

ВПЛИВ ВИДУ НАНОМОДИФІКАТОРА НА МІЦНІСТЬ БЕТОНУ

INFLUENCE OF NANOMODIFIER TYPE ON CONCRETE STRENGTH

**Шишкіна О. О., к. т. н., доцент, <http://orcid.org/0000-0003-3716-9347>
Шишкін О. О., д. т. н., професор, <http://orcid.org/0000-0003-3331-1422>
(Криворізький національний університет)**

Shishkina A.A. cand. tech. sciences, Associate Professor, Shishkin A.A. doc. tech. sciences, prof. , (Kryvyi Rih National University, Kryvyi Rih)

Наведено результати досліджень впливу наномодифікаторів різного виду на величину міцності бетону при стиску і швидкість її формування. Доведено, що колоїдна поверхнево-активна речовина аліфатичного типу збільшує міцність бетону на рівні вуглецевих нанотрубок.

Under certain conditions, an increase in the rate of hydration of the cement increases the strength of concrete at compression. We studied the effect of surface-active substances, capable of forming micelles, on the rate of formation and the resulting magnitude of strength at compression of the concrete. A particular feature of our research was studying the simultaneous action of surface-active substance that forms micelles and polymer on the change in the strength of concrete. It was found that the specified micellar solutions polymer and surfactants without additives of other substances change the character of formation of strength of the concrete. The rate of strength formation over the early stages increases due to the micellar catalysis of hydration of cement, while their enhanced compressive strength is maintained at the late stages of hardening. Strength of the concrete, when adding the surface-active substances that form micelles, reaches 280 % of the strength of such concretes without any additives. It was proved that the micellar catalysis could be used to control the hardening processes of a concrete and to form the strength of the resulting artificial stone. That shortens the time required for concrete to achieve the designed strength and improves the absolute magnitude of the compressive strength of such concretes at the age of 28 days or more. It is established that the influence of surfactants on the strength of concrete exceeds the influence of solid nanomodifiers, in particular carbon nanotubes, micro silica, and others. When using aliphatic hydrophobic surfactants, which are capable of forming micelles, as separate modifiers of concrete, their costs are 10-4 ... 10-6 % by weight of cement. The increase in the strength of concrete at an early age reaches 90%, and at the age of 28 days - 40%. The mechanism of action of

modifiers of this type and application is to structure the water due to hydrophobic hydration and the "low dose effect".

Ключові слова: бетон, міцність, міцели, каталіз, поверхнево-активні речовини, наномодифікатор, цемент, олеат, натрій, милонафт, вода;
concrete, strength, micelles, catalysis, surfactants, nanomodifier, cement, oleate, sodium, milonapht, water

Вступ. З кожним роком в світовій практиці виробництва бетону та залізобетону стрімкими темпами зростає випуск високоякісних, високо і особливо високоміцних бетонів і цей прогрес став об'єктивною реальністю, обумовленої значною економією матеріальних і енергетичних ресурсів. Значні наукові досягнення в галузі створення суперпластифікованих в'язучих низької водопотреби (ВНВ), мікродисперсних сумішей з мікрокремнеземом, вуглецевими нанотрубками та іншими наноматеріалами, дозволили забезпечити отримання бетонів з новими показниками високрї якості.

Аналіз останніх досліджень. Авторами робіт [1-3] досліджено вплив основних факторів на гетерогенну нуклеацію і показано, що зазначені фактори формують три механізми впливу первинних наноматеріалів на структуроутворення матеріалу.

Дослідженнями багатьох авторів доведено ефективність використання різноманітних речовин, частинки яких мають розмір менший за 100 нм, тобто відносяться до наночастинок.

Так в роботах [4,5] застосування вуглецевих нанодобавок дозволило підвищити міцність бетону у віці 28 діб на 30%.

В роботі [6] доведено, що використання мікрочастинок різних металів у якості нанодобавок призводить до збільшення міцності бетону на 38%, а в роботі [7], що застосування мікрокремнезему дозволяє підвищити міцність бетону на 20%.

