

УДК 691.32

КЕРУВАННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯМ БЕТОНУ ЗАСТОСУВАННЯМ СУМІШІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

О. Шишкін, д. т. н.

ORCID ID: 0000-0003-3331-1422

Криворізький національний університет

<https://doi.org/10.31734/architecture2023.24.085>

Шишкін О. Керування структуроутворенням бетону застосуванням суміші поверхнево-активних речовин

Теоретично обґрунтовано механізм структуроутворення бетону застосуванням ефекту гідрофобної гідратації на прикладі використання суміші колоїдної та грубодисперсної поверхнево-активних речовин. Для досягнення мети виконували такі завдання: теоретичні дослідження механізму впливу колоїдних поверхнево-активних речовин та грубодисперсних поверхнево-активних речовин на структуру бетону; для підтвердження результатів теоретичних досліджень зміна властивості отриманих бетонів вимірюванням їх міцності. Представлено результати теоретичних досліджень впливу на структуру бетону колоїдних та грубодисперсних поверхнево-активних речовин. Показано, що введення у бетон означених колоїдних поверхнево-активних речовин у надмалій концентрації призводить до виникнення ефекту гідрофобної гідратації, тобто зміни взаємодії між молекулами води. Використано як колоїдну гідрофобну поверхнево-активну речовину олеат натрію, а як грубодисперсну – поверхнево-активну речовину – вуглеводні. Зауважено, що гідрофобна гідратація характерна тим, що частина розчиненої речовини має на трансляційний рух молекул води гальмівну дію, зумовлену тим, що частина простору розчину, яка відповідає власному об'єму часток розчиненої речовини, виявляється недоступною для молекул води. Гідрофільна й гідрофобна гідратації мають різний механізм. Великі гідрофільні іони викликають упорядкування структури води. Маючи більше впорядковану структуру, ніж чиста вода, розчини зазначених солей вимагають меншої роботи для розчинення, внаслідок чого розчинність останніх зростає. Проведені експерименти дають підстави для однозначного висновку, про те, що внаслідок введення у воду молекул гідрофільних поверхнево-активних речовин у вигляді димерів та наночастинок іншої поверхнево-активної речовини відбувається структуровання води, тобто утворення безперервної фрактальної сітки з молекул води. Завдяки цьому утворюються комплексні сполуки, які містять значну кількість хімічно зв'язаної води, що забезпечує підвищення міцності та зменшення деформативності бетону.

Ключові слова: вода, структура, поверхнево-активна речовина, гідрофобна гідратація.

Shyshkin O. Management of concrete structure formation by using a mixture of surface-active substances

The work aims to make theoretical substantiation of the mechanism of concrete structure formation by using the effect of hydrophobic hydration on the example of a mixture of colloidal and coarsely dispersed surface-active substances. To achieve the goal, the following tasks were set, particularly to perform theoretical studies of the mechanism of influence of colloidal surface-active substances and coarsely dispersed surface-active substances on the structure of concrete; to confirm the results of theoretical studies, to perform measurements of their strength to study changes in the properties of the obtained concretes. The paper presents the results of the theoretical studies of the influence of colloidal and coarsely dispersed surface-active substances on the structure of concrete. It is shown that the introduction of little concentration of certain colloidal surface-active substances into concrete leads to the effect of hydrophobic hydration, i.e., a change in the interaction between water molecules. The researchers used sodium oleate as a colloidal hydrophobic surface-active substance, and hydrocarbons as a coarsely dispersed surface-active substance. It is determined that hydrophobic hydration is characterized by the property that part of the dissolved substance exerts an inhibitory effect on the translational movement of water molecules caused by the fact that part of the solution space corresponding to the own volume of the particles of the dissolved substance is inaccessible to water molecules. Hydrophilic and hydrophobic hydration have a different mechanism. Large hydrophilic ions cause the ordering of the water structure. Having a more ordered structure than pure water, solutions of these salts require less work for dissolution, as a result of which the solubility of the latter increases. The conducted experiments prove an unequivocal conclusion that the introduction of molecules of hydrophilic surface-active substances in the form of dimers and nanoparticles of another surface-active substance into water results in the structuring of water, that is, the formation of a continuous fractal network of water molecules. Thanks to this, complex compounds are formed containing a significant amount of chemically bound water, which ensures an increase in strength and a decrease in the deformability of concrete.

