



Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных нанокомпозитов

Р.М. Халиков* , О.В. Иванова , Л.Н. Короткова , Д.А. Синицин

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

* Контакты: e-mail: rauf_khalikov@mail.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Использование модифицирующих нанодобавок при производстве вяжущих стройматериалов является одним из наиболее эффективных способов управления технологическими параметрами бетонов с помощью качественного управления надежностью реологических характеристик. Пластифицирующие добавки повышают водоудерживающую способность строительных композиций, что ведет к устойчивости дисперсных наносистем. Данная статья нацелена на рассмотрение физико-химических механизмов супрамолекулярного воздействия поликарбоксилатных эфиров на технологические и реологические характеристики цементных нановяжущих. **Методы и материалы.** Рассмотрены процессы управляемого твердения бетонных наноконструкций с востребованными технологическими характеристиками в присутствии высокоэффективных пластификаторов. Проанализированы инновационные тренды регулирования консистенции строительных наноконструкций с использованием новых гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров, которые в качестве суперпластификаторов позволяют целенаправленно воздействовать на кинетику структурообразования цементных нановяжущих. **Результаты.** Электростатические и стерические механизмы отталкивания, а также диспергирующие эффекты инновационных и традиционных пластифицирующих нанодобавок влияют на адсорбционные и диффузионные слои ультраструктуры гидратированных цементных нановяжущих. Наиболее эффективные пластифицирующие свойства проявляют гребнеобразные поликарбоксилатные эфиры (ГПЭ) с молекулярной массой линейной цепи ≈ 12000 г/моль и длиной боковых ответвлений (соответствующих молекулярной массе ≈ 750 г/моль). Супрамолекулярный механизм наностерических Ван-дер-Ваальсовых сил отталкивания начинают обнаруживаться на расстоянии ≈ 11 нм, а эластичность боковых ответвлений инновационных ГПЭ – ≈ 5 нм. Отдельные сегменты макромолекул ГПЭ выходят в диффузный слой дисперсных наносистем; за счет латеральных взаимодействий анионов функциональных групп, гидрофобных фрагментов и т.п. усиливают пластифицирующий эффект цементных вяжущих в бетонных наноконструкциях. **Обсуждение.** При использовании суперпластификаторов ГПЭ за счет уменьшения количества массы воды к соотношению массы цемента до оптимального 0,3 можно увеличить плотность бетонных наноконструкций; при этом сохраняется технологичная перекачиваемость и управление надежностью кинетики совместного твердения с наполнителями в рамках концепции системных решений технологических проблем. Супрамолекулярное взаимодействие «якорных» функциональных групп полиакриловой кислоты с катионами твердой фазы цементных микрочастиц, фрактальных кластеров гидросиликатов кальция и одновременная стерическая стабилизация полиэтиленгликольными радикалами придают необходимые реологические характеристики строительным наноконструкциям и позволяют конструировать высокопрочные 55–80 МПа стройматериалы. **Заключение.** Разветвленная гребнеобразная наноструктура поликарбоксилатных эфиров проявляет эффективные технологические характеристики суперпластификаторов для бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные нановяжущие, суперпластификаторы, поликарбоксилаты, управление надежностью, структурообразование бетонов.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Халиков Р.М., Иванова О.В., Короткова Л.Н., Синицин Д.А. Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных наноконструкций // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 5. – С. 250–255. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-250-255.

ВВЕДЕНИЕ

Использование модифицирующих нанодобавок при производстве вяжущих строительных материалов является одним из наиболее эффективных способов управления технологическими параметрами бетонов с помощью качественного управления надежностью реологических характеристик. Пластифицирующие добавки повышают водоудерживающую способность строительных композиций, что ведет к устойчивости дисперсных наносистем. Для производства самоуплотняющихся бетонов употребляются высокоэффективные суперпластификаторы на базе гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров (ГПЭ), наномодифицирование которыми позволяет значительно увеличить время технологического сохранения консистенции бетонных наноконпозиций и прочность строительных конструкций в 1,5–2 раза [1, 2].

Данная статья нацелена на рассмотрение физико-химических механизмов супрамолекулярного воздействия поликарбоксилатных эфиров на технологические и реологические характеристики цементных нановяжущих.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время для снижения энергозатрат и трудоемкости в производстве бетонных смесей используют традиционные пластификаторы на основе лигносульфонатов, сульфированных меламин- и нафталинформальдегидных полимеров. Включение обычных пластификаторов в бетонную смесь позволяет увеличить подвижность и удобоукладываемость при сохранении необходимых реологических характеристик, т.е. уменьшить расходный объем воды затворения. Электростатический и стерический механизмы отталкивания, а также диспергирующие эффекты: водоредуцирование, замедление гидратации и др. нанопластифицирующих добавок влияют на адсорбционные и диффузионные слои цементных нановяжущих. Тем не менее, пластифицирующий эффект от употребления традиционных нанодобавок ограничен во времени вследствие быстрой адсорбции на цементных микрочастицах, экранирования поверхности и снижения гидратационных процессов, а в результате уменьшается их диспергирующая эффективность.

Поэтому в компонентный состав лигносульфонатных, синтетических меламин- и нафталинформальдегидных макромолекулярных традиционных пластификаторов дополнительно вводят регуляторы технологических параметров: в частности, замедлители схватывания для сохранения реологии (вязкости, тиксотропии) модифицированных бетонных смесей. При этом возникают побочные трудности:

использование комплексных пластификаторов на основе сульфированных меламин- и нафталинформальдегидных макромолекул с регуляторами схватывания замедляет кинетику набора прочности бетона, увеличивает период оборачиваемости опалубки и т.д. [3–7].

Пластифицирующие композиции на базе инновационных ГПЭ представляют собой супрамолекулярные комплексы из макромолекулярной матрицы и разнообразных нанодобавок, корректирующих сроки схватывания и твердения гидросиликатов кальция, усиливающие скорость набора прочности и способность проведения бетонных работ при низких минусовых температурах [8]. Линейные поликарбоксилатные макромолекулы синтезируют путем радикальной полимеризации акриловой кислоты в водном растворе, а гребнеобразные аналоги поликарбоксилатных эфиров технологически получают методом этерификации с метоксилированным полиэтиленгликолем различной молекулярной массы (350–1000 г/моль).

Наряду с размером основной цепи макромолекулы ГПЭ, важную роль в качестве суперпластификатора (гиперпластификатора) играют длины боковых цепочек (гребней) и их частота [9, 10]. Наиболее эффективные пластифицирующие свойства проявляют ГПЭ с молекулярной массой линейной части ≈ 12000 г/моль и длиной боковых цепочек, соответствующих молекулярной массе ≈ 750 г/моль. Ван-дер-Ваальсовы силы наностерического отталкивания начинают проявляться на расстоянии ≈ 11 нм, а эластичность боковых ответвлений ГПЭ – ≈ 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

За счет взаимодействия делокализованных отрицательных зарядов карбоксильных групп макромолекул ГПЭ с иммобилизованными и частично нейтрализованными катионами кальция цементных нановяжущих в начальной стадии взаимодействия осуществляется поверхностная адсорбция гиперпластификатора. В результате после адсорбции ГПЭ на поверхности гидратированных цементных микрогранул (размером ≈ 20 – 30 мкм) микрочастицы гидросиликатов кальция начинают отталкиваться друг от друга и сильнее диспергируются. Супрамолекулярный механизм действия ГПЭ основан на физико-химическом «выталкивании» части молекул воды из адсорбционного слоя на поверхности цементных нановяжущих в диффузный слой, а это увеличивает подвижность бетонного строительного материала.

Отдельные сегменты макромолекул ГПЭ «выходят» в диффузный слой дисперсных наносистем: за счет латеральных взаимодействий (анионов функ-

циональных групп, гидрофобных фрагментов и т.п.) усиливают пластифицирующий эффект цементных нановязущих. На поверхности фрактальных кластеров гидросиликатов кальция (более корректно аквакомплексов тетраэдрических полисиликатов) цементных микрочастиц (рис. 1) формируется структурированный гидратный нанослой (размером ≈ 70 нм), и диапазон сохраняемости подвижности бетонных стройматериалов увеличивается до 4–5 часов.

Механизм действия пластифицирующих супрамолекулярных нанодобавок ГПЭ основывается на хемосорбции макромолекул на поверхности микрочастиц цементного клинкера и усилении электростатического отталкивания. При этом формируется двойной электрический слой, что приводит к смещению значений ζ -потенциала в более электроотрицательную область и способствует диспергированию нановязущих за счет пространственного отталкивания [11]. Супрамолекулярное взаимодействие «якорных» функциональных групп ГПЭ с катионами твердой фазы цементных микрочастиц и одновременная стерическая (трехмерная пространственная) стабилизация полиэтиленгликольными радикалами придает необходимые реологические характеристики строительным наноконпозициям. Объемные макромолекулы ГПЭ адсорбируются на поверхности микрочастиц цемента и усиливают диспергирование за счет стерического отталкивания (рис. 2).

В зависимости от условий синтеза можно получить макромолекулы ГПЭ различной структуры основной и боковых полиэфирных цепей, а это позволяет конструировать эффективные суперпластификаторы с разным соотношением стерического фактора и плотности анионного заряда в макромолекуле с учетом состава нановязущего строймате-

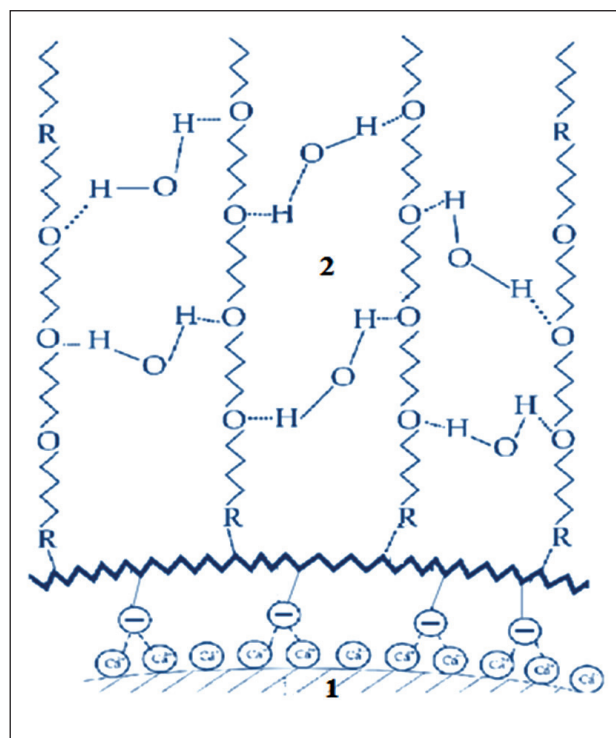


Рис. 1. Схема формирования на поверхности фрактальных кластеров микрочастиц гидросиликатов кальция (1) цементных вяжущих адсорбционного нанослоя гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров (2)

риала. Присутствие ионных зарядов основной цепи макромолекул ГПЭ обеспечивает формирование электростатического эффекта, тогда как боковые гребни вызывают пространственное отталкивание, что усиливает диспергирующее воздействие супра-

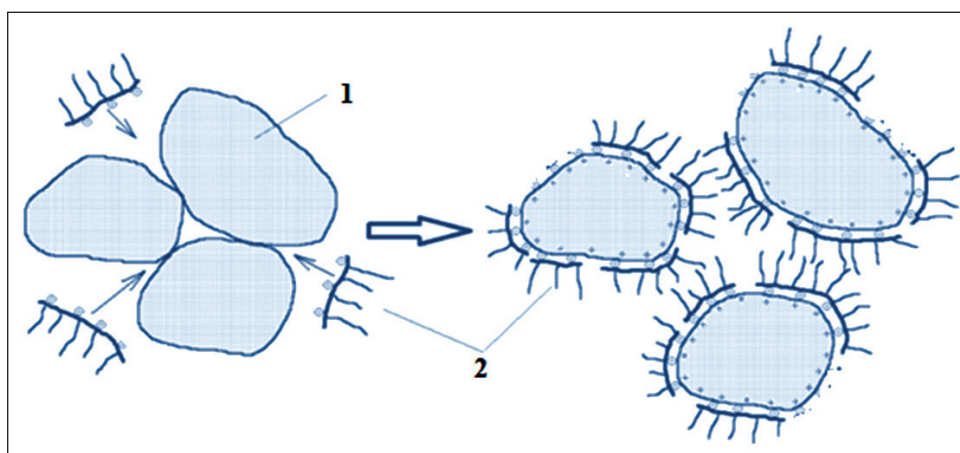


Рис. 2. Супрамолекулярный механизм воздействия на цементные нановязущие (1) макромолекул гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров (2)

молекулярного механизма: межфазовая энергия сцепления цементных нановязущих уменьшается, степень дезагрегации увеличивается.

ОБСУЖДЕНИЕ

Экономическое использование пластифицирующих нанодобавок в бетонном производстве технологично, т.к. позволяет управлять надежностью набора прочности строительных нанокомпозитов на базе фрактальных кластеров гидросиликатов кальция цементных вяжущих. При помощи суперпластифирующих ГПЭ можно увеличить плотность бетонных нанокомпозитов за счет уменьшения количества массы воды к соотношению массы цемента (вода/портландцемент) до оптимального 0,3; при этом сохранить хорошую перекачиваемость и управлять надежностью однородности. Сравнительное исследование влияния инновационных совместимых ГПЭ в количестве от 0,1 до 0,9% на подвижность бетонной композиции, которую определяли измерением осадка конуса (рис. 3) на физико-химическую кинетику твердения цементных нановязущих, показало, что они превосходят по технологическим показателям традиционные лигносульфонатные, меламина- и нафталинформальдегидные полимеры.

На сегодняшний день еще не существует универсальной пластифицирующей нанодобавки, которая демонстрирует одинаково высокую эффективность независимо от характеристик исходного сырья и технологии производства цементных вяжущих. Главный недостаток использования суперпластификаторов – воздухововлечение (5% и более), а эта проблема решается добавлением пеногасителей или воздухоу-

даляющих нанодобавок. Для каждого конкретного случая цементного нановязущего приходится подбирать суперпластификаторный компонент в соответствии с эксплуатационными параметрами технологии получения бетонных композитов управляемого твердения с наполнителями (заполнителями).

Супрамолекулярные ГПЭ с повышенным электростатическим эффектом быстрее взаимодействуют с гидратированными цементными нановязущими и способны оказывать интенсифицирующее действие на процессы гидратации. В качестве результата это приводит к ускоренному росту фрактальных наночастиц [12] на поверхности частиц клинкера и повышению прочности бетонного нанокомпозита в течение 8–12 часов. Несмотря на более высокую цену ГПЭ при комплексной оценке, которая учитывает факторы: качество, технологические параметры, экономию цементных вяжущих и др., себестоимость бетонных нанокомпозитов с использованием поликарбоксилатных гиперпластификаторов [13, 14] получается ниже, чем с использованием более дешевых на базе лигносульфонатов, сульфированных меламина- и нафталинформальдегидных макромолекул.

При минимальных дозировках совместимые ГПЭ позволяют обеспечивать нерасслаиваемость и удобоукладываемость [15, 16] бетонных композиций и их высокие эксплуатационные характеристики, в том числе и повышенную коррозионную устойчивость. Это важно как с экономической точки зрения, так и с точки зрения управляемого повышения технологических характеристик бетонов или других строительных смесей, таких как гипсовые [17], цементные и т.д., в частности, снижения их ползучести и усадочных деформаций, а также возможности получе-

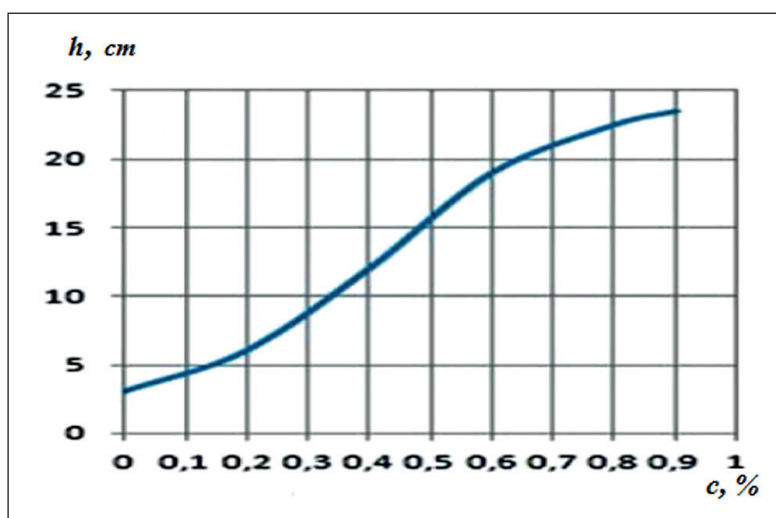


Рис. 3. Влияние концентрации суперпластификатора (с) на подвижность (осадка конуса – h) бетонной нанокомпозиции при соотношении вода/цемент = 0,3

ния высокопрочных (55÷80 МПа) стройматериалов управляемым твердением.

Новые эффективные пластифицирующие нанодобавки [18–22] все шире используются в стройиндустрии, например, для управления реологическим поведением дисперсных систем в процессе 3D-печати; в производстве самоуплотняющихся бетонных нанокомпозиций: при этом усиливается долговечность строительных конструкций, а первоначальные недостатки ГПЭ: вовлечение воздуха, замедление гидратации (твердения) и высокая стоимость — были в настоящее время успешно преодолены. Основное функциональное назначение современных гиперпластификаторов — снижение вязкости бетонной смеси до высокоподвижной консистенции, что обеспечивает управляемую перекачиваемость насосами. Следует также отметить, что востребованные инновационные ГПЭ результативно

используются в современной ресурсосберегающей стройиндустрии для утилизации техногенных отходов, в т.ч. отвальных зол [23–25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

В заключение можно сделать вывод, что разветвленная гребнеобразная наноструктура поликарбоксилатных эфиров проявляет эффективные технологические характеристики суперпластификаторов для бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей. Использование экономичных ГПЭ позволяет целенаправленно управлять надежностью твердения и регулировать процессами структурообразования за счет электростатических и стерических механизмов воздействия и создавать высококачественные композиционные стройматериалы различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. — 2020. — Том 12, № 3. — С. 130–139. — DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139.
2. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. et al. Mechanisms of cement hydration // Cement and Concrete Research. — 2011. — V. 41. — No. 12. — P. 1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.
3. Гасиев А.А., Беппаев З.У., Хасауов Ю.М. Исследование динамики и уровня набора прочности бетона, уложенного в стальную несъемную опалубку // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. — 2015. — № 6. — С. 70–76.
4. Афанасьев Г.А. Сохранение технологических и реологических свойств бетонных смесей при транспортировке, подаче и укладке в опалубочные системы // Технологии бетонов. — 2018. — № 5–6. — С. 32–35.
5. Журавлева М.И., Иванова О.В., Халиков Р.М. Управление технологическими характеристиками вяжущих материалов поликарбоксилатными суперпластификаторами // Сб. XII Междунар. конф. «Актуальные проблемы науки и техники-2019». — Уфа: Изд-во «УГНТУ», 2019. — Т. 2. — С. 111–113.
6. Paul S.C., Rooyen A.S., Gideon P.A. et al. Properties of cement — based composites using nanoparticles: A comprehensive review // Construction and Building Materials. — 2018. — V. 189. — P. 1019–1034. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062.
7. Аленичев М.К., Дрожденникова Е.Б., Левин А.Д., Нараев А.И. Патент 2714751 РФ МПК С1. Способ оценки агрегации наночастиц в коллоидных растворах / 2020. Бюл. № 5.
8. Минаков Ю.А., Кононова О.В., Анисимов С.Н., Грязина М.В. Управление кинетикой твердения бетона при отрицательных температурах // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 4–2. — С. 307–311.
9. Богданов Р.Р., Пашаев А.В., Журавлев М.В. Влияние пластифицирующих добавок на основе эфира поликарбоксилата и полиарила на физико-технические свойства цементных композиций // Вестник технологического университета. — 2018. — Т. 21, № 11. — С. 45–49.
10. Сивцов Е.В., Гостев А.И., Родионова В.Д. и др. Синтез и свойства суперпластификаторов цементных смесей на основе сополимеров акриловой кислоты с метоксиполиэтиленгликоль метакрилатами // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — 2018. — № 47. — С. 50–56.
11. Yamada K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers // Cement and Concrete Research. — 2011. — V. 41. — P. 793–798.
12. Синицин Д.А., Халиков Р.М., Булатов Б.Г. и др. Технологические подходы направленного структурообразования нанокомпозиций строительного назначения с повышенной коррозионной устойчивостью // Нанотехнологии в строительстве. — 2019. — Том 11, № 2. — С. 153–164. — DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164.
13. Dalas F., Pourchet S., Rinald D. et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C_3A – $CaSO_4$ hydration // Cement and Concrete Research. — 2015. — V. 69. — P. 105–113. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.12.007.