Для усіх перелічених вище досліджень, як і для інших, де використовувалися наночастинки, загальним є те, що для отримання стабільних суспензій нанодобавок, спираючись на загальні закони колоїдної хімії, використовували поверхнево-активні речовини (ПАР). Означене достатньо повно описано у роботі [9], де визначається, що стійкість переважної більшості технічних водних дисперсій досягається за рахунок присутності в них емульгаторів - дифільних ПАР. Гранична адсорбція ПАР на міжфазному кордоні «полімер – вода» відповідає критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) даної ПАР у водному середовищі. Тобто в даному випадку штучно утворюються міцели ПАР наповнені частинками твердих речовин, які мають нанорозміри. Таким чином, в роботах присвячених дослідженням впливу нанодобавок на міцність бетону, частинки нанодобавок виявлялися покритими молекулами ПАР, які й контактували з мінералами

цементу і, як наслідок, призводили до модифікації бетону – підвищенню його міцності.

Підтвердженням даного висновку є результати досліджень наведені у роботах [6,9], де показано, що застосування тільки ПАР в якості модифікуючої добавки призводить до підвищення міцності бетону на 50-60%, що значно більше ніж у випадку застосування наповнених міцел. В означених випадках витрата ПАР була значно менше ККМ і, вочевидь, фізику процесів, що відбуваються, можна описати ефектом надмалих доз [10]. В роботі [6] була застосована гідрофільна ПАР, вид і кількість якої підтвердили висновок академіка П.О. Ребіндара, що гідрофільні ПАР, застосовані в малих дозах, призводять до підвищення міцності бетону.

Викладене показує неоднозначність висновків, які зроблено на основі проведених досліджень, і потребують більш детальних досліджень.

Постановка мети і задач досліджень. Метою досліджень, результати яких викладено в роботі, є визначення впливу ПАР на міцність цементного каменю і бетону при стиску.

Для досягнення поставленої мети були вирішені наступні задачі:

- визначити вплив величини вуглеводневого радикалу ПАР на міцність цементного каменю;
- визначити вплив кількості гідрофобної ПАР на міцність бетону;
- визначити вплив міцел ПАР наповнених полімерами на міцність бетону;
- запропонувати механізм дії ПАР при модифікації бетону.

Методика досліджень. Для виготовлення бетону використовували портландцемент 42,5 ПАТ «Хайдельберг цемент. Кривий Ріг» (Україна), у якості дрібного заповнювача – відходи збагачення залізних руд Південного гірничозбагачувального комбінату (м. Кривий Ріг, Україна), які мають розмір часток від 0,001 до 0,63 мм. У якості гідрофобної поверхнево-активної речовини, що утворює міцели (МПАР), застосовували: олеат натрію (Simagchem Corp., Китай), додеканоат натрію (Hinreakt, РФ), милонафт (ТОВ «Компанія Новохім» м. Харків, Україна).

Олеат натрію розчиняли у воді до концентрації 0,001. Водяний розчин олеату натрію у кількості розрахованій за планом експерименту добавляли у ємність з віддозованою кількістю води для замішування бетону.

Склади досліджуваних бетонних сумішей визначали за вимогами норм. Бетонну суміш готували в лабораторній бетономішалці примусової дії ємністю 25 літрів. Компоненти дозували по масі, перемішували спочатку сухі компоненти, а потім з водяним розчином ПАР, або без неї. Час перемішування одного замісу становив 3 хвилини. Ущільнювали контрольні зразки з розміром сторони 100мм на стандартній лабораторній віброплощадці з частотою вібраційного впливу 50 Гц, амплітудою 0,35-0,5 мм. Зразки тверднули в стандартних умовах при температурі (293 ± 2) К при відносній

вологості (95 ± 5)% і випробовувалися в різному віці на стиск відповідно до вимог норм.

Результати досліджень. Було проведено три серії дослідів. У першій серії дослідів, які проводилися на системі «цемент-вода» (наприклад, тампонажні або ін'єкційні розчини), вивчався вплив виду поверхнево-активних речовин, що вводяться в якості наномодифікаторів на ефект зміни міцності таких бетонів.

Перше, що слід відзначити, це наявність найбільшого ефекту наномодифікації бетонів, який проявлявся олеатом натрію (збільшення міцності при стиску у віці 28 діб до 40% від міцності бетону контрольного складу). Друге - наявність найменшого ефекту наномодифікації бетонів, який проявлявся милонафтом (ПАР циклічної будови).

На рис. 1 наведена зміна відносної міцності при стиску штучного каменю, який утворено в наслідок твердіння системи «цемент – вода – ПАР» в залежності від виду застосованої ПАР.

