



ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЧНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

УДК 691.32

АВТОРЫ

ШИШКИНА А.А., канд. техн. наук, доцент,
Криворожский национальный университет

ШИШКИН А.А., д-р техн. наук, профессор,
Криворожский национальный университет

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты экспериментальных исследований реакционных порошковых бетонов, при изготовлении которых применены методы мицеллярного катализа, что привело к существенному увеличению прочности бетонов.

The results of experimental studies of recreational powdered concrete, which is used in the manufacture of the micellar catalysis methods that led to a substantial increase in the strength of concrete are presented.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

мицеллы, катализ, бетон, прочность

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом в мировой практике производства бетона и железобетона стремительными темпами возрастает выпуск высококачественных, высоко и особо высокопрочных бетонов, и этот прогресс стал объективной реальностью, обусловленной значительной экономией материальных и энергетических ресурсов. Значительные научные достижения в области создания суперпластифицированных вяжущих низкой водопотребности, микродисперсных смесей с

микрокремнезёмами, с реакционно-активными порошками из высокопрочных горных пород позволили довести водоредуцирующее действие до 60% с использованием суперпластификаторов олигомерного состава и гиперпластификаторов полимерного состава. Эти достижения не стали основой для создания высокопрочных тонкозернистых порошковых бетонов из литых самоуплотняющихся смесей. Между тем, передовые страны активно развивают новые поколения реакционно-порошковых бетонов, в том числе с ускоренными сроками твердения и набора прочности, особенно в монолитном строительстве. Традиционно, для решения указанной задачи применяются добавки-ускорители твердения. Однако их недостатком является «вмешательство» в химические процессы твердения вяжущих, в частности, изменения их направленности и образования новых «нестандартных» минералов. Поэтому, применение вместо добавок-ускорителей определенных катализаторов (в частности на основе наноматериалов), по нашему мнению, достаточно актуально.

АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наиболее полно современные возможности технологии бетона отразились в создании и производстве высококачественных, высокотехнологичных, высокофункциональных бетонов (High Performance Concrete, НРС). Под этим термином, принятым в 1993 г. совместной рабочей группой ЕКБ/ФИП, объединены многокомпонентные бетоны с высокими эксплуатационными свойствами, прочностью, долговечностью, адсорбционной способностью, низким коэффициентом диффузии и истираемостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре, высокой химической стойкостью, бактерицидностью и стабильностью объема. Концепция НРС была достаточно подробно разработана П.-К. Айчином [1]. П.-К. Айчин описывает НРС как «инженерный» бе-



тон, в котором одно или несколько из его специфических свойств улучшены путем обоснованного отбора компонентов, проектирования состава, а также тщательных укладки и ухода [1]. Особенно перспективны полученные в конце 80-х годов двадцатого столетия во Франции так называемые реакционные порошковые бетоны — Reactive powder concretes (RPC). Это новое поколение бетонов с прочностью при сжатии от 200 до 800 МПа и прочностью при растяжении 25...150 МПа, энергией разрушения 3000 Дж/м³ и средней плотностью 2500...3000 кг/м³. Компонентами такого бетона являются портландцемент, тонкозернистый порошок типа микрокремнезема (25...30% массы цемента), мелкозернистый песок с максимальной крупностью зерен 0,3...0,4мм, стальная микрофибра и суперпластификатор (2,0...3,0 % массы цемента) при водотвердом отношении в диапазоне 0,12...0,15. Бетон назван реакционным порошковым вследствие высокой дисперсности компонентов и повышенного количества гидравлически активных материалов. Концепция RPC заключается в получении материала, обладающего минимумом дефектов структуры - микротрещин и пор.

Оптимизация гранулометрического состава частиц портландцемента, песка, молотого минерального порошка (микрокремнезема), которая основывается на предложенной F. De Larrard [2] линейной модели плотной упаковки (LPDM — linear packing density model), обеспечивает очень высокую плотность композита. В связи с этим в высокопрочных бетонах предусматривается использование тонкомолотых наполнителей.

В Криворожском национальном университете получены некоторые виды данного бетона [3, 4]. Исследованию возможности использования мицеллярного катализа при производстве данных бетонов и посвящена настоящая работа.

В последние годы отмечается резкое увеличение интереса к многокомпонентным реакциям (МКР). Причём многокомпонентный синтез гетероциклических соединений выделился в отдельное направление исследований.