Key words: water, structure, surfactant, hydrophobic hydration.

Постановка проблеми. Розвиток суспільства вимагає застосовувати більш ефективні способи зведення будівель завдяки впровадженню сучасних технологій, які б забезпечили підвищення якості бетону. Насамперед це стосується дрібнозернистих бетонів, які мають і позитивні властивості, й певні недоліки, а саме підвищену деформативність та обмежену міцність при стиску.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Враховуючи особливості сучасного будівництва, коли тверднення бетону відбувається або без використання, або з обмеженням теплового впливу, обов'язковим при швидкісній технології є впровадження швидкотверднучих в'язучих з отриманням високої міцності бетону через одну-дві доби, із забезпеченням підвищення міцності бетону в проектному віці [12–17].

Крім того, сучасне будівництво потребує вирішення низки інженерних завдань забезпечення працездатності та функціональних можливостей наявних будинків, споруд, дорожньої інфраструктури, що пов'язано з наростанням темпів фізичного зносу основних фондів [4]. Тож виникає потреба в розробленні високоєфективних швидкотверднучих бетонів для забезпечення введення об'єктів в експлуатацію в короткі часові періоди та їх надійної роботи протягом усього життєвого циклу. Останнє забезпечується формуванням структури бетону, яка містить значну кількість хімічно зв'язаної води.

Сьогодні основні напрями отримання надшвидкотверднучих портландцементів ґрунтуються на забезпеченні необхідних хіміко-мінералогічного складу та структурних особливостей клінкеру, дисперсності цементу, введенні спеціальних кристалізаційних затравок, механо-хімічній активації цементів із введенням у процесі помелу суперпластифікаторів [1–3; 6; 7; 9; 14–16]. Водночас відповідно до відомих досліджень, поверхнево-активні речовини мають декілька морфологічних форм, а саме: грубодисперсну, колої-

дну та молекулярну. У сучасній технології застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР) лише в молекулярній та зрідка колоїдній формі, незважаючи на те, що сульфат кальцію, який утворює в бетоні так званий мінерал еtringіт, а також речовини, що містять іони заліза [2; 11–13; 18], за всіма своїми властивостями відповідають поверхнево-активним речовинам (грубодисперсним). Одночасне застосування ефекту надмалих доз [17] з означеними речовинами може ще більше підвищити ефект отримання високоякісних бетонів.

Тому визначення загальних принципів механізму впливу суміші ПАР, зокрема грубодисперсних та колоїдних, на структуру та властивості бетону на основі портландцементу є актуальним і має певну наукову новизну.

Постановка завдання. Наше завдання – встановлення величини і механізмів впливу суміші грубодисперсних та колоїдних ПАР на структуру та властивості бетону на основі портландцементу для отримання дрібнозернистого бетону.

Виклад основного матеріалу. Теоретичні дослідження проводили за допомогою аналізу відповідності раніше визначених процесів формування структури і властивостей бетону на основі портландцементу і води, структурованої органічними неелектролітами, за відомими законами колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем. Як теоретичну основу для розвитку вказаних подань використано фундаментальні положення: теорії міцелярного каталізу [14], колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем [6], ефекту надмалих доз [17], теорії електрогетерогенних взаємодій при твердінні цементних в'язучих [16]. У роботі як модифікатори структури води використовували суміш колоїдних (Sika Plast-520) та грубодисперсних (карбонат кальцію) ПАР.

Результати визначення впливу означеної суміші ПАР, які наведено в табл. 1, показують позитивний ефект від її застосування.

Таблиця 1

**Вплив суміші ПАР на міцність при стиску дрібнозернистого бетону,
який отримано із застосуванням суміші ПАР, у віці 7 діб**

Концентрація грубодисперсної ПАР, %	Відносна міцність бетону залежно від концентрації колоїдної ПАР, %			
	0	0,0001	0,0002	0,0004
0	100			
10	80	130	160	120
20	100	135	150	121
30	100	85	77	90

Примітка: 1. За 100 % прийнято значення міцності бетону, отриманого без добавок 2 В/Ц=0,5

У табл. 2 порівняно значення міцності бетону, який отримано із застосуванням суміші ПАР, у віці 28 діб.

Таблиця 2

**Вплив суміші ПАР на міцність при стиску дрібнозернистого бетону,
який отримано із застосуванням суміші ПАР, у віці 28 діб**

Концентрація грубодисперсної ПАР, %	Відносна міцність бетону залежно від концентрації колоїдної ПАР, %			
	0	0,0001	0,0002	0,0004
0	100			
10	116	138	165	235
20	118	118	121	138
30	69	60	55	57

Примітка. За 100 % прийнято величину міцності бетону, отриманого без добавок 2 В/Ц=0,5

Аналіз отриманих результатів показує, що у віці 7 діб є оптимальна кількість колоїдної ПАР (близько 0,0002 % від маси дисперсних компонентів бетону – цементу та грубодисперсної ПАР).

Щодо грубодисперсної ПАР, то як у ранньому віці (7 діб), так і в більш пізньому (28 діб), є оптимальна її кількість (20 % від

сумарної маси цементу та грубодисперсної ПАР), яка забезпечує найбільшу міцність бетону. Але величина впливу на міцність бетону грубодисперсної ПАР значно менша, ніж величина впливу суміші ПАР.

У табл. 3 і 4 порівняно значення міцності бетону, який отримано із застосуванням суміші ПАР, із значенням міцності бетону, який отримано із застосуванням тільки грубодисперсної ПАР.

Таблиця 3

**Вплив суміші ПАР на міцність при стиску дрібнозернистого бетону,
який отримано із застосуванням суміші ПАР, у віці 7 діб**

Концентрація грубодисперсної ПАР, %	Відносна міцність бетону залежно від концентрації колоїдної ПАР, %			
	0	0,0001	0,0002	0,0004
10	100	163	200	150
20	100	135	150	121
30	100	85	77	90

Вплив суміші ПАР на міцність при стиску дрібнозернистого бетону, який отримано із застосуванням суміші ПАР, у віці 28 діб

Концентрація грубодисперсної ПАР, %	Відносна міцність бетону залежно від концентрації колоїдної ПАР, %			
	0	0,0001	0,0002	0,0004
10	100	119	142	203
20	100	100	103	117
30	100	87	80	83

Як показують результати дослідів, застосування для виготовлення дрібнозернистого бетону суміші поверхнево-активних речовин, одна з яких є колоїдною, а інша грубодисперсною, забезпечує значне збільшення міцності бетону.

У дисперсній системі «портландцементний клінкер – комплексна ПАР» відразу після її отримання починають відбуватися

конденсаційні явища. При цьому насамперед відбувається конденсація ПАР як найбільш активних речовин, на поверхні дисперсної фази системи. Адсорбція дифільної молекулярно-колоїдної ПАР на поверхні трикальцієвого алюмінату та силікату, залежно від їх концентрації в системі, може проходити за трьома схемами (рис. 1, а–в).

