

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

^{1,2}Кожухова М.И., канд. техн. наук, инженер-исследователь,

³Кнотько А.В., д-р хим. наук, доц.,

²Соболев К.Г., канд. техн. наук, проф.,

¹Кожухова Н.И., канд. техн. наук, ст. научн. сотр.

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

²Университет Висконси-Милуоки, США

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ГИДРОФОБИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ БЕТОНА*

kozuhovamarina@yandex.ru

В работе представлены микроструктурные исследования особенностей формирования иерархической структуры на гетерогенной поверхности бетона, позволяющей обеспечить супергидрофобные характеристики поверхностного слоя материала.

Установлено, что совместная работа гидрофобного слоя эмульсии и развитой многоуровневой шероховатой структуры позволяет обеспечить высокие показатели гидрофобности на поверхности бетона, обеспечивающие высокие водо- и льдоотталкивающие свойства.

Ключевые слова. Эмульсия, шероховатость, иерархическая структура, супергидрофобная поверхность.

Введение. Современные подходы к выбору строительных материалов призваны обеспечить создание системы зданий и сооружений, формирующих пространственную среду, качественную и безопасную для жизни и деятельности людей. В основу создания новых высокоэффективных композитов положен «принцип копирования» процессов, происходящих в живой природе с целью получения новых композитов и оптимизации системы «человек – материал – среда обитания» [1–4]. Одним из основных инструментов создания прогрессивных материалов будущего, позволяющих направленно изменять свойства строительных материалов для придания им функциональных и принципиально новых свойств, является их модифицирование [5, 6].

В аспекте технологической минералогии и геоматериаловедения решение этой задачи соответствует созданию функциональных текстур поверхностей материалов. Методическим инструментом структурно-топологического дизайна поверхности материалов могут служить имитационные технологии на основе объектов живой (бионика) и неживой (геоника) природы [7].

Обоснование работы сопряжено с таким направлением в науке как «бионика». Бионика (биомиметика) – научное направление, которое в переводе с английского языка означает «подражание миру природы».

Биомиметические подходы данного исследования основаны на воспроизведении наиболее

изученного «эффекта Лотоса», супергидрофобные свойства которого зависят от упорядоченного расположения конусообразных формирований, создающих определенный рельеф поверхности листа Лотоса.

Подобные подходы послужили основой для создания бетонов дорожно-строительного назначения с супергидрофобными характеристиками его поверхности [8–12] и являются предметом исследования в рамках данной работы.

Хорошо известен тот факт, что бетоны представляют собой гидрофильные материалы и поэтому имеют хорошую способность адсорбировать влагу на поверхности. В зимний период времени, вода, аккумулирующаяся на поверхности бетонных покрытий, замерзает, образуя ледяную корку, которая характеризуется высокой силой адгезии к поверхности покрытия, что приводит к проблематичному удалению льда механическим способом [13].

Затронутая проблематика представляет интерес не только с точки зрения решения технологической задачи создания поверхностей со специфическими свойствами, но также имеет большую социальную значимость, поскольку разработка материалов, способных предотвращать образование прочной ледяной корки на поверхности бетонного покрытия, приведет к снижению степени аварийности и травматичности в отношении транспортных средств и пе-

шеходов, возникающих вследствие образования гололеда на поверхности дорожного полотна в зимний период.

Основная часть. С учетом результатов ранее проведенных исследований как отечественными, так и зарубежными учеными [13–15], разработаны модели разрушения ледяного слоя на поверхности цементобетона (рис. 1).

а) при условии $\sigma_{тр} < \sigma_{ад}$, развитие трещины происходит по схеме:



б) при условии $\sigma_{тр} > \sigma_{ад}$, развитие трещины происходит по схеме:



Рис. 1. Модели разрушения поверхностного слоя системы «лед – бетон»

Первая модель справедлива при условии, что разрушающее напряжение, возникающее при отрыве льда от поверхности бетона ($\sigma_{ад}$) выше напряжений, образующихся при трещинообразовании льда ($\sigma_{тр}$). В этом случае система «лед – бетон» работает как единый элемент. Это приводит к развитию трещин во льду и дальнейшему разрушению поверхностного слоя бетона.

Вторая модель реализуется при условии, что разрушающее напряжение, возникающее при отрыве льда от поверхности бетона, ниже напряжений, образующихся при трещинообразовании льда. В этом случае траектория развития трещины в ледяной корке будет проходить на границе контакта льда с бетоном, как в зоне наиболее слабых сил взаимодействия.