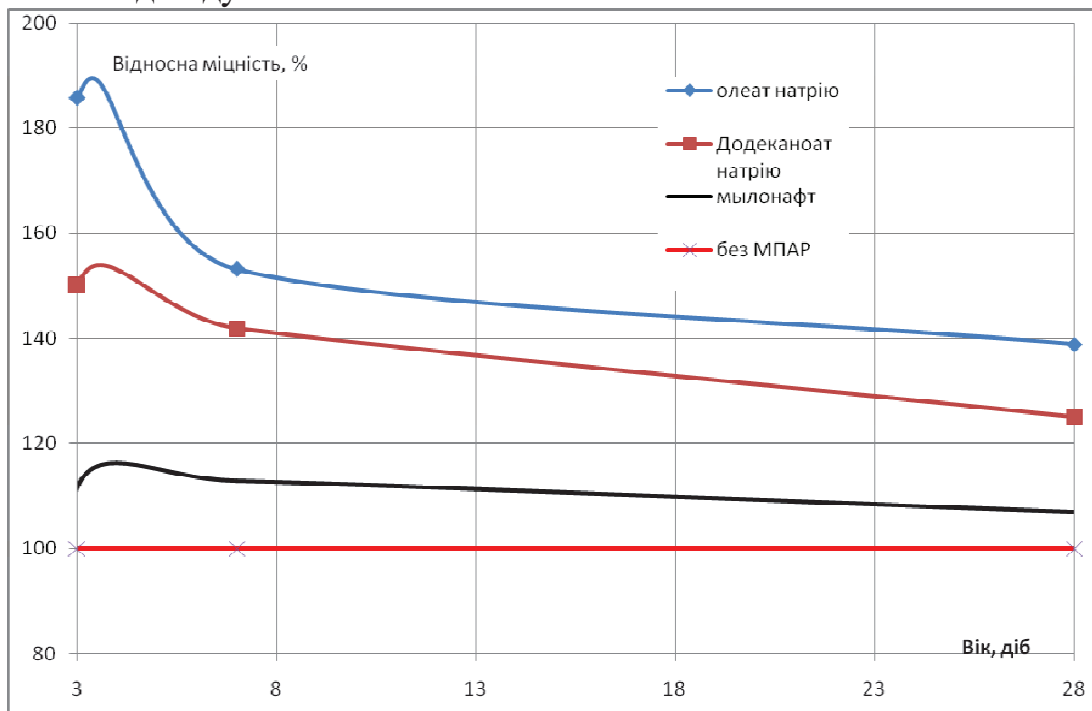


Рис. 1. Вплив виду ПАР на величину відносної міцності бетону

Характеристики застосованих ПАР, які наведено в табл. 1, дозволяють зробити висновок, що найбільш ефективними є аліфатичні гідрофобні ПАР, які здатні утворювати міцели (олеат та додеканоат натрію) та мають найдовший вуглецево-водневий ланцюг (олеат натрію).

Таблиця 1

Застосовані ПАР

Найменування	Витрата, %	Примітки
Олеат натрію	0,0002	$C_{17}H_{33}COONa$
Додеканоат натрію	0,0002	$C_{11}H_{23}COONa$
Милонафт	0,0002	циклічна

Пояснення означеному ефекту можливе на основі механізму гідрофобних взаємодій в системі «вода – гідрофобна ПАР». В цілому вода є високо структурованою рідиною з частковим збереженням тетраедричної льодоподібної ажурної структури і наявністю незв'язаних молекул води. Специфічна структура води є причиною гідрофобних взаємодій між неполярними молекулами або радикалами у водному середовищі (розчині). Термін «гідрофобні взаємодії» був введений Кауцманном для опису взаємного тяжіння неполярних груп у водному середовищі.

Так гідрофобні взаємодії виникають тільки у водних розчинах в результаті взаємодії полярних молекул води з неполярними гідрофобними частками (вуглеводнями) або неполярними радикалами молекул, зокрема, неполярними радикалами ПАР. Основна причина виникнення гідрофобних взаємодій, що призводять до утворення міцелярних розчинів ПАР, пов'язана зі структурними змінами, що відбуваються в воді при розчиненні в ній вуглеводнів. Ці структурні зміни води обумовлюють низьку розчинність в ній вуглеводнів, яка пов'язана не зі збільшенням енергії, а зі зменшенням ентропії при розчиненні.