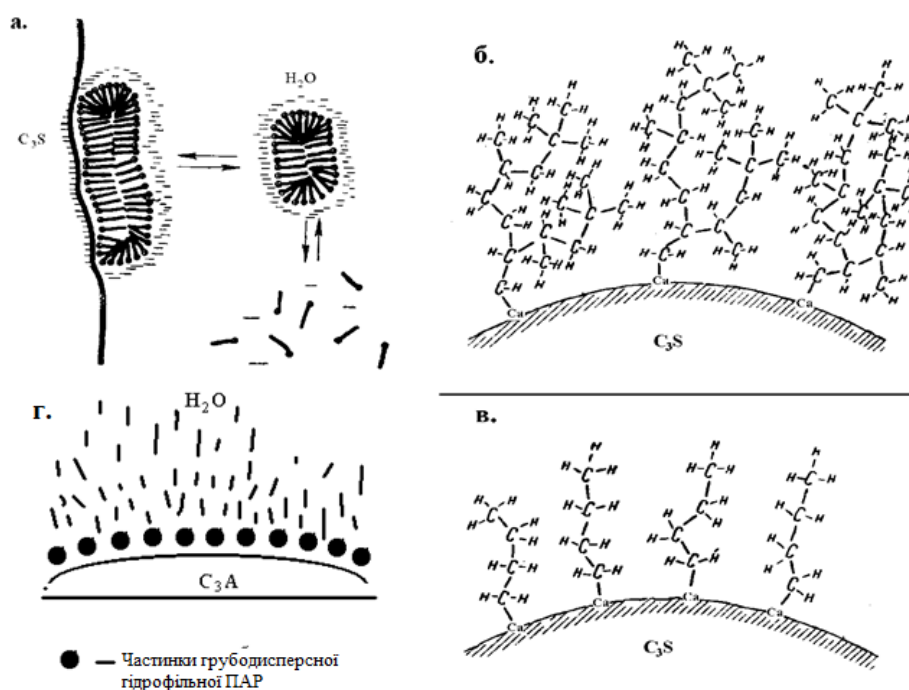


Рис. 1. Схеми адсорбції дифільної молекулярно-колоїдної та гідрофільної грубодисперсної ПАР на поверхні трикальцієвого силікату та алюмінату: а – при концентрації дифільної лужної молекулярно-колоїдної ПАР вище за поріг міцелоутворення; б – при концентрації дифільної лужної молекулярно-колоїдної ПАР, що забезпечує повне покриття поверхні трикальцієвого силікату; в – при неповному покритті поверхні трикальцієвого силікату дифільною лужною молекулярно-колоїдною ПАР, г – гідрофільною грубодисперсною ПАР на поверхні трикальцієвого алюмінату

Очевидно, що характеристикою вмісту ПАР такого виду є не тільки їх концентрація в системі, а й кількість їх молекул (часток). Так, для дифільної лужної молекулярно-колоїдної ПАР, що містить короткі вуглеводневі радикали, при певній її концентрації, кількість її

молекул буде значною і, з найбільшою ймовірністю, на поверхні трикальцієвого силікату адсорбуватимуться її міцели (рис. 1, а) і поверхня трикальцієвого силікату буде гідрофільзована або ця поверхня буде повністю покрита молекулами ПАР і гідрофобізована.

В обох випадках гальмуються гідратації трикальцієвого силікату.

Зі збільшенням довжини вуглеводневих ланцюгів ПАР, за її постійної концентрації за масою, буде зменшуватися кількість молекул ПАР у системі, що забезпечить зменшення їх кількості, адсорбованої на поверхні трикальцієвого силікату, яка буде гідрофобізована повністю і гальмуватиметься гідратація трикальцієвого силікату або гідрофобізована на окремих ділянках та гальмування гідратації відбуватиметься не значно або її гальмування взагалі не буде (рис. 1, в).

Отже, збільшення довжини вуглеводневих радикалів дифільної молекулярно-колоїдної ПАР та зменшення її концентрації забезпечує перебіг процесів гідратації трикальцієвого силікату. Крім того, зростає міцність продуктів його гідратації за рахунок зменшення кількості води біля його поверхні, внаслідок часткової її гідрофобізації, наявність вуглеводневих радикалів, що міцно утримуються поверхнею трикальцієвого силікату і виконують роль мікроанкерів, також забезпечує підвищення міцності системи.

Наявність у цій дисперсній системі гідрофільної грубодисперсної ПАР, частинки якої не покривають поверхню трикальцієвого алюмінату і силікату суцільним шаром, завжди забезпечує доступ води до поверхні цих мінералів між частинками гідрофільної грубодисперсної ПАР і, отже, не перешкоджає їхній гідратації.