На основании этого было выдвинуто предположение о том, что формирование супергидрофобных свойств бетонной поверхности, обеспечивающих максимальное поверхностное натяжение капли воды и в условиях знакопеременных температур, позволяет избежать адгезионное сцепление льда к бетону. Это может происходить за счет создания высокоразвитой морфологии поверхности бетона с упорядоченной иерархической структурой с низкой поверхностной энергией, имитирующей природный

«эффект листа Лотоса», поверхность которого представляет собой регулярно расположенные конусообразные образования, покрытые тончайшим слоем природного воска.

С целью обеспечения высокогидрофобных свойств поверхности бетона была предпринята попытка создания супергидрофобного поверхностного слоя, механизм действия которого основан на формировании шероховатой высокоразвитой структуры исходной бетонной поверхности за счет введения в защитный бетонный слой фибрового наполнителя ПВС-фибры с последующим покрытием бетонной поверхности гидрофобной эмульсией на основе кремнийорганического гидрофобизирующего соединения [16], содержащей в своем составе микро-, субмикро и наночастицы [10, 12].

Согласно предположениям, механическая обработка поверхностного бетонного слоя абразивом обеспечивает макро- и микрошероховатость поверхности. В свою очередь, ПВС-фибра, входящая в состав поверхностного слоя бетона обеспечивает формирование ворсистой структуры.

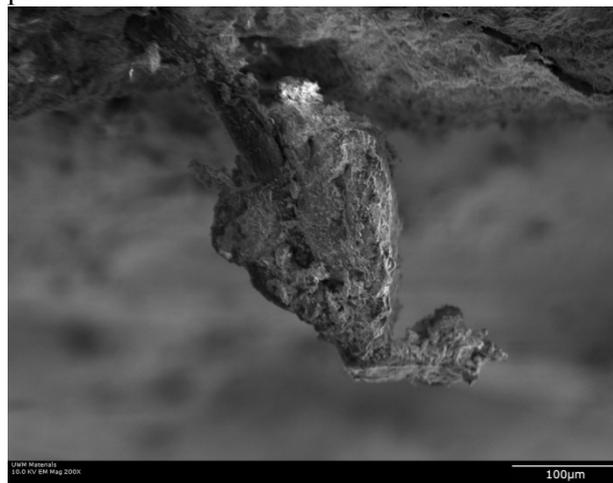


Рис. 2. Формирование разноуровневой иерархической структуры шероховатой поверхности мелкозернистого фибробетона после нанесения эмульсии

В рамках работы в качестве вяжущего для получения бетона применялся цемент ЗАО «Белгородский цемент» ЦЕМ I 42,5 Н (ГОСТ 31108-2003). В качестве мелкого заполнителя использовался стандартный фракционированный кварцевый песок Вяземского месторождения, Смоленская область (ГОСТ 8736–93 «Песок для строительных работ»). В качестве пластификаторов использовались добавки Melflux1641F. В качестве гидрофобизирующего компаунда использовалась гидрофобная эмульсия SILRES®BS1306 («Wacker», Германия) на основе модифицированного полисилоксана с содержанием минерального или полимерного

наполнителя, а также кремнийорганическая смола 134-276 (раствор в толуоле).

Для изучения и оценки многоуровневой структуры, формирующейся при создании супергидрофобной поверхности бетона, были проведены микроструктурные исследования скола гидрофобизированной бетонной поверхности с помощью электронной сканирующей микроскопии с использованием электронного микроскопа Mira 3 FesSem (Tescan, Чехия)³ в режиме высокого вакуума (InBeam) с использованием катода Шоттки высокой яркости. Для напыления образцов использовалась установка Polaron Equip. LTD-E5200. В качестве напыляемого материала использовалось золото.

Согласно анализу микроструктуры гидрофобная эмульсия, покрывая пористо-капиллярную фиброцементобетонную поверхность, с выступающей на поверхность ПВС-фиброй, позволяет повысить поверхностное натяжение капли, позволяя ей держать сферическую форму. Поверхность контакта в системе «вода – твердая поверхность» снижается за счет минимального расплыва капли воды, а также ввиду наличия воздушных карманов, обеспечиваемых высокоразвитой морфологией и ворсистой структурой бетонной поверхности (рис. 2).

Согласно представленному изображению микроструктуры (рис. 2) отчетливо видны минеральные частицы, а также их агрегаты на стержне ПВС-фибры, способствующие дополнительному формированию микро-, субмикро- и нанощероховатости бетонной поверхности.

Выводы. Таким образом, из проведенных микроструктурных исследований следует, что адгезионное взаимодействие в системе «вода – твердая поверхность» за счет высокой шероховатости, низкой поверхностной энергии и развитой морфологии ее структуры, снижающая площадь контакта водяной капли и поверхности, становится настолько незначительной, что капля способна кататься на поверхности при минимальном воздействии внешних факторов: наклон поверхности; вибрация, поток воздуха. В результате этого, совместная работа гидрофобного слоя эмульсии и развитой многоуровневой шероховатой структуры позволяет обеспечить высокие показатели гидрофобности на поверхности бетона, обеспечивающие высокие водо- и льдоотталкивающие свойства.

**Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 15-33-5027, а также в рамках программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования на базе Центра Высоких Технологий, БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С. Геоника (геомиметика). Примеры реализации в строительном материаловедении: монография. Белгород: Изд-во: БГТУ, 2014. 196 с.
2. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Фомина Е.В. Фазаобразование в геополлимерных системах на основе зол-уноса Апатитской ТЭЦ // Строительные материалы. 2015. № 12. С. 85–88.
3. Кожухова Н.И., Войтович Е.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Алехин Д.А. Термостойкие ячеистые материалы на основе композиционных гипсо-кремнеземных вяжущих // Строительные материалы. 2015. № 6. С. 65–69.
4. Kozhuhova N.I., Zhernovskiy I.V., Osadchaya M.S., Strokova V.V., Tchizhov R.V. Revisiting a selection of natural and technogenic raw materials for geopolymer binders // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER). 2014. Vol. 9. pp. 16945–16955.
5. Фомина Е.В. К вопросу о повышении долговечности строительных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 328.
6. Чулкова И.Л. Структурообразование строительных композитов на основе принципа родства структур // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. 2012. № 6 (28). С. 83–87.
7. Лесовик В.С. Архитектурная геоника. Взгляд в будущее. Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2013. №31–1 (50). С. 131–136.
8. Кожухова М.И., Строкова В.В., Соболев К.Г. Особенности гидрофобизации мелкозернистых поверхностей // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 33–35.
9. Rahul Ramachandran, Marina Kozhukhova, Konstantin Sobolev and Michael Nosonovsky Anti-Icing Superhydrophobic Surfaces: Controlling Entropic Molecular Interactions to Design Novel Icephobic Concrete // Entropy 2016, 18(4). P. 132.
10. Flores-Vivian I., Hejazi V., Kozhukhova M.I., Nosonovsky M., Sobolev K. Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete // ACS Applied Materials & Interfaces 5 (24). 13284–13294.
11. Scott W. Muzenski, Ismael Flores-Vivian, Marina I. Kozhukhova, Sunil Rao, Michael Nosonovsky, Konstantin Sobolev Nano-engineered Superhydrophobic and Overhydrophobic Concrete // NICOM5; Conference Proceedings. Nanotechnology in Construction: Chicago, 25 May 2015. P. 443–449.

12. Кожухова М.И., Флорес-Вивиан И., Рао С., Строкова В.В., Соболев К.Г. Комплексное силиконовое покрытие для супергидрофобизации бетонных поверхностей // Строительные материалы. 2014. № 3. С. 26–30.

13. Valenza J.J. II, Scherer G.W. Mechanisms of salt scaling // Materials and Structures. 2005. № 38. С. 479–488.

14. Капкин М.М., Мазур Б.М. Морозостойкость бетонов при низких отрицательных тем-

пературах // Бетон и железобетон. 1964. № 7. С. 7.

15. Подвальный А.М. Коррозийное разрушение бетона при циклических воздействиях среды // Бетон и железобетон. 1982. № 9. С. 9.

16. Алентьев А.А., Клетченков И.И., Пашенко А.А. Кремнийорганические гидрофобизаторы. Киев: Государственное издательство технической литературы УССР, 1962. 285 с.

Kozhukhova M.I., Knotko A.V., Sobolev K.G., Kozhukhova N.I.

MICROSTRUCTURAL FEATURES OF HIERARCHICAL STRUCTURE AT REPELLENT CONCRETE SURFACE

The microstructure analysis of formation of hierarchical structure at heterogeneous concrete surface allowing providing super-hydrophobic characteristics of surface layer of final material is realized in this paper. It is determined collaboration of hydrophobic emulsion layer and developed multi-level rough structure allows providing a high hydrophobicity at concrete surface resulting a good ice- and water-proof characteristics.

Key words: emulsion, roughness, hierarchical structure, super-hydrophobic surface

Кожухова Марина Ивановна, кандидат технических наук, инженер-исследователь кафедры материаловедения и технологии материалов.

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

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

Университет Висконси-Милуоки, США

Адрес: США, WI 53201, Милуоки, Р.О. Вох 784

E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru

Кнотко Александр Валерьевич, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Адрес: Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

Соболев Константин Геннадьевич, кандидат технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов.

Университет Висконси-Милуоки, США

Адрес: США, WI 53201, Милуоки, Р.О. Вох 784

E-mail: sobolev@uwm.edu

Кожухова Наталья Ивановна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и технологии материалов.

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

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

E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru