

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/22247

Косухин М.М., канд. техн. наук, проф.,  
Хахалева Е.Н., канд. техн. наук, доц.,  
Богачева М.А., магистрант,  
Косухин А.М., аспирант,  
Чайкина Е.Е., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ГИДРОФИЛЬНЫХ ГРУПП ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ И СИНЕРГЕТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ\*

[mkosuhin@mail.ru](mailto:mkosuhin@mail.ru)

Обобщены и систематизированы результаты известных разработок в области модифицирования бетонных смесей и бетонов, изложены результаты исследований природы гидрофильных групп суперпластификаторов на их пластифицирующую активность, показывающие, что пластифицирующая активность зависит от их химического строения, адсорбция суперпластификаторов на частицах дисперсной фазы приводит к увеличению агрегативной устойчивости суспензии, которая становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Вследствие этого происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода. Показано, что гидроксильные группы за счет меньшей молекулярной массы и большей гидрофильности по сравнению с сульфогруппами увеличивают пластифицирующую активность. Приведены экспериментальные данные, показывающие, что при определенном соотношении суперпластификаторов с сульфо- и гидроксильными группами в полифункциональном модификаторе проявляется эффект синергизма, обусловленный аттракционным взаимодействием молекул на поверхности частиц дисперсной фазы. На основании проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных сформулированы положения о необходимых качествах суперпластификаторов.

**Ключевые слова:** модификаторы бетона, полифункциональные модификаторы, пластифицирующая активность, адсорбционно-активные группы, агрегативная устойчивость, реологические свойства, адсорбция, пептизация, мономолекулярный слой, электрокинетический потенциал, эффект синергизма.

**Введение.** Бетон и железобетон среди большого разнообразия строительных материалов занимал и продолжает занимать ведущую роль в строительной индустрии. С развитием в последние годы монолитного бетонирования технология бетона из заводских условий перешла на открытые строительные площадки, где она значительно усложняется из-за отсутствия стационарных условий протекания процессов структурообразования и набора прочности. На сегодняшний день практически весь применяемый бетон производится с использованием различных химических добавок. Наибольшее распространение из них получили суперпластификаторы (СП) и полифункциональные модификаторы (ПФМ) на их основе. Сегодня ПФМ занимают лидирующее положение на рынке добавок, так как их применение позволяет одновременно

управлять целым комплексом свойств бетонов в заданных условиях эксплуатации [1–4].

Управление физико-химическими процессами структурообразования бетона на наноразмерном уровне путем регулирования коллоидно-химических свойств цементных дисперсий и кристаллообразования при помощи ПФМ относится к перспективным нанотехнологиям в строительной индустрии.

Правильный выбор СП и ПФМ в производстве бетона и железобетона для конкретных условий его производства и эксплуатации основывается на глубоком понимании механизма их действия. Кроме того, при совместном использовании различных по природе и свойствам индивидуальных СП в составе ПФМ может проявляться как эффект синергизма, так и эффект антагонизма.

Многочисленные исследования механизма действия СП, проводимые разными исследователями и научными школами на протяжении многих десятилетий не дают общей единой теории этого процесса. В этой связи, для более полного изучения механизма пластифицирующего действия, авторами были проведены исследования коллоидно-химических свойств минеральных суспензий, пластифицированных СП с разными по природе адсорбционно-активными группами [5–9].

Была выдвинута рабочая гипотеза о том, что при совместном использовании разных по природе СП может проявляться эффект синергизма. Теоретическими предпосылками исследований СП и композиций на их основе в качестве эффективных СП в технологии бетона явились основные положения теории синергизма композиций поверхностно-активных веществ, согласно которой вещества ПАВ, а следовательно, и свойства бетонных смесей и бетонов можно регулировать не только путем изменения химического строения, но и путем качественного и количественного сочетаний активных добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы [10]. Целью данной работы является освещение результатов экспериментальных исследований влияния природы гидрофильных групп СП на их пластифицирующую активность, разработка ПФМ повышенной активности, исследование влияния добавок на физико-механические характеристики бетонных смесей и бетонов.

**Методика.** В работе были проведены исследования коллоидно-химических свойств пластифицированных различными по природе СП минеральных суспензий, наиболее широко применяемых в строительной индустрии.

В связи с тем, что пластифицирующая активность, а следовательно, и механизм действия СП определяются природой, составом и строением, при проведении испытаний использовали СП с разными по природе адсорбционно-активными группами: разжижитель С-3, ЛСТ, содержащие в своем составе в качестве гидрофильных сульфогруппы –  $SO_3^-$ , СП СБ-3, содержащий в своем составе гидроксильные группы и их смеси.