Гідрофобна гідратація виявляється в разі складних органічних іонів і молекул ряду неелектролітів. Вона обумовлюється гальмуючою дією розчинених частинок на трансляційний рух молекул води розчину. На відміну від гідрофільної гідрофобна гідратація не є наслідком посиленої взаємодії молекул води і розчиненої речовини, а скоріше виникає в результаті посилення взаємодії між молекулами H_2O , сприяючи тим самим структуруванню вільної води. За уявленнями О. Я. Самойлова, гідрофобна гідратація полягає в стабілізації структури води частинками розчиненої речовини.

Коллективний рух молекул води в просторовій сітці прагне зберегти їх тетраедричну координацію, що характеризує здатність молекул води утворювати нескінченний розгалужений кластер. При цьому зберігається структурна неоднорідність сітки водневих зв'язків, що виявляється в нерівномірному розподілі в просторі молекул, наявністю «пустот», які за розміром відповідають молекулі води.

З метою дослідження зміни властивостей отриманих водних суспензій наномодифікаторів були виконані вимірювання водневого показника рН і електропровідності. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що в досить вузькому інтервалі концентрації наномодифікаторів ($10^{-4} \dots 10^{-6}$ мас.%) проявляється зниження рН суспензії гідрофобної ПАР. Пояснити виявлений ефект можна тільки розглядаючи зміну іонного добутку води, викликану сорбцією на поверхні наночастинок вуглеводневого радикалу ПАР гідроксильних груп. При цьому в оптимальному інтервалі концентрації (в нашому випадку $10^{-4} \dots 10^{-6}$ мас.%) утворюється фрактальна об'ємна сітка, що займає максимальний обсяг в водній системі, а локальна зміна концентрації гідроксильних груп поблизу наночастинок призводить до об'ємного ефекту

зміни рН. Зазначене підкислення суспензії сприятливо для створення умов формування структури цементного каменю, тому що в цьому випадку можлива реакція нейтралізації між найбільш розчинною формою гідроксиду кальцію і утворення додаткових молекул води, яка в подальшому зв'язується з менш розчинними продуктами гідратації портландцементу. Також вода, яка знову утворюється в результаті хімічної реакції всередині системи, сприятиме збільшенню пластифікації цементної системи в цілому. Необхідно особливо підкреслити, що збільшення концентрації наномодифікатора понад порогове значення призводить до зниження його сорбційної здатності, що викликано власною агрегацією активних частинок.

Гідрофобні взаємодії визначаються як ван-дер-ваальсовим тяжінням самих неполярних груп, так і взаємодіями цих груп з водою, які пов'язані зі структурою води. Головне в теорії гідрофобних взаємодій, згідно Шераге, це уявлення про те, що число водневих зв'язків, розраховане на моль води, вище поблизу вуглеводневої молекули.

Незначна кількість гідрофобної ПАР, яка призводить до встановленого ефекту, пояснюється теорією над малих доз [10].

На другому етапі досліджень, які проводилися на системі «цемент-вода» (наприклад, тампонажні або ін'єкційні розчини) та системі «цемент – вода – дрібний заповнювач», вивчався вплив «класичних» наповнених міцел, що вводяться в якості наномодифікаторів на ефект зміни міцності таких бетонів.

В якості наповнених міцел застосовували суспензії полімерів.

Перше, що слід відзначити, це значний ефект підвищення міцності штучних каменів, які отримано в наслідок твердіння досліджуваних систем (рис. 2).

Друге, що слід відзначити, це достатньо малу концентрацію застосованих наповнених міцел і наявність оптимуму їх вмісту.

Третє – для дрібнозернистого бетону ефект наномодифікації набагато більший ніж для системи «цемент – вода». На рис.2 представлені типові залежності приросту міцності на стиск (у різному віці) від концентрації наноматеріалів.

Рушійна сила процесу міцелоутворення - позитивна ентропія процесу, яка обумовлена тим, що при розчиненні вуглеводневих радикалів ПАР у воді навколо них виникають структуровані ділянки льодоподібної («айсбергової») води, що сильно знижує малу справжню розчинність в воді вуглеводнів і ПАР, які утворюють міцели.

Пояснення означеному ефекту можливе на основі механізму міцелярного каталізу. Міцелярний каталіз - це прискорення хімічних реакцій у присутності міцел ПАР, яке обумовлено головним чином зміною концентрації реагуючих речовин під час переходу реагентів з розчину в міцели.

