

*Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Былинкина Н.Н., н. с.
Институт химии Саратовского государственного университета*

УГЛЕВОДЫ КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ НАНОФАЗЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Shoshin234@mail.ru

Исследования изменений электрокинетического потенциала модифицированных углеводами цементных суспензий выявили колебательные процессы во время индукционного периода гидратации цемента. Микроскопическое исследование выявило изменения в характере нанофазы цементного камня, рентгенофазовый анализ выявил существенное обеднение кристаллических фаз модифицированных составов по сравнению с контрольным.

Ключевые слова: цементный камень, углеводы, электрокинетический потенциал, рентгенофазовый анализ, микроскопический анализ, наночастицы.

Индукционный период гидратации цемента – одна из наиболее важных стадий гидратационного процесса, в ходе которой закладываются основные параметры будущего цементного камня [1]. Основной особенностью индукционного периода является низкая скорость гидратационных процессов и тепловыделение системы близкое к нулю. Существуют различные мнения о природе процессов происходящих в этот период в цементной системе: в большинстве случаев предполагают механическое блокирование поверхности клинкерных частиц поверхностными пленками из продуктов гидратации цемента и последующее их разрушение в ходе уплотнения [2, 3], либо под действием сил осмоса [4, 5]. Однако ряд авторов считают, что индукционный период имеет кинетическую природу и связан с процессами зародышеобразования и кристаллизации [6...9].

Наблюдение, косвенно подтверждающее последнюю точку зрения, сделали авторы [10], обнаружив в ходе калориметрических исследований гидратации C_3S экзотермический эффект, соответствующий образованию на поверхности частиц C_3S наночастиц цементного геля. Дальнейшие исследования различных видов портландцемента показали, что обнаруженный экзоэффект является характеристическим и связан с началом лавинообразного формирования на поверхности клинкерных частиц наночастиц $C-S-H$ -геля [11]. Указанный экзоэффект проявляется в конце индукционного периода, его величина и временное положение зависят от удельной поверхности исходного портландцемента. Образование частиц новой фазы не может не отразиться на электрокинетических характеристиках цементной системы. Предварительная проверка этой гипотезы показала, что окончание индукционного периода гидратационного процесса цементной пасты сопровождается скачко-

образным ростом электрокинетического потенциала системы [12].

Современные бетоны – сложные композиции, в составе которых, как правило, присутствуют органические вещества-добавки различной природы и назначения. Высокая удельная поверхность нанообразований неизбежно приведет к адсорбции на их поверхности в том числе и органических добавок, присутствующих в водной фазе. Присутствие же органического адсорбата на поверхности наночастиц может существенно изменить эволюционный путь развития нанофазы [13]. Учитывая последнее, было предпринято сравнительное исследование развития электрокинетического потенциала модифицированных цементных систем во время и после индукционного периода гидратации.

Исследование Z -потенциала модифицированных цементных систем применяется достаточно давно [1, 14...16]. Целью этих исследований, как правило, является определение поверхностного заряда отдельных гидратных фаз ($C-S-H$ -гель, эттрингитовые фазы, гипс) в зависимости от ионной силы и pH раствора, характера ионов, температуры и определения особенностей адсорбции пластификаторов и других добавок на этих фазах. Исследованию Z -потенциала в динамике гидратационных процессов должно уделяться внимание.

В качестве объекта исследования был выбран бездобавочный цемент вольского завода ПЦ 400 Д0, аналогичный по химическому составу исследованному авторами [10] и характеризуемый удельной поверхностью $S_{уд} = 3900 \text{ см}^2/\text{г}$. В качестве модифицирующих органических добавок были использованы изомерные дисахариды сахароза, лактоза и мальтоза (рис. 1, а–в).