Для исключения фактора нестабильности дисперсной фазы и дисперсионной среды при взаимодействии цемента с водой для изучения влияния СП на коллоидно-химические свойства в качестве модельной использовали меловую суспензию.  $CaCO_3$  обладает низкой растворимостью ( $PP\ 1 \cdot 10^{-8}$ ) и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов цемента. Изучение механизма действия СП про-

водили по результатам выполнения стандартных исследований коллоидно-химических свойств СП и модифицированных минеральных суспензий.

Исследования реологических параметров суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Концентрацию СП (См) рассчитывали в мас. % по сухому веществу от количества дисперсной фазы. В ходе исследований определяли зависимость между значениями сдвигающего напряжения и скоростью сдвига. По полученным результатам строили реологические кривые, по которым определяли предельное напряжение сдвига  $\tau_0$  и пластическую вязкость  $\eta_{пл}$ .

Агрегативную устойчивость меловых суспензий оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, с помощью седиментационного анализа.

Для нахождения электрокинетических свойств поверхности использовали метод потенциала течения с учетом поверхностной проводимости, позволяющей определять  $\xi$ -потенциал в концентрированных суспензиях.

Для установления состава и строения олигомерных молекул применяли газожидкостную и жидкостную хроматографию, ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерно-магнитного резонанса, кондукто- и потенциометрию. Молекулярный вес синтезированных олигомеров определяли методом криоскопии.

**Основная часть.** Изучение влияния природы гидрофильных групп СП на их пластифицирующую активность показало, что наилучшими пластифицирующими свойствами обладает СП с гидроксильными группами. Показано также, что в ПФМ, содержащем пластифицирующие компоненты с разными по природе гидрофильными группами, вследствие аттракционного взаимодействия может проявляться эффект синергизма, выражающийся в увеличении пластифицирующей активности по сравнению с индивидуальными компонентами и улучшении свойств бетона.

Изучение влияния СП на поверхностное натяжение на границе раствор-воздух показало, что СП С-3 не обладает поверхностной активностью, практически не влияя на поверхностное натяжение. СП СБ-3 является слабым воздухововлекателем, незначительно снижая поверхностное натяжение с 72 до 60 мДж/м<sup>2</sup>. Сильное воздухововлекающее действие оказывает добавка ЛСТ, так как она снижает поверхностное натяжение до 45 мДж/м<sup>2</sup>. ПФМ, включающий СП С-3 и СП СБ-3 при их оптимальном соотношении занимает промежуточное положение.

Уменьшение поверхностного натяжения на границе раствор-воздух улучшает смачивание твердых поверхностей жидкостью а, следовательно, растворение дисперсной фазы дисперсионной средой (цементных частиц водой).

На агрегативную устойчивость, реологию и другие свойства дисперсных систем существенное влияние оказывает величина поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор, которая определяет эффективную константу Гаммакера, характеризующую силы межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы. Поверхностное натяжение на границе твердое тело-раствор при модифицировании по-

верхности мела СП оценивали косвенно по известному уравнению Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\tau-\Gamma} - \sigma_{\tau-ж}}{\sigma_{ж-\Gamma}} \quad (1)$$

Были измерены  $\sigma_{ж-\Gamma}$  и краевые углы смачивания  $\theta$  на поверхности  $\text{CaCO}_3$  в области равновесных концентраций, соответствующих заполнению мономолекулярного слоя (табл. 1). В связи с тем, что в ходе проведения опытов поверхностное натяжение на границе твердое тело - газ оставалось постоянным,  $\sigma_{\tau-ж}$  определяли по изменению величины адгезионного натяжения ( $\sigma_{\tau-\Gamma} - \sigma_{\tau-ж}$ ), которую определяли из уравнения Юнга.

Таблица 1

### Влияние концентрации СП СБ-3 на краевой угол смачивания мела и поверхностное натяжение

C, %	$\theta$ , °	$\cos \theta$	$\sigma_{\tau-ж}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\tau-\Gamma} - \sigma_{\tau-ж}$ , мДж/м <sup>2</sup>
0	46,1	0,693	72,0	49,9
0,01	38,4	0,784	71,7	56,2
0,02	34,8	0,821	71,5	58,7
0,03	34,2	0,827	71,4	59,0
0,05	34,4	0,825	70,9	58,5

Результаты эксперимента показали, что при увеличении концентрации СП СБ-3 поверхностное натяжение на границе твердое тело-раствор уменьшается, так как увеличение ( $\sigma_{\tau-\Gamma} - \sigma_{\tau-ж}$ ) при постоянном значении  $\sigma_{\tau-\Gamma}$  может быть обусловлено только уменьшением  $\sigma_{\tau-ж}$ . Это свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности мела при образовании адсорбционного слоя СП и снижения сил межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы. Аналогичный характер изменения  $\sigma_{\tau-ж}$  наблюдается и для других СП.