В настоящее время устойчивой тенденцией стало применение различных видов катализа практически ко всем реакциям, используемым в химии, в том числе и к МКР. Даже те превращения, которые раньше проводились без использования каких-либо катализаторов, сейчас вовлечены в круг каталитических процессов, что отражает общее генеральное направление [5].

Следует отметить, что применение каталитических методов для повышения эффективности МКР имеет особую специфику. Подобные превращения представляют собой сложные системы, состоящие из сети субреакций, поэтому традиционные методы ускорения химических процессов (использование высоких температур, кислот или оснований) зачастую не дают желаемого результата. Обычно

они действуют неселективно, ускоряя побочные двухкомпонентные реакции, приводя к появлению нежелательных продуктов в системе.

С другой стороны, одним из недостатков многих МКР является их низкая скорость. Так, для реакции гидратации цементных минералов обычным временем превращения являются несколько недель или даже месяцев, поэтому поиск эффективных методов ускорения этих реакций является актуальной задачей.

Так, использование границы раздела фаз в эмульсиях и суспензиях для ускорения химических реакций, а также проведение синтезов в тонких плёнках на поверхности неорганических материалов позволило развить новые подходы к получению самых разнообразных веществ, включая гетероциклические соединения. К подобным методам, повышающим эффективность химического синтеза, можно отнести применение мицеллярных растворов.

В последние годы всё большую популярность приобретает применение в синтезе молекулярных организованных сред, таких как мицеллярные растворы [6,7]. Связь между структурой поверхностно активного соединения и морфологией агрегата, так же как и различные молекулярные взаимодействия, определяющие свойства агрегата, сейчас становятся более понятными. В организованных средах реакции могут быть, как ускорены, так и ингибированы по сравнению с реакциями в чистой воде. Интерес к мицеллярным растворам возникает из-за их общей способности сольубизировать химические вещества в водных системах и выполнять роль катализатора в химических реакциях. Катализ мицеллами включает, по крайней мере, три стадии. Сначала происходит связывание субстратов с мицеллой, а затем в этой мицелле или на её поверхности идёт химическая реакция. На третьей стадии выделяется целевой продукт. Мицеллярный ускоряющий эффект вызывается сочетанием нековалентных взаимодействий между мицеллами с одной стороны и реагентами и активированным комплексом с другой стороны. Так как мицеллярный раствор можно рассматривать как микрогетерогенную систему, на реакцию, катализируемую мицеллами, оказывает влияние также локальный эффект среды.

Однако применение мицеллярного катализа для многокомпонентных реакций имеет и свои ограничения. Для появления выраженного эффекта ускорения все исходные реагенты должны хорошо растворяться в полярной части мицеллы, в противном случае они будут находиться в разных фазах и скорость реакции резко упадет. Многие ПАВ, образующие мицеллы (МПАВ) обладают также специфической каталитической активностью [8].

Целью настоящей работы является определение возможности применения мицеллярного катализа в процессах гидратации цементного камня



при получении высокопрочных тонкозернистых реакционно-порошковых бетонов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить такие задачи: выявить экспериментальные предпосылки и мотивации создания многокомпонентных тонкозернистых порошковых бетонов с очень плотной, высокопрочной матрицей, получаемой с использованием катализаторов мицеллярного типа, обеспечивающих получение бетонов с высокой прочностью.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования производили в соответствии со стандартными методиками. Определение прочности при сжатии производили на универсальной машине УММ-100 испытанием стандартных образцов (образцы-кубы 150 x 150 x 150 мм). Для изготовления образцов использовали стандартный портландцемент М400 производства ПАО «Хайдельберг цемент» (г. Кривой Рог). В качестве минерального порошка использовали отходы обогащения железных руд и их тонкодисперсную часть, а также доменный гранулированный шлак.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В процессе выполненных экспериментов установлено, что введение в исследуемую систему «портландцемент - минеральный порошок» мицеллообразующего ПАВ (МПАВ) приводит к резкому увеличению прочности получаемого бетона в возрасте 7 суток (рис.1). При этом отмечается наличие оптимального содержания МПАВ в количестве 0,004% от массы цемента, которое обеспечивает формирование максимальной прочности системы. Увеличение прочности бетона, как показателя степени протекания реакций гидратации минералов цемента, при указанном незначительном содержании МПАВ, свидетельствует о каталитическом характере их влияния на процессы формирования структуры бетона и, как следствие, его прочности.

