



ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ ДЛЯ БЕТОНА

Камилов Хабибилла Хамидович

Доктор технических наук, профессор

Абдазов Дилшод Рахмаджон угли

Доктор философии по техническим наукам (PhD)

Аноркулов Нормухаммад Рустам угли

магистрант

Туйчиев Бокий Зукур угли

студент бакалавра

<https://doi.org/10.5281/zenodo.19752277>

ARTICLE INFO

Qabul qilindi: 20-aprel 2026 yil
Ma'qullandi: 22- aprel 2026 yil
Nashr qilindi: 24- aprel 2026 yil

KEY WORDS

пластификатор,
суперпластификатор,
лигносульфонат, полимер,
цементные частицы,
поверхностно-активные
вещества, спектроскопический
анализ, дзета-потенциала,
электростатического
отталкивания, стерический
эффект, водоцементного
отношения.

ABSTRACT

В данном литературном обзоре представлен всесторонний анализ современного состояния исследований и практического применения лигносульфонатных суперпластификаторов в технологии бетона. Рассматриваются вопросы происхождения лигнина, его биосинтеза и химической структуры в зависимости от вида древесного сырья. Подробно анализируются механизмы взаимодействия лигносульфонатов с цементными минералами, включая адсорбцию, электростатическое и стерическое отталкивание. Особое внимание уделено методам химической модификации, таким как окисление, сульфометилирование и привитая сополимеризация, позволяющим перевести технические лигносульфонаты в разряд высокоэффективных суперпластификаторов. Обзор включает данные о влиянии добавок на реологию, прочность и долговечность бетона, а также сравнительный анализ с синтетическими аналогами.

Введение

Современное строительство характеризуется постоянным ростом требований к качеству, долговечности и экологической безопасности строительных материалов. Бетон, являясь самым массовым искусственным материалом в мире, находится в центре внимания исследователей, стремящихся оптимизировать его свойства при одновременном снижении углеродного следа производства. Одним из ключевых инструментов такой оптимизации являются химические добавки-пластификаторы.

Исторически первыми промышленными пластификаторами стали технические лигносульфонаты (ЛСТ), побочные продукты целлюлозно-бумажной промышленности.

Несмотря на появление в последние десятилетия высокоэффективных синтетических суперпластификаторов на основе нафталинсульфонатов и поликарбоксилатов, интерес к лигносульфонатам не только не угасает, но и переживает новый виток развития. Это обусловлено несколькими факторами:

1. Экологическая повестка: Переход к экономике замкнутого цикла диктует необходимость максимального вовлечения вторичных ресурсов и биомассы в производство.

2. Экономическая эффективность: Лигносульфонаты значительно дешевле синтетических мономеров, получаемых из нефтехимического сырья.

3. Потенциал модификации: Современные методы органического синтеза позволяют направленно изменять структуру макромолекул лигнина, придавая им свойства, сопоставимые с лучшими мировыми образцами суперпластификаторов.

Биосинтез и структура природного лигнина

Лигнин — это сложный трехмерный аморфный полимер ароматической природы, который наряду с целлюлозой и гемицеллюлозами составляет основу клеточных стенок сосудистых растений. В древесине хвойных пород содержание лигнина достигает 25–35%, в лиственных — 18–25% [1].

Биосинтез лигнина протекает путем радикальной полимеризации трех основных монолигнолов:

- Кониферилловый спирт: основной предшественник гваяцильных (G) структурных единиц.

- Синаповый спирт: предшественник сиригильных (S) единиц.

- п-Кумаровый спирт: предшественник п-гидроксифенильных (H) единиц.

В промышленности лигносульфонаты получают в качестве побочного продукта сульфитной варки целлюлозы. В зависимости от используемого основания (кальциевое, натриевое, магниевое или аммониевое) свойства ЛСТ могут существенно варьироваться:

- Кальциевые ЛСТ: обладают умеренной растворимостью, часто используются в качестве сырья для дальнейшей переработки.

- Натриевые ЛСТ: характеризуются отличной растворимостью и наиболее часто применяются в строительной химии в чистом виде.

В процессе варки происходит сульфирование боковых цепей лигнина, преимущественно по α -углеродному атому. Степень сульфирования определяет гидрофильность молекулы и ее поведение в высокощелочной среде бетонной смеси (рН > 12.5).

Молекулярно-массовое распределение (ММР)

Лигносульфонаты представляют собой смесь полимеров с широким диапазоном молекулярных масс (от 1 000 до 100 000 Да). ММР является одним из наиболее критических параметров, определяющих их эффективность как пластификаторов. Исследования с использованием гель-проникающей хроматографии (ГПХ) показали, что фракции с молекулярной массой в диапазоне 10 000–40 000 Да обладают наилучшей способностью к диспергированию цементных частиц [2].

Низкомолекулярные фракции (менее 5 000 Да) проявляют меньшую адсорбционную активность и могут действовать как поверхностно-активные вещества,

вызывая нежелательное воздухововлечение. Напротив, чрезмерно высокомолекулярные фракции (более 100 000 Да) могут приводить к флокуляции за счет эффекта «мостикообразования» между частицами цемента.

Функциональный состав и спектроскопический анализ

Анализ функциональных групп лигносульфонатов проводится с использованием методов ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР ^{13}C . Основные полосы поглощения в ИК-спектрах включают:

- 3400–3500 см^{-1} : валентные колебания гидроксильных групп (-ОН), участвующих в водородных связях.

- 1150–1250 см^{-1} : полосы, характерные для сульфогрупп ($-\text{SO}_3^-$).

- 1600, 1510, 1420 см^{-1} : скелетные колебания ароматического кольца.

- 1700–1720 см^{-1} : валентные колебания карбонильных и карбоксильных групп.

Соотношение сульфогрупп к фенилпропановым единицам (степень сульфирования) обычно составляет 0.4–0.6. Увеличение этого соотношения путем химической модификации способствует повышению электрокинетического потенциала частиц цемента в водной среде.

Лигносульфонаты являются анионными ПАВ. В водных растворах они способны снижать поверхностное натяжение с 72 мН/м до 45–50 мН/м. В отличие от классических низкомолекулярных ПАВ, лигносульфонаты не имеют четко выраженной ККМ из-за своей полидисперсности и разветвленной структуры. Вместо этого наблюдается широкий диапазон концентраций, в котором происходит ассоциация макромолекул.

Механизм взаимодействия с цементными системами

Адсорбция лигносульфонатов на поверхности зерен цемента является первичным актом пластификации. Этот процесс описывается изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха. Экспериментальные данные Логиновой М. Е. (2023) свидетельствуют о том, что адсорбция носит преимущественно химический характер (хемосорбция) и протекает с выделением тепла [3].

Скорость адсорбции ЛСТ на алюминатных фазах (C_3A , C_4AF) значительно выше, чем на силикатных (C_3S , C_2S). Это объясняется наличием положительного заряда на поверхности продуктов ранней гидратации алюминатов в щелочной среде. В результате селективной адсорбции происходит экранирование активных центров, что замедляет схватывание бетонной смеси.

Введение лигносульфонатов приводит к резкому изменению дзета-потенциала (ζ) поверхности цементных частиц от слабоположительных или нейтральных значений до глубоко отрицательных (от -15 до -40 мВ). Возникающее электростатическое отталкивание преодолевает силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие частицы в агрегатах (флокулах).

Согласно теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО), устойчивость дисперсной системы определяется балансом сил притяжения и отталкивания. Лигносульфонаты обеспечивают необходимый энергетический барьер, предотвращающий коагуляцию цементного теста в течение времени, достаточного для укладки бетона.

Помимо электростатического отталкивания, важную роль играет стерический эффект. Адсорбированные макромолекулы лигносульфоната образуют на поверхности

частиц «опушку» из гидратированных полимерных цепей. При сближении частиц эти цепи перекрываются, что приводит к осмотическому отталкиванию и снижению энтропии системы. Стерический фактор особенно важен в присутствии электролитов, которые могут сжимать двойной электрический слой и снижать эффективность электростатической стабилизации [4].

Лигносульфонаты модифицируют морфологию новообразований цементного камня. В их присутствии кристаллы этtringита формируются в виде более мелких и равномерно распределенных игл, что способствует созданию более плотной микроструктуры. Однако избыточная адсорбция на силикатах кальция может блокировать доступ воды к зернам алита, что приводит к значительному замедлению набора прочности в первые 24–48 часов.

Методы химической модификации лигносульфонатов

Наиболее перспективным и наукоемким направлением является создание «гибридных» суперпластификаторов путем привитой сополимеризации лигносульфонатов с виниловыми или акриловыми мономерами (акриловая кислота, малеиновый ангидрид, полиэтиленгликольметакрилат).

Процесс протекает по радикальному механизму в присутствии инициаторов (персульфат аммония, системы Фентона). В результате на лигниновый остов «прививаются» длинные боковые цепи полиакрилатов или полиэфиров. Такие добавки обладают комбинированным механизмом действия:

- Лигниновая часть обеспечивает мощную адсорбцию.
- Привитые цепи создают сильный стерический эффект, сопоставимый с действием современных поликарбоксилатных суперпластификаторов (PCE) [5].