Изучение адсорбции СП на меле показало, что изотермы адсорбции имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора,

при дальнейшем увеличении концентрации кривые выходят на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения. Максимальная адсорбция достигается при близких значениях равновесных концентраций для исследуемых СП: для СП СБ-3 0,05%, 0,052% для СП С-3 и 0,05% для СБ-3+ С-3. Это свидетельствует о том, что изменение природы гидрофильных групп в СП незначительно влияет на его адсорбционную активность, и, по-видимому, определяется дисперсионными силами взаимодействия между системой связанных ароматических колец молекул СП и поверхностью мела.

В то же время значения  $\Gamma_{\max}$  значительно изменяются в зависимости от вида СП и составляют  $2,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $5,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup> для СБ-3, С-3, СБ-3+ С-3, соответственно (табл. 2).

Таблица 2

### Адсорбционные параметры мономолекулярного слоя

$$m_{\text{мела}} = 60 \text{ г}, m_{\text{H}_2\text{O}} = 33 \text{ г}$$

Параметр	Тип добавки		
	СБ-3	С-3	СБ-3+С-3
$C_p$ , %	0,05	0,052	0,05
$\Gamma_{\max}$ , г/м <sup>2</sup>	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$C_m$ , % от массы мела	0,082	0,14	0,085

Уменьшение  $\Gamma_{\max}$  СБ-3 по сравнению с С-3 обусловлено, как уже отмечалось ранее, мень-

шей молекулярной массой гидроксильных групп по сравнению с сульфогруппой. В то же время

экспериментальное значение  $\Gamma_{\max}$  для ПФМ меньше величины  $3,61 \cdot 10^4$  г/м<sup>2</sup>, полученной расчетом по принципу аддитивности. Это свидетельствует о том, что при адсорбции молекул с разными по природе гидрофильными группами необходимо учитывать взаимодействие «адсорбат-адсорбат» или так называемое аттракционное взаимодействие. На это указывается и при исследовании адсорбции ионогенных красителей на гидрофильных поверхностях [11]. Аттракционное взаимодействие оценивали по уравнению

$$B \cdot C = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot e^{-2A\theta}, \quad (2)$$

где  $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$ ;  $\Gamma$ ,  $\Gamma_{\max}$  – равновесная и максимальная адсорбция на меле, г/м<sup>2</sup>;  $B$  – константа адсорбционного равновесия;  $C$  – равновесная концентрация, кг/м<sup>3</sup>;  $A$  – аттракционная постоянная.

При адсорбции ПФМ константа  $A$  смещается в отрицательную область, что свидетельствует об увеличении взаимодействия адсорбат-адсорбат и приводит к уменьшению  $\Gamma_{\max}$ . Для индивидуальных СП значение  $A$  в пределах ошибки экспериментальных данных незначительно отличается от нуля, в то время как для ПФМ СБ-3+С-3 величина  $A$  уменьшается до -50. Возрастание аттракционного взаимодействия в этом случае может быть связано как с усилением электростатического взаимодействия, так и с пространственными затруднениями при совместной адсорбции СБ-3 и С-3. Эффект синергизма проявляется при массовых соотношениях СБ-3 и С-3, равных 3:7 и 7:3. С учетом средних молекулярных масс СБ-3 и С-3 (800 и 2000, соответственно) мольные соотношения СП равны 1,07:1 и 5,8:1. Первый случай отвечает эквивалентному соотношению СП, что объясняет наличие максимума при данном соотношении. Во втором случае максимум проявляется, когда одна молекула С-3 окружена шестью молекулами СБ-3. Аналогичный эффект влияния центральной массивной молекулы на посадочные площадки соседних низкомолекулярных молекул для границы жидкость-газ был описан Адамом [12].

При расчете дозировки СП, необходимой для образования мономолекулярного слоя, нужно учитывать  $\Gamma_{\max}$  и соответствующую ей равновесную концентрацию (табл. 2).

Расчет производили по формуле

$$C_{\text{м}} = \frac{(\Gamma_{\max} \cdot m \cdot S_{\text{уд}} \cdot C_p \cdot V_p) \cdot 100\%}{m}, \quad (3)$$

где  $C_{\text{м}}$  – процент от массы мела – дозировка СП, необходимая для образования монослоя;  $C_p$ ,

г/л – равновесная концентрация СП при образовании монослоя;  $\Gamma_{\max}$ , г/м<sup>2</sup> – максимальная адсорбция СП;  $m$ , г – масса мела;  $S_{\text{уд}}$ , м<sup>2</sup> – удельная поверхность мела;  $V_p$ , л – объем раствора.

Полученные значения  $C_{\text{м}}$  приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что наименьшее значение, равное 0,082%, имеет СП СБ-3, наибольшее значение, равное 0,14, имеет СП С-3. Для ПФМ  $C_{\text{м}}$  равно 0,085%, что на 16% меньше рассчитанного по принципу аддитивности значения, равного 0,099%.

Равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта  $U_k$  и энергией теплового движения частиц. Адсорбция СП на поверхности частиц изменяет  $U_k$  и смещает равновесие коагуляция  $\leftrightarrow$  пептизация в ту или другую сторону.

Изучение дифференциальных кривых распределения по радиусам частиц мела при различных дозировках СП, показало, что увеличение дозировки СП приводит к более узкому распределению частиц по радиусам и сдвигу максимума распределения в сторону - меньших значений радиуса. Исследования показали, что при увеличении дозировки наиболее вероятный радиус уменьшается на порядок, достигая минимального значения равного 1...1,5 мкм. Последнее значение совпадает с размером первичных частиц мела по данным электронной микроскопии и подтверждает, что пептизация агрегатов протекает до первичных частиц.

Для расчета числа первичных частиц, участвующих в образовании агрегата, воспользуемся следующими расчетами.

Объем агрегата равен:  $V = 4/3 = 3,14 \cdot 13^3 = 9,2 \cdot 10^3$  мкм<sup>3</sup>

Объем дисперсной фазы в агрегате равен (с учетом случайной упаковки):

$$V_{\text{д.ф.}} = 0,56 \cdot 9,2 \cdot 10^3 = 5,152 \cdot 10^3 \text{ мкм}^3$$

Объем первичной частицы равен:  $V = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 1^3 = 4,19$  мкм<sup>3</sup>

Число первичных частиц в агрегате равно:

$$n = \frac{5,125 \cdot 10^3}{4,19} = 1230 \text{ част./агрегат}$$

При пептизации агрегатов иммобилизованная вода высвобождается, что приводит к увеличению количества центрифугата, отделяющегося от суспензии после центрифугирования и, которое достигает максимума при достижении минимального размера частиц. Полученные результаты показывают, что адсорбция СП на поверхности мела увеличивает агрегативную устойчивость меловых частиц, при определенных дозировках система становится полностью стабилизированной и агрегаты пептизируют до первичных частиц.

Предельное напряжение сдвига и пластическая вязкость, определенные из реологических кривых, полученных при различных дозировках СП, показали, что при увеличении дозировки СП предельное напряжение сдвига сначала резко уменьшается, затем темп снижения  $\tau_0$  несколько уменьшается и при достижении определенной дозировки  $\tau_0$  становится практически равным нулю. Пластическая вязкость также вначале резко снижается, но затем достигает определенного минимального значения, причем выход на минимум происходит при тех же дозировках, при которых  $\tau_0$  становится равным нулю.

Эффективность СП по степени их влияния на предельное напряжение сдвига увеличивается при переходе от СП С-3 к СП СБ-3, для ПФМ наблюдается усиление действия по сравнению с индивидуальными компонентами.

Величина предельного напряжения сдвига концентрированной суспензии обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта друг с другом: прочностью  $P$  индивидуальных контактов между частицами и их числом  $\alpha$  на единицу поверхности. В этом приближении  $\tau_0 = P \cdot \alpha$ , где величина  $\alpha$  определяется размером частиц и плотностью упаковки и при введении СП изменяется только в определенных пределах за счет протекания процессов пептизации или коагуляции. Отсюда следует, что уменьшение предельного напряжения сдвига практически до нуля при оптимальных дозировках СП обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения [9]. В первом приближении величину  $\alpha$  в соответствии с [13] можно оценить, ис-

$$U_k = 300 \cdot 0,75 \cdot 10^{-9} \cdot (2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6})^2 = 2,02 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \approx 505 \text{ кТ},$$

что значительно превышает энергию теплового движения и обуславливает структурированный характер суспензии. Адсорбция СП на частицах мела приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до энергии теплового движения и уменьшению предельного напряжения сдвига практически до нуля.

Уменьшение пластической вязкости связано в первую очередь с высвобождением иммобилизованной воды и увеличением, в связи с этим, относительного содержания дисперсионной среды. Увеличение толщины водных прослоек между частицами приводит к уменьшению трения между движущимися слоями и падению пластической вязкости.

Исследования влияния дозировок СП на электрокинетический потенциал частиц мела показали, что поверхность не модифицированного мела имеет незначительный избыточный

ходя из наивероятнейшего радиуса частиц, полученного методом седиментационного анализа.

$$\alpha = \frac{1}{(2r)^2}, \quad (4)$$

где  $r$  – радиус частиц, м.

Для частиц с размером  $\alpha = 2 \cdot r = 2$  мкм число контактов на единицу поверхности будет равно

$$\alpha = \frac{1}{(3 \cdot 10^{-6})^2} = 1,11 \cdot 10^{11} \text{ конт/м}^2$$

Прочность коагуляционного контакта определяется силами межмолекулярного взаимодействия, при этом энергию сцепления можно найти по формуле

$$U_k = P \cdot h \quad (5)$$

где  $U_k$  – энергия сцепления в контакте, Дж;  $h$  – расстояние между частицами, м;  $P$  – прочность индивидуального контакта, Н.

Расстояние между частицами, находящимися в коагуляционном контакте (т.е. через прослойку дисперсионной среды) по литературным данным [14] составляет 0,5-1 нм.

Исходя из вышеизложенного, по значениям предельного напряжения сдвига можно оценить энергию коагуляционного контакта

$$U_k = P \cdot h = \frac{\tau_0 \cdot h}{1/(2r)^2} = \tau_0 \cdot h \cdot (2r)^2, \quad (6)$$

Подстановка конкретных значений для меловой суспензии без добавок ( $\tau_0 = 300$  Па,  $h = 0,75$  нм,  $r = 1,5$  мкм) дает следующее значение  $U_k$ :

отрицательный заряд, о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение потенциала. Увеличение дозировки СП приводит к изменению электрокинетического потенциала с -4 мВ до -35 ÷ -40 мВ, причем для С-3 значения  $\xi$ -потенциала несколько меньше, чем для СБ-3 и ПФМ. Ход кривых зависимостей  $\xi$ -потенциала от дозировки добавок аналогичен ходу изотерм адсорбции добавок, а выход  $\xi$ -потенциала на минимальное значение соответствует завершению мономолекулярного слоя.

Исходя из результатов экспериментальных исследований, можно привести следующие рассуждения о механизме действия СП.

Агрегативная устойчивость и реология дисперсных систем с частицами твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой определяются их природой, дисперсностью и концентрацией частиц. Каждая частица представ-

ляет собой микрообъем конденсированной фазы, размеры которого велики по сравнению с молекулярными, поэтому силы притяжения между частицами определяются в основном дисперсионными взаимодействиями. Силы отталкивания могут иметь различную природу, прочность коагуляционной структуры определяется глубиной вторичного минимума на потенциальной кривой, т.е. соотношением между силами притяжения и отталкивания.

Рассмотрим роль различных факторов стабилизации дисперсных систем на примере мело-

вой суспензии. Расчет сил дисперсионного притяжения проводили по известной формуле [15]

$$U_m = -\frac{A^*}{12 \cdot \pi \cdot h^2}, \quad (7)$$

где  $U_m$  – энергия молекулярного притяжения;  $A^*$  – константа Гамакера;  $h$  – расстояние между частицами, Константу Гамакера по аналогии с данными для минеральных окислов [12, 15] принимали равной  $5 \cdot 10^{-20}$  Дж. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энергия взаимодействия между частицами мела

Вид энергии	Энергия взаимодействия для расстояния между частицами, нм					
	1	2	5	10	20	30
$U_m \cdot 10^6$ Дж/м <sup>2</sup>	-1330	-332	-53,1	-13,3	-3,32	-1,47
$U_c \cdot 10^6$ Дж/м <sup>2</sup>	531	322	71,9	5,9	0,0388	0,000268
$U_s \cdot 10^6$ Дж/м <sup>2</sup>	10700	7700	2830	535	19,1	0,681
$(U_m + U_c + U_s) \cdot 10^6$ Дж/м <sup>2</sup>	9420	7370	2780	522	15,8	-0,793

Энтропийный фактор стабилизации заключается в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения. Значение поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор, при котором обеспечивается устойчивость дисперсной системы, определяется соотношением Ребиндера-Шукина

$$\sigma_{т-ж} \leq \frac{k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot r^2}, \quad (8)$$

Подстановка в это уравнение  $T = 298$  °К и  $r = 1$  мкм дает значение  $\sigma_{т-ж}$ , равное  $3,6 \cdot 10^{-11}$  Дж/м<sup>2</sup>. Сопоставляя это значение с уравнением Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}, \quad (9)$$

получаем, что в этом случае должно наблюдаться полное смачивание поверхности мела, так как  $\sigma_{т-ж}$  в связи с его малым значением можно пренебречь, а  $\sigma_{т-г}$  для исследованных систем больше  $\sigma_{т-ж}$ . В то же время, эксперименты показали, что при введении добавок краевой угол уменьшается (табл. 1), но полного смачивания не наблюдается. Это свидетельствует о том, что энергия теплового движения частиц значительно меньше энергии взаимодействия между ними и не влияет на подвижность суспензии.

Структурно-механический фактор устойчивости суспензий возникает при адсорбции молекул ПАВ, которые являются поверхностно-активными для данной границы раздела фаз и способны к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе. Толщина гелеобразного слоя должна составлять 5–10 нанометров [16], чтобы препятствовать сближению частиц на расстояния, где молекулярные силы притяжения велики. Анализ изотерм адсорбции добавок на границе твердое тело-раствор свидетельствует об образовании только мономолекулярного слоя на поверхности дисперсной фазы. Толщина адсорбционного слоя при этом не превышает 1 нм, что явно недостаточно для создания стерического отталкивания между частицами.