Учитывая общие положения мицеллярного катализа [9, 10], на следующем этапе эксперимента в систему вводили вещества, способствующие растворению минералов цемента (ГЛ). В результате экспериментов установлено, что введение этих веществ, способствует увеличению прочности бетона в возрасте 7 суток (рис. 1). Однако при этом не наблюдается оптимума в содержании МПАВ.

В возрасте 28 суток характер влияния МПАВ на прочность исследуемого бетона несколько отличается от установленного в возрасте 7 суток. В возрасте 28 суток практически не заметно влияние МПАВ на прочность бетона (рис. 2), что еще раз подтверждает его каталитический характер. В это же время вещества, способствующие растворению минералов цемента (ГЛ) обеспечивают повышение про-

Относительная прочность при сжатии, %

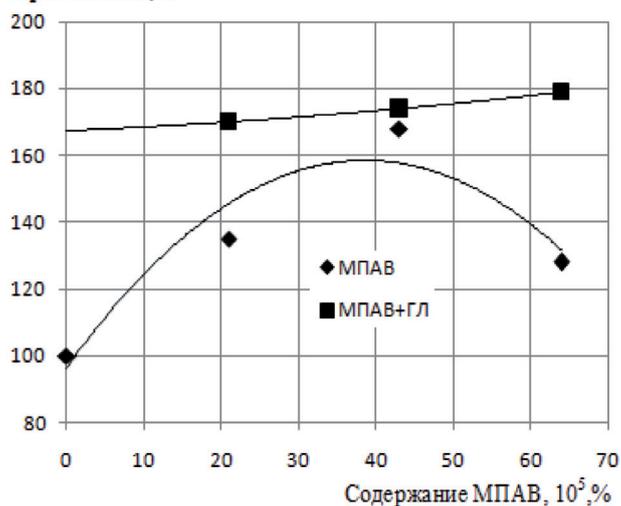


Рис.1. Влияние содержания МПАВ на прочность бетона при сжатии в возрасте 7 суток.

Относительная прочность при сжатии, %

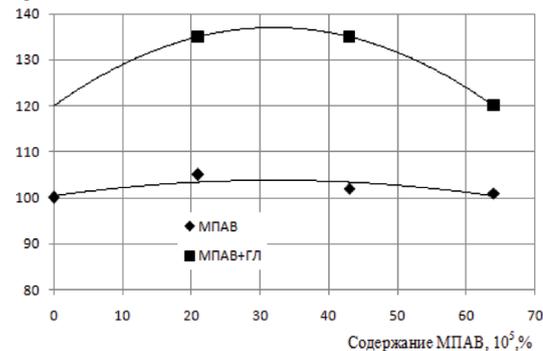


Рис.2. Влияние содержания МПАВ на прочность бетона при сжатии в возрасте 28 суток.

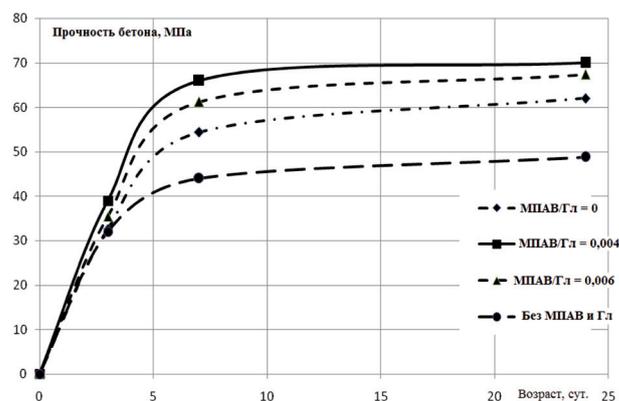


Рис.3. Изменение прочности бетона во времени.

чности бетона и явно обнаруживают оптимум своего содержания.

Общий характер формирования прочности исследуемых бетонов, представленный на рис. 3,



показал, что наибольший прирост прочности наблюдается к возрасту 7 суток.