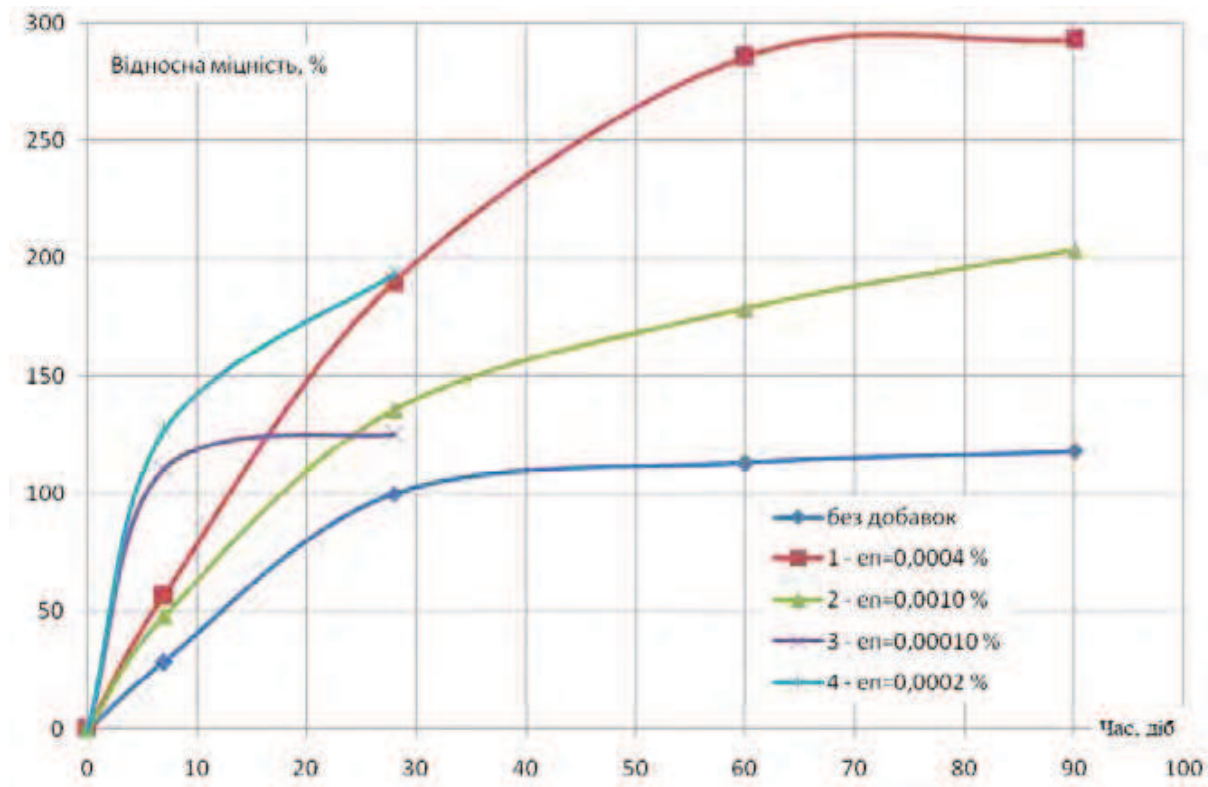


Рис. 2. Зміна міцності бетону, модифікованого наповненими міцелами (ep – наповнені міцели; 1,2 – система «цемент – вода – дрібний заповнювач – міцели»; 3,4 – система «цемент – вода – міцели»)

Висновки. Результати виконаних досліджень дозволяють зробити наступні висновки:

1. Вплив поверхнево-активних речовин на формування міцності бетону при стиску перевищує вплив твердих наномодифікаторів, зокрема вуглецевих нанотрубок, мікрокремнезему та інших.

2. В якості наномодифікаторів бетону найбільш ефективно застосування аліфатичних гідрофобних ПАР, які спроможні утворювати міцели.

3. При застосуванні аліфатичних гідрофобних ПАР, які спроможні утворювати міцели, як окремих модифікаторів бетону, їх витрати складають $10^{-4} \dots 10^{-6}$ мас.% від маси цементу. При цьому приріст міцності бетону в ранньому віці досягає 90%, а у віці 28 діб – 40%. Механізм дії модифікаторів такого типу і застосування полягає у структуруванні води за рахунок гідрофобної гідратації та «ефекту надмалих доз».

4. При застосуванні аліфатичних гідрофобних ПАР, які спроможні утворювати міцели, в якості наповнених міцел, їх витрати складають $10^{-4} - 10^{-6}$ мас.% від маси цементу (при наповненні полімерами). При цьому приріст міцності бетону у віці 28 діб досягає – 100...200%. Механізм дії модифікаторів такого типу і застосування полягає у відповідає механізму міцелярного каталізу та «ефекту надмалих доз».

5. Для підвищення міцності бетону у ранньому віці в якості наномодифікаторів доцільно використовувати аліфатичні гідрофобні ПАР,

для підвищення міцності у більш пізні терміни – наповнені міцели, отримані з аліфатичних гідрофобних ПАР.

1. Cheng, C. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications / Chong Cheng, Shuang Li, Arne Thomas, Nicholas A. Kotov, Rainer Haag // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117 (3). – Iss. 3. – P. 1826-1914.

2. Kang, J. Solution-Based Processing of Monodisperse Two-Dimensional Nanomaterials / Jooheon Kang, Vinod K. Sangwan, Joshua D. Wood, Mark C. Hersam // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – Vol. 50. – Iss. 4. – P. 943-951.

3. Петренко, Д. Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках [Электронный ресурс] / Д. Б. Петренко // *Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета»*. Химия. – 2012. – № 1. – Режим доступа: www.evestnik-mgou.ru.

Petrenko, D. B. Modifitsirovannyiy metod Boema dlya opredeleniya gidroksilnyih grupp v uglerodnyih nanotrubkah [Elektronnyiy resurs] / D. B. Petrenko // *Elektronnyiy zhurnal «Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta»*. Himiya. – 2012. – # 1. – Rezhim dostupu: www.evestnik-mgou.ru.

4. Деревянко В. Н. Влияние нанодобавок на гидратацию гипсовых вяжущих / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко, В. Ю. Мороз // *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. - 2018. - Вип. 178. - С. 88-97.

Derevyanko V. N. Vliyanie nanodobavok na gidratatsiyu gipsovyih vyazhuschih / V. N. Derevyanko, A. N. Grishko, V. Yu. Moroz // *Zbirnik naukovih prats UkraYinskogo derzhavnogo unIversitetu zallznichnogo transportu*. - 2018. - Vip. 178. - S. 88-97.

5. Пухаренко, Ю.В. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов // *Инженерно-строительный журнал*. – 2009. – 1, - С. 40-45.

Puharenko, Yu.V. Effektivnost aktivatsii vodyi zatvoreniya uglerodnyimi nanochastitsami / Yu.V. Puharenko, I.U. Aubakirova, V.D. Staroverov // *Inzhenerno-stroitelnyiy zhurnal*. – 2009. – 1, - S. 40-45.

6. Тевяшев, А.Д. О возможности управления свойствами цементобетон с помощью нано-модификаторов / А.Д. Тевяшев, Е.С. Шитиков // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2009. - 4/7 (40). – С. 35-40.

Tevyashev, A.D. O vozmozhnosti upravleniya svoystvami tsementobetonov s pomoschyu nano-modifikatorov / A.D. Tevyashev, E.S. Shitikov // *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*. – 2009. - 4/7 (40). – S. 35-40.

7. Гамалий Е.А. Структура и свойства цементного камня, с добавками микрокремнезема и поликарбонатного пластификатора / Е.А. Гамалий, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // *Вестник ЮУрГУ*. – 2009. – 16. – С. 29-35

.Gamaliy E.A. Struktura i svoystva tsementnogo kamnya, s dobavkami mikrokremlnezema i polllkarboksilatnogo plastiflkatora / E.A. Gamaliy, B.Ya. Trofimov, L.Ya. Kramar // *Vestnik YuUrGU*. – 2009. – 16. – S. 29-35

8. Толмачев И.А. Новые воднодисперсионные краски. / И.А.Толмачев, В.В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1979. – 200 с.

.Tolmachev I.A. Novyye vodnodispersionnyie kraski. / I.A.Tolmachev, V.V. Verholantsev. – L.: Himiya, 1979. – 200 s.

9. Шишкина А.А. Влияние мицеллообразующих ПАВ на свойства бетона / А.А. Шишкина // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – 60. – С. 359-364

Shishkina A.A. Vliyanie mitselloobrazuyuschih PAV na svoystva betona / A.A. Shishkina // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – 60. – С. 359-364

10. Бурлакова Е. Б. Эффект сверхмалых доз / Е. Б. Бурлакова // Вестник российской академии наук, - 1994, - 64, - С. 425 – 431.

Burlakova E. B. Effekt sverhmalyih doz / E. B. Burlakova // Vestnik rossiyskoy akademii nauk, - 1994, - 64, - S. 425 – 431.