В основу запропонованого механізму процесів структуроутворення в дисперсній системі «портландцементний клінкер – комплексна ПАР» покладено відомі механізми формування поверхні дисперсних систем [6], структуроутворення портландцементних композицій [6-8], структуроутворення систем «портландцемент – наповнювач» [17], а також

структуроутворення системи $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [12], згідно з якими процеси структуроутворення в аналізованій системі можна представити як комплекс перетворень дисперсної фази та дисперсійного середовища, що охоплюють деструктивні зміни на поверхні та в об'ємі частинок дисперсної фази при її отриманні, деструкцію частинок дисперсної фази під дією дисперсійного середовища, хімічну взаємодію між дисперсною фазою та дисперсійною, розвиток кристалізаційної структури гідратних новоутворень.

Відповідно до [12], структуроутворення цементних систем проходить три стадії: диспергаційно-коагуляційну, коагуляційно-конденсаційну та конденсаційно-кристалізаційну.

На першій стадії, при утворенні дисперсної системи «портландцемент – комплексна ПАР», у ній починають відбуватися адсорбційні процеси, що відрізняються від цих процесів у присутності лише одного з видів ПАР, які розглядаються. У такому разі на частках трикальцієвого алюмінату, як, згідно з [9], більш поверхнево-активної речовини, адсорбуватимуться частинки гідрофільної грубодисперсної ПАР, а вже на їх поверхні молекули дифільної молекулярно-колоїдної ПАР (рис. 2). Отже, частинки портландцементного клінкеру, що складаються з трикальцієвого алюмінату, або ділянки поверхні частинок портландцементного клінкеру, що містять трикальцієвий алюмінат, будуть блоковані подвійним шаром ПАР. При цьому повністю гальмується його гідратація, а гідратація трикальцієвого силікату відбуватиметься практично безперешкодно.

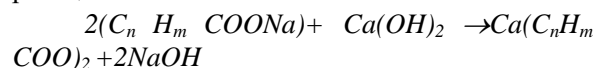


Рис. 2. Схема адсорбції на поверхні трикальцієвого алюмінату компонентів комплексної ПАР

Характерна особливість умов структуроутворення аналізованої дисперсної системи в тому, що в ній, як і у в'язучих, з урахуванням низькоосновних мінеральних систем [12], лужність середовища проявляється відразу, а не згодом. При дії гідрофільної грубодисперсної ПАР на воду активізується роль іонів OH , які (за даними [12]) впливають на поляризацію зв'язку $Ca-O$ в угрупованні $Si-O-Ca-O-Si$, це значно полегшує його розрив і перехід у розчин іонів Ca^{2+} , SiO_4^{4-} та $Al(OH)^{2-}$.

Оксид кальцію, що виділився в результаті гідратації трикальцієвого силікату портландцементного клінкера, модифікує оболонку з комплексної ПАР, що покриває трикальцієвий алюмінат, вступаючи в реакцію з дифільною

молекулярно-колоїдною ПАР (рис. 3), за реакцією:



із заснуванням кальцієвих солей вищих жирних кислот. Якщо в системі є карбонатні, силікатні, сульфатні комплекси або іони хлору, в ній утворюються за участю гідрофільної грубодисперсної ПАР на основі заліза гідрокарбоферити кальцію (гідросилікати заліза) – багатоводні стійкі мінерали, що містять значну кількість зв'язаної води.