ВЫВОДЫ

Проведенными исследованиями научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность увеличения скорости формирования прочности и ее величины тонкозернистыми цементными порошковыми бетонами, изготовленными из бетонных смесей без щебня с тонкими фракциями реакционно-активных порошков горных пород за счет применения мицеллообразующих ПАВ в качестве катализаторов реакций твердения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aitcin P.-C. High Performance Concrete. 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 / А.А. Шишкин // Строительство уникальных зданий и сооружений, 2014.- № 2 (17).- С. 56-65.
4. Шишкина А.А. Пористые реакционные порошковые бетоны / А.А. Шишкина // Строительство уникальных зданий и сооружений, 2014.- № 8 (23).- С. 128-135.
5. Стрижак П.Е. Сучасні проблеми нанокаталізу / П.Е. Стрижак // Вісн. НАН України, 2014. - № 7. - С. 16-24.
6. Березин И.В. Физико-химические основы мицеллярного катализа / И.В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский // Успехи химии. - 10. Том XLU. - Октябрь, 1973 г. - С. 1729 - 1756.
7. Мицеллообразование, солиubilизация и микроэмульсии / под ред. Н. Миттел. - М.: Мир, 1980. - 598 с.
8. Паничева Л.П. Влияние структуры эмульсионных и мицеллярных систем на кинетику каталитического окисления алкилароматических углеводородов: автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. хим. наук : спец. 02.00.11 «Коллоидная химия» / Л.П. Паничева. — М., 1998. — 44 с.
9. Стрижак П.Е. Наноразмерные эффекты в гетерогенном катализе / П.Е. Стрижак // Теоретическая и экспериментальная химия, 2013. - Т. 49.- № 1. - С. 1-19.
10. Иванцова М.Р. Многокомпонентный синтез гетероциклических соединений на границе раздела фаз / М.Н. Иванцова, М.И. Токарева, М.А. Миронов // Химия гетероциклических соединений. — 2012. — № 4. — С. 626—645.

REFERENCES

1. Aitcin P.-C. High Performance Concrete. 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. Shishkin A.A. Schelochnyie reaktsyonnyie poroshkovyie betony [Alkaline reactive powder concrete] / A.A. Shiskin // Stroitelstvo unikalnyh zdaniy i sooruzheniy [Construction of unique buildings and structures], 2014. No. 2 (17). — pp. 56-65.
4. Shishkina A.A. Poristyie reaktsionnyie poroshkovyie betony [Porous reactive powder concrete] / A.A. Shishkina // Stroitelstvo unikalnyh zdaniy i sooruzheniy [Construction of unique buildings and structures], 2014. No. 8 (23). — pp. 128-135.
5. Stryzhak P.Ie. Suchasni problemynanokatalizmu [Modern problems of nanocatalysis] / P.Ie. Stryzhak // Bulletin of NAS of Ukraine, 2014. No. 7. —pp. 16-24.
6. Berezin I.V. Fiziko-himicheskiie osnovy mitselliarnogo kataliza [Physical and chemical bases of micellar catalysis] / I.V. Berezin, K. Martinek, A.K. Iatsemirskiy // Uspehi himii. [Success of Chemistry]. 10. Vol. XLU. October, 1973. — pp. 1729 - 1756.
7. Mitselloobrazovaniie, soliubilizatsiia i mikroemulsii [Micelle formation, solubilisation and microemulsion] / edited by N. Mittel. — M.: World, 1980. - 598 p.
8. Panicheva L.P. Vliianiie struktury emulsionnyh i mitselliarnykh sistem na kinetiku kataliticheskogo okisleniia alkil-aromaticeskikh uglevodorodov: avtoref. dis. na soisk. uchen. stepeni dokt. chim. nauk: spets. 02.00.11 “Kolloidnaia himiia” [Influence of the emulsion and micellar structure systems on the kinetics of catalytic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons: thesis for degree of Doctor of Chemistry: specialty 02.00.11 “Colloid Chemistry”] / L.P. Panicheva. - M., 1998. — P. 44.
9. Stryzhak P.E. Nanorazmernyie efekty v geterogennom katalize [Nanoscale effects in heterogeneous catalysis] / P.E. Stryzhak // Teoreticheskaia i eksperimentalnaia himiia [Theoretical and experimental chemistry], 2013. — V. 49. No.1. — pp. 1-19.
10. Ivantsova M.R. Mnogokomponentnyy sintez geterotsiklicheskih soedineniy na granitse razdela faz [Multi-component synthesis of heterocyclic compounds at the phase interface] / M.N. Ivantsova, M.I. Tokareva, M.A. Mironov // Himiia geterotsiklicheskih soedineniy [Chemistry of heterocyclic compounds], 2012. — No. 4. — pp. 626—645.