Контролируемая сшивка (кросс-линкинг) макромолекул ЛСТ с помощью альдегидов или эпихлоргидрина позволяет регулировать размер и форму полимерных клубков. Оптимальная степень сшивки способствует формированию плотного адсорбционного слоя, что повышает сохраняемость подвижности бетонной смеси во времени.

Эксплуатационные свойства в бетоне

Лигносульфонатные суперпластификаторы эффективно снижают предел текучести бетонной смеси. При введении добавки в дозировке 0.3–0.5% от массы цемента наблюдается переход смеси из жесткого состояния (марка П1) в литое (марка П5). Важным преимуществом модифицированных ЛСТ является их способность поддерживать подвижность смеси в течение 2–3 часов, что критично для транспортировки бетона в условиях плотного городского трафика [6].

За счет снижения водоцементного отношения (В/Ц) на 15–25%, лигносульфонатные суперпластификаторы позволяют существенно повысить прочность бетона. В возрасте 28 суток прирост прочности может составлять 20–40% по сравнению с бездобавочным составом.

Однако необходимо учитывать «индукционный период», вызываемый лигносульфонатами. В первые 12–18 часов прочность бетона с добавкой ЛСТ может быть ниже, чем у контрольного образца. Для нивелирования этого эффекта часто применяются комплексные добавки, включающие ускорители твердения (хлорид кальция, нитрат кальция или сульфат натрия) [7].

Бетон с лигносульфонатными добавками характеризуется более плотной микроструктурой цементного камня с уменьшенным объемом капиллярных пор. Это приводит к:

- Повышению морозостойкости: за счет уменьшения количества замерзающей воды в порах.
- Снижению проницаемости для агрессивных сред: замедляется диффузия хлорид-ионов и карбонизация бетона.
- Улучшению защиты арматуры: плотный бетон лучше препятствует коррозии стали [8].

Природные лигносульфонаты обладают способностью вовлекать в бетонную смесь 2–4% воздуха. В ряде случаев это полезно для повышения морозостойкости, однако избыточное воздухововлечение снижает прочность. В современных суперпластификаторах на основе ЛСТ содержание воздуха регулируется путем введения пеногасителей (дефоамеров) на основе силиконов или фосфатов.

Заключение

Лигносульфонатные суперпластификаторы — это яркий пример того, как традиционный промышленный побочный продукт может стать высокотехнологичным решением в рамках концепции устойчивого развития. Глубокое понимание химии лигнина и механизмов его взаимодействия с цементными системами позволило преодолеть исторические недостатки лигносульфонатов — замедление твердения и воздухововлечение. Современные модифицированные лигносульфонаты являются полноценными суперпластификаторами, обеспечивающими высокую водоредукцию, отличную сохраняемость подвижности и повышенную долговечность бетона. В условиях глобального стремления к декарбонизации строительной отрасли лигносульфонаты сохраняют и укрепляют свои позиции как наиболее экологически оправданные и экономически эффективные модификаторы бетона.

Список использованной литературы:

1. Breilly D., Fadlallah S. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete // *Construction and Building Materials*. — 2021. — Vol. 301. — Art. 124062.
2. ГОСТ 30459-2008. Добавки для бетонов и растворов. Методы определения эффективности. — М.: Стандартинформ, 2010. — 28 с.
3. Нуштаева А. В. Химия древесины: учебное пособие. — Пенза: ПГУАС, 2015. — 156 с.
4. Патрушева Т. Н. Снижение запыленности и вибрационного воздействия при производстве бетона с добавками лигносульфонатов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. — 2017. — № 6. — С. 22–25
5. Хазиева Э. Б. Кинетика адсорбции лигносульфонатов при повышенных температурах: дис. канд. техн. наук. — Екатеринбург: УрФУ, 2017. — 168 с.
6. Дейнеко И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // *Химия растительного сырья*. — 2012. — № 1. — С. 5–20.
7. Miyake N., Ando T. Superplasticized concrete using refined lignosulfonate and its action mechanism // *Cement and Concrete Research*. — 1985. — Vol. 15, No. 2. — P. 295–302

8. Zhu H., He J. Preparation of concrete superplasticizer by oxidation-sulfomethylation of sodium lignosulfonate // BioResources. — 2014. — Vol. 9, No. 1. — P. 1151-1163



INNOVATIVE
ACADEMY