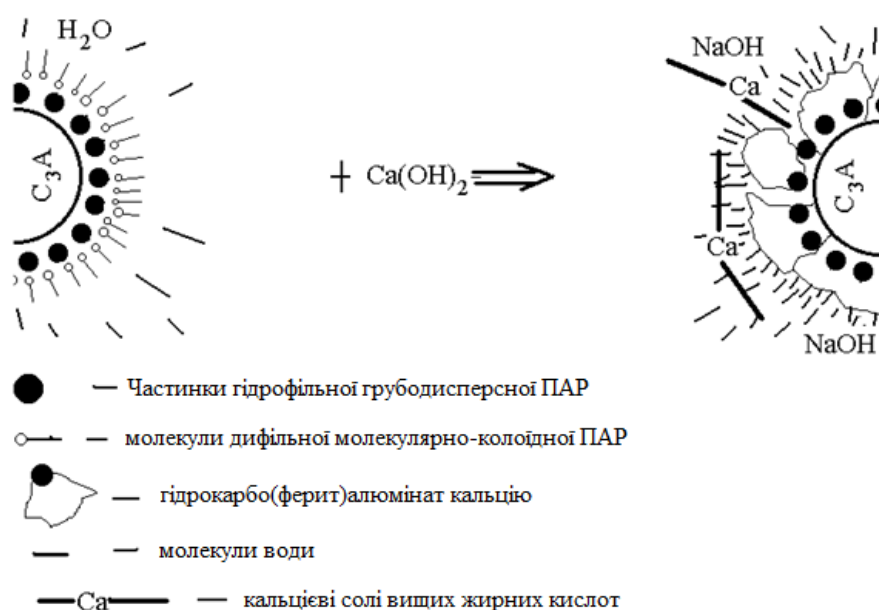


Рис. 3. Схема модифікації оболонки з комплексної ПАР на поверхні трикальцієвого алюмінату в процесі гідратації в'язкої речовини

У праці [12] встановлено, що в результаті взаємодії відходів гірничозбагачувальних комбінатів, які містять сполуки заліза, з солями натрію, зокрема силікатами, утворюються такі хімічні речовини: егірин $Na_2O \cdot FeO \cdot SiO_2$, який є продуктом реакції магнетиту

$(Fe_2^{+3} + Fe^{+2} \cdot O_4^2)$, що входить до складу відходів гірничозбагачувальних комбінатів, і силікату натрію; рибекіт $Na_2Fe^{+2}Fe_2^{+3}Si_4O_{11}(OH)_2$, який також є продуктом реакції магнетиту $Fe_2^{+3}Fe^{+2}O_4$ та оксиду кремнію, що входять до складу відходів гірничозбагачувальних комбінатів, і силікату натрію; давсоніт $Na-Fe[CO_3](OH)_2$, який є продуктом реакції карбонату заліза $Fe \cdot CO_3$, що

входить до складу відходів гірничозбагачувальних комбінатів, і силікату натрію.

Висновки. Механізм структуроутворення дисперсної системи «портландцементний клінкер – суміш ПАР» має свої особливості. У початковий період після створення дисперсної системи «портландцементний клінкер – суміш ПАР» блокується трикальцієвий алюмінат, що гальмує його гідратацію. Гідратація трикальцієвого силікату або взагалі не гальмується, або гальмується незначно залишками дифільною молекулярно-колоїдною ПАР. Іони лужного металу, що вносяться в систему дифільною молекулярно-колоїдною ПАР, на ранніх стадіях гідратації каталізують розрив ковалентних

зв'язків *Si-O-Si*, *Al-O-Al*, *Al-O-Si*, активізуючи гідратацію трикальцієвого силікату, а на пізніших – нарівні з оксидами кальцію беруть участь в утворенні конденсаційно-кристалізаційної структури з утворенням лужно-лужноземельних гідросилікатів. Присутність гідрофільної грубодисперсної ПАР зумовлює утворення багатоводних мінералів волокнистої структури, які спільно з кальцієвими солями органічної кислоти, що утворюються, володіють довгими радикалами, сприяють самоармуванню системи (рис. 3).

Отже, суміш гідрофільної грубодисперсної ПАР та дифільної молекулярно-колоїдної ПАР забезпечує модифікацію структури дисперсної системи «гідралічне в'язуче – суміш ПАР», що забезпечує підвищення її міцності, за рахунок утворення стійких багатоводних комплексних сполук-продуктів взаємодії грубодисперсної ПАР та трикальцієвого алюмінату, та мікроармування системи довголанцюговими вуглеводневими радикалами нерозчинних кальцієвих солей – продуктами взаємодії оксиду кальцію та дифільної молекулярно-колоїдної ПАР. При цьому гальмування гідратації трикальцієвого силікату практично не відбувається.

Розглядаючи відомі мінерали $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 11H_2O$ і $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ з погляду комплексних сполук, їх структуру можна представити у вигляді центральної групи атомів – $3CaO \cdot Al_2O_3$, на поверхні якої адсорбовані ПАР, відповідно $CaSO_4$ або $CaCO_3$, що виконують роль лігандів, оточені акваболонкою, що складається з 11 молекул води. Встановлене явище уповільнення термінів тужавіння портландцементу при введенні в його склад гіпсу [2] або карбонату кальцію [7] та утворення при цьому багатоводних комплексних сполук, як при введенні гіпсу та карбонату кальцію, так і при введенні залізовмісних речовин [2; 11], характерне для ПАР, підтверджує висновок про те, що ці речовини в такому разі виконують роль грубодисперсних гідрофільних ПАР.

Одночасне застосування ПАР різного типу (колоїдних та грубодисперсних) сприяє збільшенню міцності бетону на 40–68 %, морозостійкості на 40 циклів заморожування та відтавання, водонепроникності на 2 марки.

Бібліографічний список

1. Вандоловський О. Г., Шептун С. Ю. Реологічні особливості ущільнення дрібнозернистої бетонної суміші в палях, які формують в попередньо сформованих свердловинах. *Науковий вісник будівництва*. 2020. № 99.1. С. 42–48.
2. Будівельне матеріалознавство / Т. М. Пашенко, З. І. Світла. Київ: Аграрна освіта, 2009. 434 с.
3. Дворкін Е. А., Дворкін О. Л., Дорофєєв В. С., Мішутін А. В. Гідротехнічні та дорожні бетони. Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2012. 216 с.
4. Калоусек Г. Л. Процессы гидратации на ранних стадиях твердения цемента. *Шестой Междунар. конгр. по химии цемента*. 1986. Т. 2, кн. 2. С. 65–81.
5. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной матриалоемкости / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, В. С. Дорофеев, А. В. Сиренко. Киев: Будівельник, 1991. 144 с.
6. Нікіфоров О. П. Важкі бетони на шлаковміщуючих в'язучих з комплексними модифікаторами на основі дикарбонових кислот: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук. Дніпропетровськ: ДПІ ДЦП, 1994. 47 с.
7. Рамашчандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение: пер. с англ. Москва: Стройиздат, 1986. 278 с.
8. Сопов В. П., Долгий В. П. Вплив хімічних добавок на реологічні властивості багатокомпонентних бетонних сумішей. *Науковий вісник будівництва*. 2018. № 92.2. С. 312–318.
9. Шейнич Л. А. Радіаційнозахисні матеріали для об'єктів атомної енергетики України. *Будівельні конструкції*. 1999. № 50. С. 19–23.
10. Шишкін О. О. Роль перехідних d-елементів у формуванні властивостей в'язучих речовин. *Сучасні будівельні матеріали та технології: монографія* / [О. О. Шишкін та ін.]; за ред. проф. О. О. Шишкіна. Кривий Ріг: Залозний В. В. [вид.], 2017. 284 с.
11. Шишкін А. А. Минерально-органические композиции на основе соединений d-элементов для ремонта железобетонных конструкций. *Будівельні конструкції: міжвідом. наук.-техн. зб.* 2009. Вип. 72. Київ: НДІБК, 2009. С. 371–379.
12. Шишкіна О. О. Дослідження впливу колоїдних поверхнево-активних речовин на структуроутворення дрібнозернистих бетонів. *Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві*. 2019. 11. С. 193–204.

systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38, No 7. P. 955–962.

14. Plugin A., Pushkarova K., Sukhanevych M. Nanomodified cement composites for thin-walled architectural structures. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 907. doi:10.1088/1757-899X/907/012030.

15. Shishkina A., Shishkin A. Application of the easy concentration effect in concrete

technology. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 907 (1). doi: 10.1088/1757-899X/907/1/012038.

16. Shishkina A., Nastich O., Romanenko K., Oliinyk S. The aerated concrete based on an integrated foam concentrate containing iron compounds. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. No 4 (6–100). P. 48–53.

Стаття надійшла 15.06.2023