Гидродинамический фактор устойчивости заключается в снижении скорости движения и частоты соударений частиц при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды. При введении добавок вязкость и плотность раствора изменяется незначительно, в связи с чем влияние гидродинамического фактора отсутствует.

Электрокинетический фактор устойчивости основан на электростатическом отталкивании диффузных ионных слоев частиц. Расчет для сил электростатического отталкивания в соответствии с теорией ДЛФО проводили по уравнению [15]

$$U_e = 2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \xi_s^2 \cdot e^{-\chi h}, \quad (10)$$

где  $U_e$  – энергия электростатического отталкивания;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная;  $\varepsilon = 81$  – относительная диэлектрическая постоянная воды;  $\xi_s$  – потенциал диффузного слоя, принимаемый равным  $\xi$ -потенциалу;  $\chi$  – обратная толщина диффузного слоя;  $h$  – расстояние между частицами.

Величину  $\chi$  рассчитывали по уравнению

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 k T}}, \quad (11)$$

где  $F = 9,65 \cdot 10^4$  Кл/г-экв - число Фарадея;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $I$  – ионная сила раствора.

Значение электрокинетического потенциала для меловой суспензии с добавками принимали равным – 35 мВ. Результаты расчета  $U_e$  для различных расстояний между частицами представлены в табл. 3. Как видно из сопоставления значений  $U_m$  и  $U_e$ , во всем диапазоне расстояний между частицами энергия молекулярного притяжения больше энергии электростатического отталкивания.

Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости состоит в уменьшении поверхностного натяжения на границе твердое тело - раствор в результате адсорбции молекул стабилизатора и возникновения развитых гидратных слоев. При сближении частиц гидратные слои перекрываются, возрастает осмотическое давление, а с ним и давление отталкивания, предотвращающее коагуляцию. Образование достаточно развитых гидратных оболочек мало вероятно для дисперсных систем с лиофобной дисперсной фазой вследствие слабого энергетического взаимодействия среды с дисперсной фазой. При адсорбции добавок, имеющих большое число ионных гидрофильных групп, увеличивается межфазное взаимодействие, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения и образованию гидратного слоя. Важную роль структурных сил, обусловленных существованием граничного слоя воды на гидрофильных поверхностях, подтверждают работы многих авторов [12]. В соответствии с этими работами энергию структурного взаимодействия рассчитывали по формуле

$$U_s = k \cdot l \cdot e^{-h/l}, \quad (12)$$

где  $U_s$  – энергия структурного взаимодействия;  $k$  – константа структурных сил, характеризующая гидрофильность поверхности;  $l$  – характеристическая длина структурных сил.

Для гидрофильных поверхностей, к которым относится мел, по данным [17]  $k$  изменяется в пределах  $10^6 \div 10^7$  Дж/м,  $l$  – в пределах  $1 \div 10$  нм. Для расчета использовали средние значения  $k$  и  $l$ , результаты расчета представлены в табл. 3. Сравнение значений  $U_m$  и  $U_s$  показывает, что при расстояниях между частицами около 20 нм наблюдается вторичный минимум, вследствие чего коагуляция частиц термодинамически более выгодна, чем пептизация.

Анализ данных табл. 3 показывает, что действие сил молекулярного притяжения преодолевается только совместным действием сил электростатического и адсорбционно-сольватного факторов, так как сумма  $U_e$  и  $U_s$  больше  $U_m$  для всех расстояний между частицами. Теоретический расчет подтверждается следующими экспериментальными фактами. При отмывке меловой суспензии, стабилизированной СП СБ-3, дистиллированной водой рН уменьшается до значений 7–7,5, что меньше значений рК для фенольных гидроксигрупп [17]. При этом равновесие диссоциации смещается в сторону образования не диссоциированных молекул. Молекулы СБ-3 становятся электрически нейтральными и электростатический фактор стабилизации резко уменьшается. В тоже время наблюдается потеря агрегативной устойчивости и переход к бингамовскому характеру течения меловой суспензии. Увеличение рН суспензии до значений, превышающих рК гидроксигрупп, опять приводит к диссоциации молекул, возрастанию электростатического фактора устойчивости и, вследствие этого, к полной агрегативной устойчивости и ньютоновскому характеру течения суспензии. Этот переход из одного состояния системы в другое можно осуществлять многократно.

С другой стороны, исследование реологии меловой стабилизированной суспензии при различных температурах показало, что при повышении температуры пластическая вязкость монотонно уменьшается, в то время как в области температур 60–65 °С наблюдается значительное увеличение предельного напряжения сдвига. Потеря устойчивости водных дисперсий в этой области температур связывается авторами [18] с разрушением граничных гидратных слоев воды за счет увеличения интенсивности теплового движения молекул воды и резким снижением роли адсорбционно-сольватного фактора устойчивости.