Такой выбор был обусловлен несколькими причинами: с одной стороны, дисахариды не участвуют в процессах диссоциации и, следова-

тельно, будут индифферентны к величине и знаку поверхностного заряда как наночастиц, так и клинкерных минералов; с другой стороны, специфические взаимодействия (водородная связь) углеводов с поверхностью как алюминатных так и силикатных фаз определяется пространственной ориентацией гидроксильных групп дисахарида [17] и, следовательно, каждый углевод будет формировать уникальные по свойствам адсорбционный комплекс и двойной электрический слой (ДЭС).

В качестве инструмента наблюдения, позволяющего отслеживать изменения электрокинетических свойств частиц в жидкой фазе, был выбран метод регистрации электрокинетического потенциала методом динамического рассеяния света, реализованный в системе для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano ZS, («Malvern», Великобритания), мощность лазера 10 мВт/см², угол рассеяния 173 град. Визуальные изменения в характере наночастиц контролировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа CarlZeiss Libra 120.

Измерения проводились в Центре коллективного пользования научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук (ИБФРМ РАН).

Препараты для измерения представляли собой 1,5 % суспензии цемента в деионизированной воде Milli-Q, подвергнутые кратковременной (30 с) обработке в ультразвуковой бане (УЗУМИ-05, Трима, Россия). Для увеличения точности измерения, подготовленные препараты подвергали кратковременной изотермической выдержке (1 мин), в ходе которой происходила седиментация грубых частиц цемента, что поз-

волило сконцентрировать в жидкой фазе частицы размером до 2...3 мкм.

Высокие В/Ц отношения вводят определенные искажения в гидратационный процесс, однако позволяют минимизировать взаимную коагуляцию этtringита и С-S-H-фазы [16], минимизировать взаимодействие углеводов и частиц портландита (потенциальное количество гидролитической Ca(OH)₂ незначительно превышает порог растворимости Ca(OH)₂ в воде) и увеличить число наночастиц в жидкой фазе.

Согласно общим представлениям о кинетике гидратационных процессов, первые 30 мин гидратации включают в себя преиндукционный период, когда наблюдается активный гидролиз силикатов и насыщение водного раствора гидроокисью кальция [1]. Анализ кинетических кривых показывает, что в этот период активной адсорбции углеводов не наблюдается – во всех рассмотренных составах начальная величина Z-потенциала фактически одинаковая (разница находится в пределах экспериментальной ошибки). Хотя нельзя исключать конкурирующего процесса взаимодействия дисахаридов с растворенным Ca(OH)₂. Дальнейший рост Z-потенциала как модифицированных, так и контрольного составов имеет индивидуальный характер, что, по-видимому, связано с образованием поверхностных углевод-силикатных комплексов [17] и изменением структуры адсорбционной (Штерновской) части двойного электрического слоя. Наблюдения показали, что кинетические кривые приобретают колебательный характер, а частота и амплитуда колебаний определяются модифицирующим углеводом. Среди рассмотренных углеводов выделяется лактоза, в присутствии которой колебательный процесс начинается уже через 60 мин гидратации.

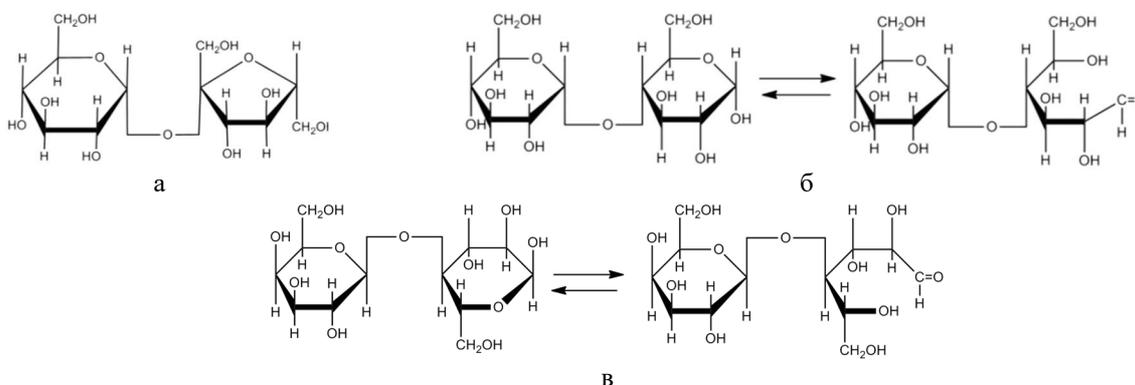


Рис. 1. а – сахароза, б - мальтоза и ее таутомер, в - лактоза и ее таутомер

Сравнительный анализ представленных кинетических кривых изменения Z-потенциала модифицированных цементных паст показал, что если на кинетической кривой контрольного состава наблюдается один широкий экстремум

(в интервале 180...240 мин), то на кинетических кривых модифицированных составов наблюдается от 2 до 4 максимумов различной протяженности и интенсивности. Общим для всех модифицированных составов является более крутой

по сравнению с контрольным тренд увеличения Z-потенциала системы (рис. 2, табл. 1). Большой по сравнению с контрольным составом Z-потенциал модифицированных цементных паст объясняется внедрением в адсорбционный слой ДЭС объемных молекул углеводов и ростом электрокинетического потенциала в результате вытеснения противоионов в диффузную часть ДЭС. С развитием адсорбционных процессов величина Z-потенциала модифицированной системы предсказуемо увеличивается.

Колебательный же характер наблюдаемых процессов свидетельствует либо о наличии адсорбционно-десорбционных процессов, обусловленных изменениями структуры поверхности растущих наночастиц цементного геля, либо изменениями эволюции наночастиц в присутствие углеводов [13]. Характерно, что изменения в кинетических кривых носят строго индивидуальный характер и однозначно связаны с пространственной структурой модифицирующего углевода.

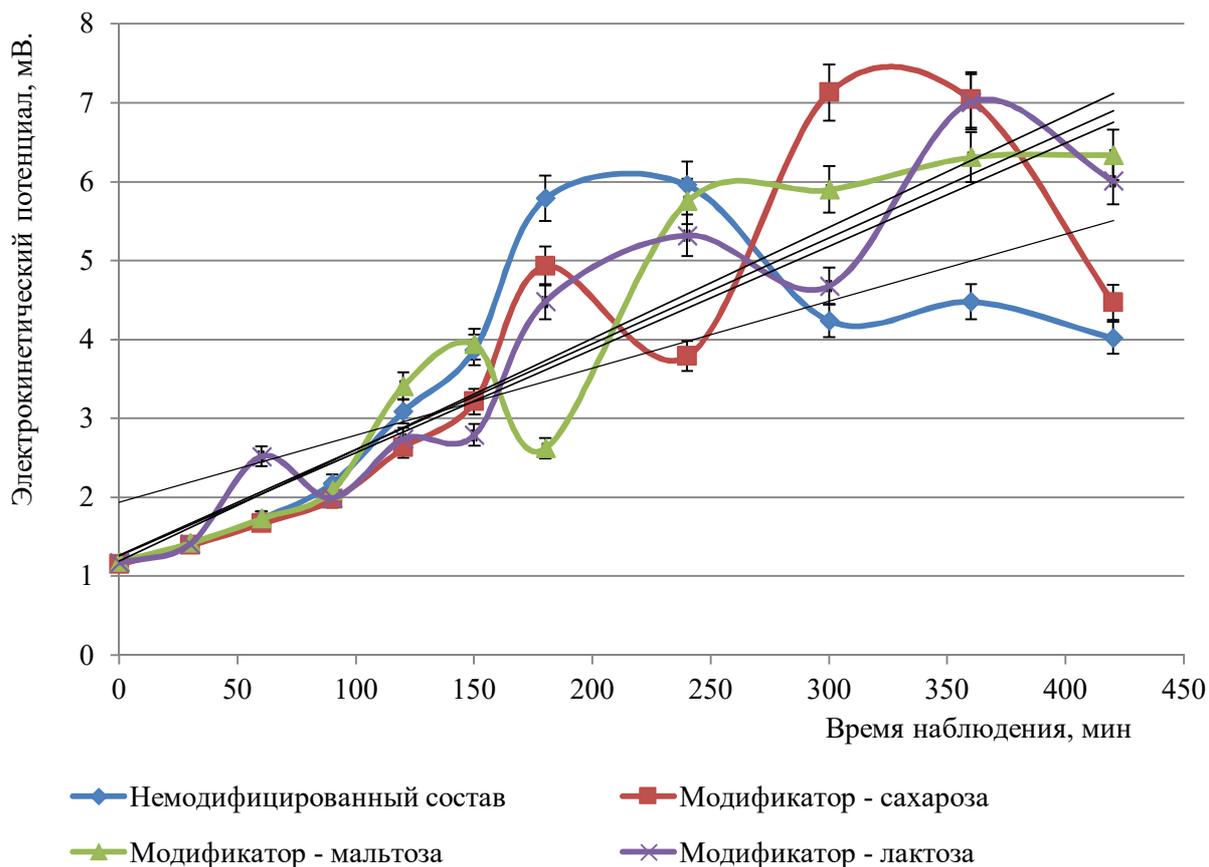


Рис. 2. Изменение электрокинетического потенциала цементных паст, модифицированных дисахаридами (содержание углеводов 0,003 моль/100 г цемента)

Таблица 1

Изменения электрокинетического потенциала (мВ) модифицированных дисахаридами цементных суспензий во времени

Время наблюдения (экспозиция), мин	Модификатор (3 ммоль/100 г цемента)			
	-	сахароза	мальтоза	лактоза
0	1,17	1,15	1,18	1,17
30	1,41	1,39	1,42	1,41
60	1,73	1,67	1,73	2,52
90	2,18	1,97	2,09	1,99
120	3,09	2,63	3,41	2,74
150	3,87	3,21	3,94	2,79
180	5,79	4,93	2,62	4,48
240	5,96	3,79	5,75	5,32
