. НСК – нафталинмонодисульфокислоты; НДСК – нафталиндисульфокислоты

**Характеристика сорбентов.** В качестве сорбционно активных фаз при исследовании адсорбции ПНС применяли: портландцементы – ПЦ 500-Д0-Н (АО «Себряковцемент», г. Михайловка) и ЦЕМ II/A-III 42.5Н (ООО «ХайдельбергЦемент Рус», пос. Новогуровский); тонкоизмельченный карбонат кальция (микромрамор) марки КМ-1, выпускаемый в соответствии с ТУ 5716-001-12574404-2006 (содержание СаСО<sub>3</sub> 99%, средний размер частиц 1.7 мкм); фаза, имитирующая CSH-гель (общая химическая формула 2СаО·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), полученная в лабораторных условиях. Наиболее важные для обсуждения в настоящей статье характеристики цементов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики применяемых цементов

Цемент	Минеральный состав клинкера, % масс.				Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
ПЦ 500-Д0-Н	62.2	15.2	5.8	14.3	3100
ЦЕМ II/A-III 42.5Н	62.8	10.3	5.3	10.9	3800

Аналог CSH-фазы готовили смешиванием водного раствора нитрата кальция и жидкого стекла (силикатный модуль 4.0) в заданном мольном соотношении СаО:SiO<sub>2</sub>=2:1. Далее полученную фазу промывали водой, затем отделяли CSH-гель от воды через фильтрующую ткань.

**Методика эксперимента при изучении сорбционного поведения олигомерных и мономерных фракций ПНС.** В воде затворения готовили раствор ПНС заданной концентрации. Далее 500 г воды затворения приливали к 100 г адсорбента. Затем включали верхнеприводную мешалку (300 об/мин) и перемешивали полученную суспензию в течение заданного времени. По истечении времени перемешивания из общего объема жидкой фазы отбирали 10 см<sup>3</sup> пробы, центрифугировали (6000 об/мин, 15 мин), потом шприцом через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм отбирали центрифугат и вводили через кран-дозатор с объемом дозы 20 мкл в хроматограф. Температура окружающего воздуха в лабораторном помещении 20±2°С.

Сорбционную активность олигомерных и мономерных фракций ПНС по отношению к гидратирующимся цементам и другим минеральным фазам оценивали по степени адсорбции ( $\varphi$ , %):

$$\varphi = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \cdot 100,$$

где  $S_0$  и  $S_t$  – площадь хроматографического пика целевого компонента пробы, отобранной в начальный (до адсорбции) и заданный момент времен.

**Аппаратура и условиях хроматографирования.** Хроматографический комплекс Knauer (Германия) серии Smartline состоял из: УФ-детектора (UV-Detector 2550), термостата колонок (Column Oven 4050), насоса (Pump 1050), управляющего блока с модулем дегазатора и модулем формирования градиента на стороне низкого давления (Manager 5050).

Применяли градиентное элюирование двухкомпонентной системой. Подвижные фазы формировали с использованием растворителей: А – ацетонитрил LiChrosolv®, чистоты для градиентной хроматографии (EDM Millipore Corporation – division of Merck KGaA, Германия), В – дистиллированная вода (удельное сопротивление не менее 18 МОм·см). В растворители А и В добавлено 6 ммольдм<sup>3</sup> тетрабутиламмоний бромида (ч.д.а., Acros, США). Перед использованием растворители фильтровали на установке Sartorius Stedim Biotech (Германия) через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Градиент: 0 мин – 30 об.% (А), 0-40 мин – 55 об.% (А), 40-90 мин – 75 об.% (А). Расход элюента – 1 см<sup>3</sup>/мин. Аналитическая длина волн детектора 290 нм.

Разделение проводили на хроматографической колонке (250×4.6 мм), заполненной сорбентом Kromasil 100 C18 (Dr. Maisch GmbH, Германия) с размером частиц 5 мкм. Температура термостата колонок 30°C.

### Обсуждение результатов

Сорбция органических компонентов технического ПНС на гидратирующихся цементах представляет сложный процесс. Это обусловлено изменением состава сорбента во времени. Весьма упрощенно, состав клинкера портландцемента характеризуют содержанием четырех основных фаз: C3S – алит, C2S – белит (в основном β-модификация), C3A – алюминаты кальция, C4AF – алюмоферриты кальция, которые после затворения водой подвергаются гидратации.

Нами для исследования взяты два портландцемента с различной удельной поверхностью, близким содержанием фаз C3S и C3A, разным содержанием C2S, C4AF и шлака (табл. 2). Сравнивая полученные результаты исследований по адсорбции на ПЦ 500-Д0-Н и ЦЕМ II/A-III 42.5Н (табл. 3 и 4) видно, что наличие шлака в цементе наиболее сильно снижает его сорбционную активность по отношению к мономерам и олигомерам.

Таблица 3. Результаты хроматографического анализа пробы жидкой фазы над гидратирующимся портландцементом ПЦ 500-Д0-Н (содержание ПНС в исходном растворе  $c_1=2.0$  г/дм<sup>3</sup>,  $c_2=1.0$  г/дм<sup>3</sup>,  $c_3=0.5$  г/дм<sup>3</sup>)

Компонент пробы	φ, через заданный интервал времени после начала смешивания воды затворения и твердой фазы, % ( $t_1 = 10$ с, $t_2 = 60$ с, $t_3 = 30$ мин, $t_4 = 24$ ч)										
	$c_1$				$c_2$				$c_3$		
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
НСК	4.0	4.0	4.3	19.9	4.3	4.4	4.6	100	6.7	8.0	100
НДСК	1.0	1.0	1.2	64.4	1.2	1.3	1.3	100	4.7	6.1	100
Димеры	35.3	35.9	37.1	91.7	43.6	43.8	43.9	100	45.1	46.3	100
Тримеры	57.7	63.6	78.6	98.9	63.7	64.2	94.1	100	77.4	85.8	100
Тетрамеры	57.8	66.7	84.7	96.9	77.2	79.1	93.8	100	84.6	97.3	100
Пентамеры	56.3	66.6	87.8	96.1	77.4	82.6	93.1	100	88.2	97.1	100
Гексамеры	57.7	67.1	88.6	97.1	77.3	85.4	93.5	100	88.7	97.3	100
Гептамеры	56.6	65.8	88.0	97.8	77.5	89.5	93.4	100	88.9	100	–
Октамеры	56.5	65.2	87.5	97.5	78.1	89.8	93.5	100	93.9	100	–
Нонамеры	57.6	65.2	88.1	97.4	78.2	89.7	93.5	100	98.4	100	–
Декамеры	57.7	65.4	88.3	97.5	78.6	89.8	93.3	100	98.5	100	–

Таблица 4. Результаты хроматографического анализа пробы жидкой фазы над гидратирующимся портландцементом ЦЕМ II/A-III 42.5Н (содержание ПНС в исходном растворе 2.0 г/дм<sup>3</sup>)

Компонент пробы	φ, через заданный интервал времени после начала смешивания воды затворения и твердой фазы, % ( $t_1 = 10$ с, $t_2 = 60$ с, $t_3 = 30$ мин, $t_4 = 45$ ч)			
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$
<i>l</i>	2	3	4	5
НСК	3.3	4.9	5.9	18.6
НДСК	1.5	2.4	2.6	20.9
Димеры	23.1	29.3	49.8	64.8
Тримеры	48.8	62.2	80.5	95.7
Тетрамеры	56.7	61.5	80.1	98.7
Пентамеры	57.6	62.7	80.1	98.9

1	2	3	4	5
Гексамеры	57.1	67.6	81.4	98.3
Гептамеры	57.2	67.6	81.4	98.3
Октамеры	57.7	69.1	81.0	97.8
Нонамеры	58.0	69.2	81.2	99.0
Декамеры	57.5	69.8	82.3	99.0

Согласно мнению ряда исследователей [4], сорбция ПНС происходит не только за счет взаимодействия между положительно заряженными активными центрами (преимущественно катионами кальция), расположенными на поверхности новообразований (продуктов гидратации), но и в заметной мере определяется интеркаляцией. Последний процесс относится к взаимодействию с продуктами гидратации алюмо-натных фаз клинкера и важен для объяснения закономерностей сорбции высокомолекулярных ПНС.

При изучении процесса сорбции целевых фракций ПНС на карбонате кальция, сорбенте, который не подвергается гидратации и, соответственно, не склонен к формированию новообразований, видно (табл. 5), что скорость и степень сорбции олигомерных веществ существенно ниже, чем на гидратирующихся цементах (табл. 3, 4). Одновременно можно предполагать, что интеркаляционное удерживание целевых компонентов на гидратирующихся цементах не является преобладающим, т.к. основное удерживание олигомеров происходит на продуктах гидратации содержащих положительные катионы. Это следует из данных, полученных при изучении адсорбции на CSH-геле (табл. 6). На этой фазе также исключен интеркаляционный механизм удерживания целевых компонентов и сорбция осуществляется за счет взаимодействия отрицательно заряженных молекул олигомеров с катионами кальция, находящимися на поверхности фазы. Согласно полученным данным (табл. 3-6) скорость адсорбции на CSH-геле максимальна.

Таблица 5. Результаты хроматографического анализа пробы жидкой фазы карбонатом кальция (содержание ПНС в исходном растворе 2.0 г/дм<sup>3</sup>)

Компонент пробы	ф, через заданный интервал времени после начала смешивания воды затворения и твердой фазы, % ( $t_1 = 10$ с, $t_2 = 60$ с, $t_3 = 30$ мин)		
	$t_1$	$t_2$	$t_3$
НСК	0.0	1.0	2.4
НДСК	0.0	0.1	0.3
Димеры	4.4	12.4	19.0
Тримеры	8.1	15.2	28.5
Тетрамеры	17.4	23.3	44.5
Пентамеры	25.7	26.0	57.5
Гексамеры	33.9	38.1	67.9
Гептамеры	38.4	50.1	67.2
Октамеры	40.3	51.2	67.6
Нонамеры	38.8	57.2	69.6
Декамеры	69.3	80.5	87.8

Сопоставление кинетики сорбции на разных фазах позволяет выявить некоторые закономерности. Степень адсорбции мономерных компонентов (солей нафталинмоно- и дисульфокислот) на начальных стадиях (до 30 мин) очень низкая и составляет 0-2.4% на молотом CaCO<sub>3</sub> и 1-6% на гидратирующихся цементах (различие, вероятно, и обусловлено вкладом интеркаляции при адсорбции на цементах). При адсорбции на цементах повышение степени сорбции наблюдается лишь при увели-

чении времени контакта или снижении суммарной дозировки суперпластификатора (табл. 4, опыты с концентрациями 1.0 и 0.5 г/дм<sup>3</sup>), т.е. когда практически полностью сорбируются более активные компоненты и исчезает конкурентность взаимодействия с сорбентом. Аналогичный вывод может быть сделан и при анализе адсорбции на CSH-фазе (табл. 6). Пониженная адсорбция мономерных компонентов не может быть объяснена концентрационным эффектом, поскольку их содержание в суперпластификаторе находится в том же диапазоне, что и ПНС со степенями поликонденсации  $n=3-10$  (табл. 1).

Таблица 6. Результаты хроматографического анализа пробы жидкой фазы над CSH-гелем (содержание ПНС в исходном растворе 2.0 г/дм<sup>3</sup>)

Компонент пробы	Ф, через заданный интервал времени после начала смешивания воды затворения и твердой фазы, % ( $t_1 = 10$ с, $t_2 = 60$ с, $t_3 =$ мин)		
	$t_1$	$t_2$	$t_3$
НСК	13.2	19.4	20.8
НДСК	49.4	53.3	54.9
Димеры	56.8	60.4	69.0
Триммеры	96.0	99.8	100
Тетрамеры	97.7	100	–
Пентамеры	99.2	100	–
Гексамеры	95.4	100	–
Гептамеры	99.3	100	–
Октамеры	96.4	100	–
Нонамеры	99.3	100	–
Декамеры	100	100	–

Начиная с тетрамера, кинетика адсорбции ПНС на высокоактивных сорбентах (гидратирующиеся цементы, CSH-фаза) не зависит от молекулярной массы, димер ПНС занимает промежуточное положение между мономерными солями и олигомерными аналогами. Таким образом, подтверждается зависимость, показанная ранее [1] для бинарных систем «индивидуальный ПНС – клинкерный мономинерал». В то же время на менее активном сорбенте (молотом карбонате кальция, табл. 5) отчетливо просматривается планомерное увеличение адсорбции по мере роста степени поликонденсации ПНС. Возможно, это отражает различия в энергии адсорбции ПНС с разной молекулярной массой на гидросиликатах кальция [5]. Согласно [6] для ПНС именно энтальпия является движущей силой процесса адсорбции.

### Заключение

Метод ВЭЖХ применим и информативен для изучения закономерностей сорбции мономерных и олигомерных компонентов ПНС. Кинетика адсорбции олигомеров  $n=4-10$  на высокоактивных сорбентах (гидратирующиеся цементы, CSH-фаза) практически не зависит от их молекулярной массы.

На карбонате кальция скорость и степень сорбции олигомерных веществ существенно ниже, чем на гидратирующихся цементах, вероятно, вследствие отсутствия интеркаляции. В то же время, просматривается планомерное увеличение адсорбции по мере роста степени поликонденсации ПНС. Наличие шлака в цементе снижает его сорбционную активность по отношению к мономерам и олигомерам.

## Список литературы

1. Вовк А.И. Дисс. докт. техн. наук. М. 1994. 425 с.
2. Замуруев О.В., Петрович О.М., Тюрина Л.А., Вовк А.И. // *Журнал Аналитической химии*. 2015. Т. 70. №. 12, С. 1521-1525.
3. Вовк А.И., Замуруев О.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 1. С. 54-62.
4. Spiratos N., Pagé M. Mailvaganam N. et al. *Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice*. Quebec. Canada. 2006. 322 p.
5. Вовк А.И. // *Коллоидный журнал*. 2000. Т. 62. № 2. С. 161-169.
6. De Reese J., Plank J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. No 10. pp. 3515-3522.

## References

1. Vovk A.I., Diss. dokt. tekhn. nauk. M., 1994, 425 p.
2. Zamuruev O.V., Petrovich O.M., Tyurina L.A., Vovk A.I., *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, Vol. 70, No 12, pp. 1521-1525.
3. Vovk A.I., Zamuruev O.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017, Vol. 17, No 1, pp. 54-62.
4. Spiratos N., Pagé M. Mailvaganam N. et al. *Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice*. Quebec, Canada, 2006, 322 p.
5. Vovk A.I., *Colloid Journal*, 2000, Vol. 62, No 2, pp. 161-169.
6. De Reese J., Plank J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, Vol. 94, No 10, pp. 3515-3522.

**Замуруев Олег Викторович** – к.х.н., зам.директора Научно-технического центра ООО «Полипласт Новомосковск», Новомосковск, e-mail: Ozdmuruev@mail.ru

**Вовк Анатолий Иванович** – д.т.н., директор Научно-технического центра ООО «Полипласт Новомосковск», Новомосковск

**Петрович Ольга Петровна** – инженер-химик Научно-технического центра ООО «Полипласт Новомосковск», Новомосковск

**Zamuruev Oleg V.** – Ph.D (chemistry), the deputy director of R&D Centre Polyplast Novomoskovsk Ltd, e-mail: Ozdmuruev@mail.ru

**Vovk Anatoly I.** – grand Ph.D (technical), the director of R&D Centre Polyplast Novomoskovsk Ltd

**Petrovich Olga M.** – chemical engineer of R&D Centre Polyplast Novomoskovsk Ltd