

УДК 691.32

**О.О. Шишкін,**

докт. техн. наук, професор  
ORCID: 0000-0003-3331-1422

**О.О. Шишкіна,**

канд. техн. наук, доцент  
Криворізький національний університет

## **ЗАСТОСУВАННЯ КОЛОЇДНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ТЕХНОЛОГІЇ ДРІБНОЗЕРНИСТИХ БЕТОНІВ**

*У статті визначається вплив колоїдних поверхнево-активних речовин на властивості дрібнозернистих бетонів. Наведені результати експериментальних досліджень міцності при стиску дрібнозернистих бетонів, в технології виготовлення яких застосовано методи каталізу, що призвело до суттєвого збільшення міцності бетонів та швидкості її формування.*

**Ключові слова:** *поверхнево-активні речовини, бетон, міцність при стиску, каталіз, технологія.*

**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, обумовленою значною економією матеріальних і енергетичних ресурсів. Значні наукові досягнення в галузі створення суперпластифікованих в'язучих низької водопотреби, мікродисперсних сумішей з мікрокремнеземом, з реакційно-активними порошками з високоміцних гірських порід, дозволили довести водоредукуючу дію до 60% з використанням суперпластифікаторів олігомерного складу і гіперпластифікаторів полімерного складу. Ці досягнення стали основою для створення високоміцних тонкозернистих порошкових бетонів з литих самоущільнюючих сумішей. Тим часом, передові країни активно розвивають нові покоління реакційно-порошкових бетонів в тому числі з прискореними термінами тверднення і набуття міцності бетонами, особливо в монолітному будівництві. Традиційно, для вирішення зазначеного завдання застосовуються добавки-прискорювачі твердіння. Однак їх недоліком є втручання в хімічні процеси тверднення в'язучих, зокрема, зміни їх спрямованості та утворення нових «нестандартних» мінералів. Тому, застосування замість добавок-прискорювачів певних каталізаторів (зокрема на основі міцелуютьоруючих речовин), на нашу думку, достатньо актуально.

### **Аналіз досліджень і публікацій з проблеми.**

Найбільш повно сучасні можливості технології бетону відбилися в створенні і виробництві високоякісних, високотехнологічних, функціональних бетонів (High Performance Concrete, HPC). Під цим терміном, прийнятим в 1993 р спільною робочою групою ЕКБ / ФІП, об'єднані багатокомпонентні бетони з високими експлуатаційними властивостями, міцністю, довговічністю, адсорбційною здібністю, низьким коефіцієнтом дифузії і стиранистю, надійними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури, високою хімічною стійкістю, бактерицидністю і стабільністю об'єму. Концепція HPC була досить докладно розроблена П. К. Айчіном. Він описує HPC як «інженерний» бетон, в якому одне або декілька з його специфічних властивостей поліпшені шляхом обгрунтованого відбору компонентів, проектування складу, а також ретельних укладання і догляду [1]. Особливо перспективні отримані в кінці 80-х років двадцятого століття у Франції так звані

реакційні порошкові бетони - Reactive powder concretes (RPC). Це нове покоління бетонів з міцністю при стисканні від 200 до 800 МПа і міцністю при розтягуванні 25-150 МПа, енергією руйнування 3000 Дж / м<sup>3</sup> і середньою щільністю 2500-3000 кг / м<sup>3</sup>.

Компонентами такого бетону є портландцемент, тонкозернистий порошок типу мікрокремнезема (25-30% маси цементу), дрібнозернистий пісок з максимальною крупністю зерен 0,3-0,4 мм, сталева мікрофібра і суперпластифікатор (2,0-3,0% маси цементу) при водотвердому відношенні в діапазоні 0,12-0,15. Бетон названий реакційним порошковим внаслідок високої дисперсності компонентів і підвищеної кількості гідралічно активних матеріалів. Концепція RPC полягає в отриманні матеріалу, що володіє мінімумом дефектів структури - мікротріщин і пор.

Оптимізація гранулометричного складу частинок портландцементу, піску, меленого мінерального порошку (мікрокремнезему), яка ґрунтується на запропонованій F. De Larrard [2] лінійної моделі щільної упаковки (LPDM - linear packing density model), забезпечує дуже високу щільність композиту. У зв'язку з цим в високоміцних бетонах передбачається використання тонкомолотих наповнювачів. У Криворізькому національному університеті отримані деякі види даного виду бетону [3,4]. Дослідженню можливості використання каталізу в технології виробництва даних бетонів і присвячена ця робота.

В останні роки відзначається різке збільшення інтересу до багатокомпонентних реакцій (МКР). Причому багатокомпонентний синтез гетероциклічних сполук відбувся в окремий напрям досліджень.

В даний час стійкою тенденцією стало застосування різних видів каталізу практично до всіх реакцій, що використовуються в хімії, в тому числі і до МКР [5]. Навіть ті перетворення, які раніше проводилися без використання будь-яких каталізаторів, зараз залучені в коло каталітичних процесів, що відображає загальне генеральний напрямок.

Слід зазначити, що застосування каталітичних методів для підвищення ефективності МКР має особливу специфіку. Подібні перетворення являють собою складні системи, що складаються з мережі субреакцій, тому традиційні методи прискорення хімічних процесів (використання високих температур, кислот або основ) часто не дають бажаного результату [6]. Зазвичай вони діють неселективно, прискорюючи побічні двокомпонентні реакції, що призводить до появи небажаних продуктів в системі.

З іншого боку, одним з недоліків багатьох МКР є їх низька швидкість. Так, для реакції гідратації цементних мінералів звичайним часом перетворення є кілька тижнів або навіть місяців, тому пошук ефективних методів прискорення цих реакцій є актуальним завданням.

Так, використання межі розділу фаз в емульсіях і суспензіях для прискорення хімічних реакцій, а також проведення синтезів в тонких плівках на поверхні неорганічних матеріалів дозволило розвинути нові підходи до отримання найрізноманітніших речовин, включаючи гетероциклічні сполуки. До подібних методів, що підвищує ефективність хімічного синтезу, можна віднести застосування міцелярних розчинів [7].

В останні роки все більшу популярність набуває застосування в синтезі молекулярних організованих середовищ, таких як міцелярні розчини. Зв'язок між структурою поверхнево активного з'єднання і морфологією агрегату, так само як і різні молекулярні взаємодії, що визначають властивості агрегату, зараз стають більш зрозумілими [8]. В організованих середовищах реакції можуть бути, як прискорені, так і інгібовані в порівнянні з реакціями в чистій воді. Інтерес до

мицелярна розчинів виникає через їх загальної здатності виконувати роль каталізатора в хімічних реакціях. Каталіз міцелами включає, як найменше, три стадії [9]. Спочатку відбувається зв'язування субстратів з міцели, а потім в цій міцелі або на її поверхні йде хімічна реакція. На третій стадії виділяється цільовий продукт. Міцелярний каталіз прискорює ефект викликається поєднанням нековалентних взаємодій між міцелами з одного боку і реагентами і активованим комплексом з іншого боку. Так як міцелярний розчин можна розглядати як мікрогетерогенну систему. На реакцію, що каталізується міцелами, впливає також локальний ефект середовища.

Однак застосування міцелярного каталізу для багатокомпонентних реакцій має і свої обмеження. Для появи вираженого ефекту прискорення все вихідні реагенти повинні добре розчинятися в полярній частині міцели, в іншому випадку вони будуть перебувати в різних фазах і швидкість реакції різко впаде. Багато ПАР, що утворюють міцели (МПАВ) мають також специфічної каталітичної активністю.

#### **Постановка завдання.**

Завданням цієї роботи є визначення можливості застосування міцелярного каталізу в процесах гідратації цементного каменю при отриманні високоміцних тонкозернистих реакційно-порошкових бетонів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання: виявити теоретичні передумови і мотивації створення багатокомпонентних дрібнозернистих бетонів з дуже щільною, високоміцної матрицею, одержуваної з використанням каталізаторів міцелярного типу, що забезпечують отримання бетонів з високою міцністю.

#### **Методика досліджень.**

Дослідження проводили у відповідності зі стандартними методиками. Визначення міцності при стисненні виробляли на універсальній машині УММ-100 випробуванням стандартних зразків (зразки-куби 150 x 150 x 150 мм). Для виготовлення зразків використовували стандартний портландцемент М400 виробництва ПАТ «Хайдельберг цемент» (м.Кривий Ріг). В якості мінерального порошку використовували відходи збагачення залізних руд і їх тонкодисперсну частину.

#### **Результати досліджень.**

В процесі виконаних експериментів встановлено, що введення в досліджувану систему «портландцемент – мінеральний порошок» міцелоутворююча ПАР (МПАР) призводить до різкого збільшення міцності одержуваного бетону в віці 7 діб (до 160 %). При цьому відзначається наявність оптимального змісту МПАР в кількості 0,0004% від маси цементу, яке забезпечує формування максимальної міцності системи. Збільшення міцності бетону, як показника ступеня протікання реакції гідратації мінералів цементу, при зазначеному незначному вмісті МПАР, свідчить про їх каталітичному характері.

З огляду на загальні положення міцелярного каталізу, на наступному етапі експерименту в систему вводили речовини, що сприяють розчиненню мінералів цементу (гліцерин). В результаті експериментів встановлено, що введення цих речовин, сприяє збільшенню міцності бетону у віці 7 діб (ДО 200%). Однак при цьому не спостерігається оптимуму вмісту МПАР.

У віці 28 діб характер впливу МПАР на міцність досліджуваного бетону дещо відрізняється від встановленого у віці 7 діб. У віці 28 діб практично не помітно вплив МПАР на міцність бетону (підвищення міцності не перевищує 15%), що ще раз підтверджує його каталітичний характер. В цей же час речовини, що сприяють

розчиненню мінералів цементу (гліцерин) забезпечують підвищення міцності бетону (до 40%) і явно виявляють оптимум свого змісту.

#### **Висновки.**

Експериментально підтверджена можливість збільшення швидкості формування міцності і її величини дрібнозернистим цементними бетонами, виготовленими з бетонних сумішей без щебеню з тонкими фракціями реакційно-активних порошоків гірських порід застосуванням міцелоутворюючих поверхнево-активних речовин в якості катализаторів реакцій твердіння.

#### **Список літератури:**

1. Aitcin P.-C. High Performance Concret. E&FN Spon. 2004. - 140 p.
2. De Larrard F. Ultrafine particles for making of very high strength concrete // Cement Concrete Research. 1988. Vol. 19. No 2. Pp. 161-172.
3. Шишкин А. А. Щелочные реакционные порошковые бетоны // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2014. 2 (17). С. 56-65.
4. Шишкина А.А. Пористые реакционные порошковые бетоны // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2014.8 (23). С. 128-135.
5. J. E. Biggs-Houck, A. Younai, J. T. Shaw, Curr. Opin. Chem. Biol., 2010.14, p.371.
6. A. Dömling, I. Ugi, Angew. Chem., Int. Ed., 2000. 39, p.3168.
7. C.-J. Li, T.-H. Chan, Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2007. 139 p.
8. J. B. F. N. Engberts, M. J. Blandamer, Chem. Commun., 2001. p.1701
9. J. B. F. N. Engberts, Pure Appl. Chem., 1992. 64, p.1653.

#### ***А.А. Шишкин, А.А. Шишкина***

#### ***Применение коллоидных поверхностно-активных веществ в технологии мелкозернистых бетонов***

*В статье определяется влияние коллоидных поверхностно-активных веществ на свойства мелкозернистых бетонов. Приведенные результаты экспериментальных исследований прочности при сжатии мелкозернистых бетонов, в технологии изготовления которых применены методы катализа, что привело к существенному увеличению прочности бетонов и скорости ее формирования.*

***Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, бетон, прочность при сжатии, катализ, технология***

#### ***A. Shishkin, A. Sshishkina***

#### ***Application of colloidal surfactants in the technology of fine-grained concrete***

*The article defines the influence of colloidal surfactants on the properties of fine-grained concrete. The results of experimental studies of durability under compression of fine-grained concrete in the technology of manufacture of which the methods of catalysis have been applied, which resulted in a significant increase in the strength of concrete and the speed of its formation.*

***Key words: surface-active substances, concrete, compressive strength, catalysis, technology.***