300	4,24	7,13	5,9	4,68
360	4,48	7,04	6,31	7,01
420	4,02	4,47	6,34	6,01

Исходя из теоретических представлений об эволюции наносистем [13] цементную суспензию в индукционном периоде следует рассматривать как систему, находящуюся в состоянии активного роста и развития (первая стадия эволюции наносистем) – в условиях роста концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 и Al_3^+ формируются разнообразные по свойствам наночастицы (зародышевая фаза), которые находятся в конкурентных отношениях между собой. К моменту достижения порога насыщения раствора по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (скорость роста концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ падает до нуля) первая стадия развития цементной суспензии как наносистемы заканчивается и начинается вторая стадия развития наносистемы – старение и компактизация: наиболее устойчивые формы наночастиц становятся доминирующими и определяют характер последующего

фазообразования – выпадения частиц цементного геля. В этом смысле, жидкая фаза цементной суспензии является своеобразным реактором, где формируется нанофаза, определяющая параметры цементного геля. Присутствующие в модифицированных системах углеводы вмешиваются в описанный процесс, посредством адсорбции стабилизируя те или иные наноформы, нехарактерные для немодифицированных цементных систем. В результате в растворе растет число относительно стабильных наноформ гидратных образований, обостряются процессы конкуренции между ними (увеличение амплитуд колебаний кинетических кривых Z -потенциала), а рост растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии углеводов позволяет значительно продлить первую стадию активного роста и развития «цементной» наносистемы.

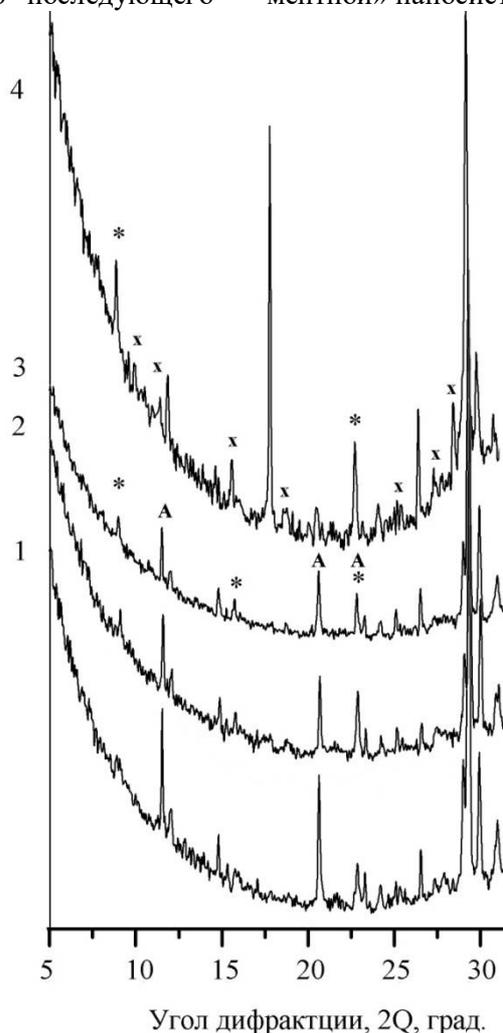


Рис. 3. Дифрактограммы модифицированных образцов:

Модификаторы: 1 – сахароза, 2 – мальтоза, 3 – лактоза, 4 – контрольный состав.

* – этtringитовые фазы, А – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$, X – кристаллические фазы контрольного состава, отсутствующие в модифицированных составах

Естественно предположить, что различные углеводы формируют индивидуальный набор стабильных наноформ гидратных образований, что может проявиться в изменении фазового состава цементного камня, сформировавшегося,

например, на 1 сутки гидратации. Однако подробный фазовый анализ дифрактограмм модифицированных составов выявил отсутствие принципиальных различий в составе кристалли-

ческих фаз и, одновременно, выявил общие черты, отличающие их от контрольного состава.

Авторы [17] показали, что в присутствие углеводов наиболее активно гидратируются алюминатные фазы, тогда как гидратация алита максимально пассивируется. Анализ дифрактограмм подтвердил эти данные, выявив в качестве основных кристаллических фаз гидроалюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ и этрингитовые фазы (наиболее вероятно присутствие $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25-27\text{H}_2\text{O}$) (рис. 3.1...3.3). Однако сравнение с дифрактограммой контрольного состава (рис. 3.4) показывает, что в

составе контрольного образца на 1-е сутки гидратации присутствует значительно большее количество кристаллических фаз (отмечены X). Этот факт следует интерпретировать не как остановку гидратационных процессов в присутствие углеводов, но как признак преимущественного образования рентгеноаморфных фаз [18, 19]. Кальций-силикат-гидраты, обладая чрезвычайно высоким уровнем структурной сложности, могут иметь структуры от полукристаллических до почти аморфных, практически не фиксируемых дифракционным методом [20] и углеводы могут увеличить долю последних.

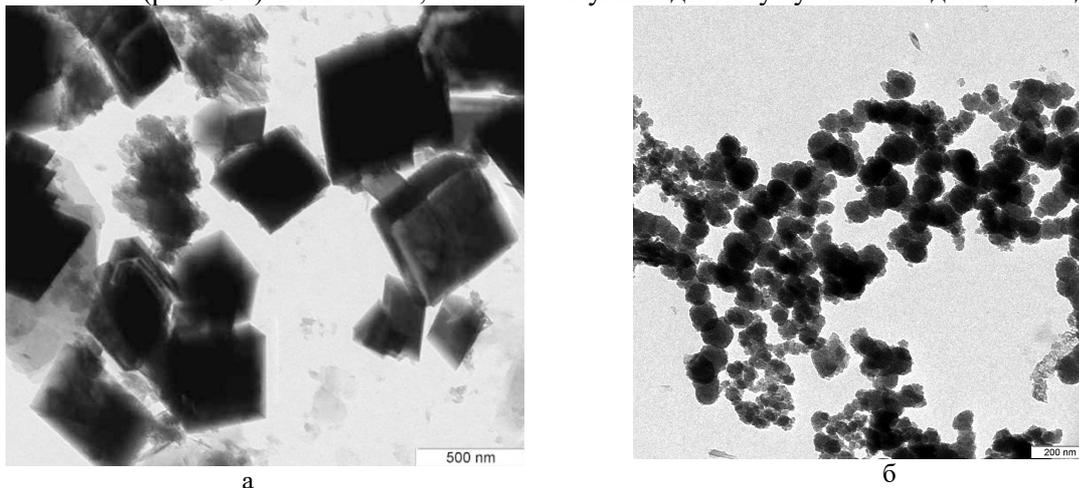


Рис. 4. Характеристические наноструктуры немодифицированного портландцемента

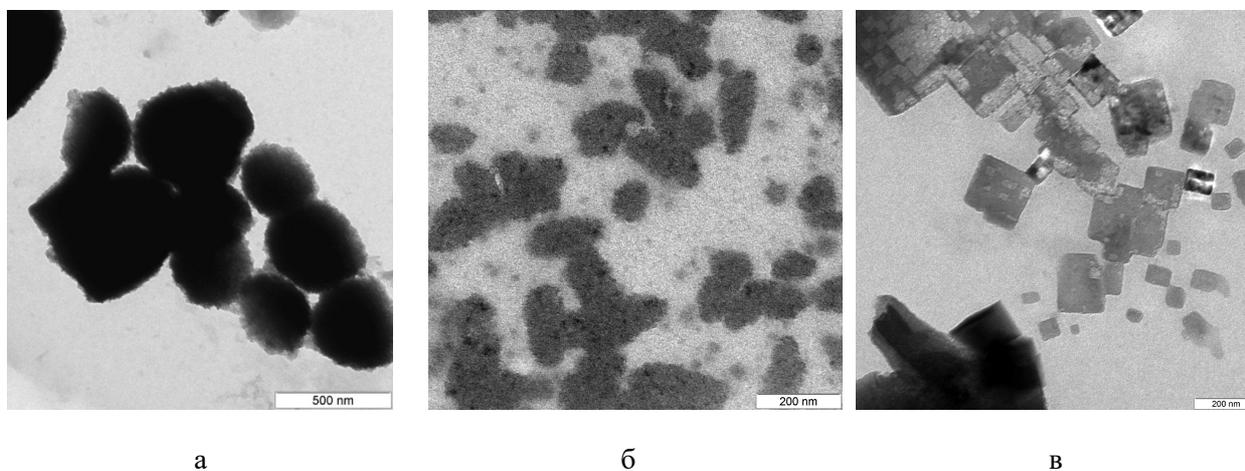


Рис. 5. Характеристические наноструктуры портландцемента, модифицированного:
а – сахарозой, б – мальтозой, в – лактозой

И действительно, электронная микроскопия показала наличие в составе нанофазы модифицированного цементного камня помимо кубических кристаллов алюминатов и сферических наночастиц цементного геля ($d=30-40\text{nm}$) (характерных и для контрольного состава, рис. 4 а,б) крупных ($d = 100...500\text{nm}$) элементов неправильной формы, предположительно продуктов компактизации первичных наночастиц геля (рис. 5, а, б).

Особое внимание привлекает лактоза, в присутствие которой в системе накапливаются крупные ($d > 100\text{nm}$) кристаллоподобные элементы (рис. 5, в). Их «выбеливание» под электронным пучком свидетельствует об их низкой плотности, что указывает на высокое водосодержание и/или наличие в структуре углевода.

Таким образом, изменения электрокинетического потенциала на протяжении индукционного периода гидратации цемента являются чувствительным индикатором изменения характера

процессов взаимодействия углеводов с гидратирующей цементной системой. Взаимодействие дисахаридов с зародышевой фазой цементного камня определяется пространственным расположением ОН-групп углевода, формирующих водородные связи с гидросиликатами. Результатом такого взаимодействия является с одной стороны, обеднение состава кристаллических фаз в цементном камне суточного возраста, а с другой – появление в составе нанофазы цементного камня продуктов компактизации наночастиц цементного геля, характер которых определяется природой модифицирующего углевода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рамачандран В.С., Фельдман Р. Ф., Коллепарди М. Добавки в бетон: Справочное пособие. – М., Стройиздат, 1988. 575 с.
2. Brown P.W., Galuck K., Fronsdorff G. A kinetic model for the Hydration of tricalcium silicate // Cem. Concr. Res. 1985. №15. pp. 35-41.
3. Jennings H.M. Aqueous solubility relationship for two types of calcium silicate hydrate // J. Am. Ceram. Soc. 1986. v.69. №8. pp. 614-618.
4. Double D.D. New developments in understanding the chemistry of cement hydration // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1983. A 310. pp. 53-66.
5. Birchall J.D., Howard A.J., Bailey J.E. On the hydration of Portland cement // Proc. R. Soc. Lond. 1978. A360. pp. 445-453.
6. Fierens P., Verhagen J.P. Hydration of tricalcium silicate in paste – kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase // Cem. Concr. Res. 1976. №6. pp. 337-342.
7. Odler I., Dörr H. Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period // Cem. Concr. Res. 1979. №9. pp. 277-284.
8. Wu Z.-Q., Young J.F. Formation of calcium hydroxide from aqueous suspension of tricalcium silicate // J. Am. Ceram. Soc. 1984. v.67. №1. pp. 48-52.
9. Коупленд Л.Е., Вербек Дж. Дж. Структура и свойства затвердевшего цементного теста // VI Междунар. конгр. по химии цемента. - Т.2, книга 1.-М.: Стройиздат, 1976. 258 с.
10. Makar J.M., Chan G.W., Essegheier K.Y. A peak in the hydration reaction at the end of the cement induction period // Journal of materials science. 2007. v.42. №4. pp. 1388-1392.
11. Makar J.M., Chan G.W. End of induction period in ordinary Portland cement as examined by high-resolution scanning electron microscopy // Journal of the American ceramic society. 2008. v.91. №4. pp. 1292-1299.
12. Шошин Е.А., Иващенко Ю.Г., Широков А.А., Руфимский П.В. Влияние фазовых переходов на электрокинетический потенциал дисперсной фазы цементной пасты // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2014. №1. Вып.74. С. 108-111.
13. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Рос. Хим. Журнал. 2002. Т.46. №5. С.7-14.
14. Lucia Ferrari, Josef Kaufmann, Frank Winnefeld, Johann Plank. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. // Journal of Colloid & Interface Science. 2010. № 347 pp. 15-24.
15. Plank J, Hirsch C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption // Cement and concrete research. 2007. V.37. pp. 537-542.
16. Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker S., Gaucler L. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases // Journal of Colloid and Interface Science. 2008. 323. pp.301-312.
17. Smitha B. J., Rawala A., Funkhouser G. P., Robertsc L. R., Guptad V., Israelachvilia J. N., Chmelka B. F. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. v.108. № 22. pp. 8949–8954.
18. Maria C. Garci Juenger., Hamlin M. Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // Cement and Concrete Research. V.32, 2002. Pp.393-399.
19. Шошин Е.А. Особенности влияния моно- и дисахаридов на процессы формирования гелевой фазы цементного камня // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №4. С. 28-32.
20. Taylor, H.F.W. Cement Chemistry. 2-nd ed., Thomas Telford, London, 1997. p. 475.

Shoshin E.A., Bylinkina N.N.

CARBOHYDRATES AS A WAY TO CONTROL THE STRUCTURE OF CEMENT STONE NANOFAZY

The zeta-potential of early cement hydration phase is high sensitivity to the presence of carbohydrates. Carbohydrates are forming the oscillatory processes during the induction period of cement hydration. Microscopic examination revealed a change in the nature of cement stone nano-phase.

Key words: Modified cement stone, carbohydrates, zeta-potential, x-ray diffraction analysis, microscopic examination, nano-particles.