Таким образом, механизм пластифицирующего действия исследованных СП заключается, по нашему мнению, в следующем. Молекулы СП адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой. Адсорбция СП

на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец СП и поверхностью частиц. При этом, поскольку СП являются анионоактивными веществами, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах СП. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения. При этом наблюдается переход к полной агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц, изменению реологического характера течения суспензии с бингамовского (предел текучести больше нуля) на ньютоновский (предел текучести равен нулю). Эффективность СП во многом определяется природой гидрофильных групп, при этом наиболее эффективными являются гидроксильные группы. Как показали наши исследования, при адсорбции СП нельзя пренебрегать взаимодействием «адсорбат-адсорбат» на поверхности дисперсной фазы. Учет этого явления и правильный подбор индивидуальных компонентов позволяет получать ПФМ, обладающие ярко выраженным эффектом синергизма.

На основании проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных можно сформулировать следующие положения о необходимых качествах СП:

1. Адсорбция СП осуществляется за счет дисперсионных сил притяжения. Для локализации молекул СП на поверхности частицы необходимо, чтобы молекула СП содержала систему связанных ароматических колец или сопряженных двойных связей.

2. Адсорбированные молекулы СП должны гидрофилизировать поверхность дисперсной фазы, для чего должны содержать по всей длине гидрофильные группы.

3. Пластифицирующая активность СП определяется поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор и посадочной площадкой молекулы СП.

4. Молекулы СП должны создавать на поверхности частиц одноименный заряд, при этом электрокинетический потенциал модифицированных частиц должен быть не менее 30 мВ.

**Заключение.** Данная статья является попыткой обобщения и систематизации известных разработок в области модифицирования бетонных смесей и бетонов. Изложены результаты

исследований природы гидрофильных групп СП на их пластифицирующую активность. Теоретическими предпосылками исследований СП в технологии бетона являются основные положения теории синергизма композиций поверхностно-активных веществ, согласно которой вещества ПАВ, а следовательно, и свойства бетонных смесей и бетонов можно регулировать не только путем изменения химического строения, но и путем качественного и количественного сочетаний активных добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы. Приведены экспериментальные данные, позволяющие сформулировать следующие положения:

- исследование влияния природы гидрофильных групп СП на его пластифицирующие свойства показало, что по сравнению с сульфогруппами гидроксильные группы за счет меньшей молекулярной массы и большей гидрофильности увеличивают пластифицирующую активность СП;

- ПФМ и СП СБ-3 в отличие от СП С-3, обладают некоторой поверхностной активностью на границе раствор-воздух, вследствие чего за счет увеличения воздухоовлечения на 0,5÷1,5% дополнительно увеличивают морозостойкость бетона как для литых, так и для равноподвижных составов, не оказывая при этом отрицательного воздействия на прочность бетона;

- показано, что при определенном соотношении СП с сульфо- и гидроксильными группами в ПФМ проявляется эффект синергизма, обусловленный аттракционным взаимодействием молекул на поверхности частиц. Разработаны ПФМ СБ-3+С-3 («Ренапласт») и СБ-3-+ЛСТ, обладающие повышенной пластифицирующей активностью;

- показано, что увеличение агрегативной устойчивости минеральных суспензий и их переход в жидкообразное состояние при оптимальных дозировках СП обусловлено совместным действием электростатического и адсорбционно-сольватного факторов;

**Выводы.** 1. Исследования показали, что СП обладают поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор, снижая поверхностное натяжение  $\sigma_{т-ж}$ . В то же время поверхностное натяжение на границе раствор-воздух может оставаться постоянным или несколько уменьшаться в зависимости от химического строения СП.

2. Адсорбция СП на дисперсной фазе суспензии обусловлена дисперсионными силами и, независимо от природы гидрофильных групп, носит мономолекулярный характер. Емкость монослоя и соответствующая ей равновесная концентрация СП зависят от природы гидро-

фильных групп и имеют наименьшие значения для гидроксильных групп.

3. При совместной адсорбции СП с разными гидрофильными группами вследствие взаимодействия «адсорбат-адсорбат» на поверхности частиц при определенных соотношениях индивидуальных компонентов проявляется эффект синергизма.

4. Адсорбция СП на частицах дисперсной фазы приводит к увеличению агрегативной устойчивости суспензии, которая становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Вследствие этого происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода.

5. При оптимальных дозировках СП предельное напряжение сдвига суспензии становится равным практически нулю, что обусловлено уменьшением энергии индивидуального контакта до энергии теплового движения. Пластическая вязкость суспензии уменьшается до некоторого значения, что связано с выделением иммобилизованной воды.

6. Показано, что увеличение агрегативной устойчивости и переход суспензии из структурированного в жидкообразное состояние при оптимальных дозировках СП обусловлено совместным действием электростатического и адсорбционно-сольватного факторов.

*\*Статья подготовлена в рамках базовой части государственного задания №1478 Минобрнауки России в сфере научной деятельности «Пептизация и регулирование реологических свойств концентрированных минеральных суспензий с модификаторами дисперсных частиц».*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Косухин М.М., Косухин А.М., Бабин А.А., Шаповалов Н.А. Модифицированные минеральные композиции для укрепления оснований автомобильных дорог // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2009. №4. С. 25–27.
2. Baalbaki M. and Aitcin P.C. Superplasticizer // Cement Air-Entraining Agent Compatibility ACI Special Publication. 1994. 148 (September). S. 47–62.
3. Shapovalov N.A., Lomachenko V.A. and Latypova M.M. Plasticizing additives synthesized from by-products (bottoms) in the production of resorcinol // Наука – производству. 2001. 3: 20.
4. Косухин, М.М., Косухин А.М., Шаповалов Н.А. Композиционное вяжущее для высокоморозостойких дорожных бетонов //

Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №1. С. 51–53.

5. Pivinskii, Yu.E., Ermak Yu.N., Cherevatova A.V., Shapovalov N.A. The effect of thinning agents on rheological and technological properties of the bauxite hebs system // Refractories and Industrial Ceramics. 2003. 44 (3). P. 169–174.

6. Shapovalov, N.A., A.A. Slyusar' and O.A. Slyusar', 2006. The effect of oligomeric electrolytes on the aggregative stability and rheological properties of aqueous mineral suspensions. Colloid Journal, 68 (3): 350–356.

7. Shapovalov, N.A., Slyusar A.A., Poluektova V.A., Slyusar O.A. Dilution of ceramic slip using complex additives // Glass and Ceramics, 2005. 62. (7-8). P. 253–254.

8. Samir Bouharoun, Yannick Vanhove, Chafika Djelal, Pascale De Caro, Isabelle Dubois, Interactions between Superplasticizer and Release Agents at the Concrete. Formwork Interface. Materials Sciences and Applications. 2012. 3. P. 384–389.

9. Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. №3. С. 25–27.

10. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами. Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. 194 с.

11. Заславский И.И. Основы теории крашения и ионогенными красителями. М.: «Легпромбытгиздат», 1989. 144 с.

12. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л. 1947. 552 с.

13. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 348 с.

14. Daimon M., Roi D. Reological properties cement mixes. II. zeto-potential 'and preliminary viscosity studies // Cement and Conerete Res. 1979. 1. P. 103-109.

15. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 216 с.

16. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986. 487 с.

17. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: «Химия», 1971. 192 с.

18. О седиментационной устойчивости дисперсий графита в водных растворах капролактама / А.С. Гродский, Ю.Г. Фролов, В.М. Ревезенский, Л.В. Алексеева и др. // Коллоидн. журнал. 1983. Т. 45 (3). С. 549–552.

**Kosukhin M.M., Nahaleva E.N., Bogacheva M.A., Kosukhin A.M., Chaikina E.E.**  
**THE RESEARCH OF INFLUENCE OF HYDROPHILIC GROUPS OF POLYFUNCTIONAL MODIFIERS' COMPONENTS ON THEIR PLASTICIZING ACTIVITY AND SYNERGETIC EFFICIENCY**

*The findings of the known research in the sphere of concretes and concrete mixes modification have been summarized and systematized; there have been also presented the findings of researching the influence of hydrophilic groups of superplasticizers on their plasticizing activity, which demonstrate that a superplasticizer's plasticizing activity depends on their chemical structure, the superplasticizer's adsorption on the disperse phase particles results in the increase of a suspension's aggregative stability, which becomes marginal after the adsorption monomolecular layer formation. Due to this the aggregates are peptized to primary particles and the immobilized water is segregated. It has been shown that due to smaller molecular weight and higher hydrophilicity in comparison with sulfogroups the hydroxyl groups increase the plasticizing activity of superplasticizers. There have been presented the experimental data, which confirm that at a certain ratio of superplasticizer with sulfogroups and hydroxyl groups in a polyfunctional modifier (PFM) the synergism effect takes place, which is conditioned by the attraction interaction of molecules on the disperse phase particles' surface. On the basis of the carried-out experimental research and the literature data analysis the statements about the required superplasticizers' properties have been formulated.*

**Key words:** concrete modifiers, polyfunctional modifiers, plasticizing activity, adsorption-active groups, aggregative stability, rheological properties, adsorption, peptization, monomolecular layer, electrokinetic potential, synergism effect.

**Косухин Михаил Михайлович**, кандидат технических наук, профессор кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mkosuhin@mail.ru

**Хахалева Елена Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: hahaleva@intbel.ru

**Богачева Марина Александровна**, магистрант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: ermolau@yandex.ru

**Косухин Андрей Михайлович**, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: andrey.shik@mail.ru

**Чайкина Екатерина Евгеньевна**, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: e\_chaikina@inbox.ru