14. Иванов Л.А., Капустин И.А., Борисова О.Н. и др. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 71–76. – DOI: [10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76).
15. Скрипкюнас Г., Яковлев Г.И., Карпова Е.А. и др. Изменение реологических свойств наномодифицированных цементных систем во времени // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – № 2. – С. 43–50.
16. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Модель и механизм стабилизации углеродных нанотрубок пластификатором на поликарбоксилатной основе // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12, № 7. – С. 724–752.
17. Халиков Р.М., Синицина Е.А., Силантьева Е.И. и др. Модифицирующее усиление твердения прессованных строительных гипсовых нанокомпозитов // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 5. – С. 549–560. – DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-5-549-560](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-5-549-560).
18. Михайлова Н.Н., Красько С.А., Богомазова А.А., Шавшукова С.Ю. Базовые гетероциклические и биоорганические соединения. – Уфа: УГНТУ, 2013. – 98 с.
19. Зоткин А.Г. Критерии эффективности суперпластификаторов в бетоне // Технологии бетонов. – 2017. – № 3–4. – С. 31–35.
20. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 107–122. – DOI: [10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122).
21. Иванова О.В., Короткова Л.Н., Халиков Р.М. Инновационные подходы управления качеством создания пластифицирующих добавок // Сб. 10-й Всерос. конф. «Совр. инновации в науке и технике». – Курск: ЮЗГУ, 2020. – С. 131–134.
22. Синицин Д.А., Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р. и др. Применение самоуплотняющихся бетонных смесей в практике строительства Республики Башкортостан // Строительные материалы. – 2019. – № 12. – С. 45–51. – DOI: [10.31659/0585-430X-2019-777-12-45-51](https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-777-12-45-51).
23. Халиков Р.М., Иванова О.В. Технологические схемы решения экологических проблем регионального производства материалов // Nauka-Rastudent.ru. – 2014. – № 3(03). – С. 10.
24. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 1. – С. 25–41. – DOI: [10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41).
25. Гусев Б.В. Бетоны с наполнителями различной дисперсности и их наномодификация // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 4. – С. 384–393. – DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Халиков Рауф Музагитович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», архитектурно-строительный институт, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7584-5516>, e-mail: rauf_khalikov@mail.ru

Иванова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление и сервис в технических системах», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-2004>, e-mail: olgachemist@mail.ru

Короткова Людмила Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1402-7610>, e-mail: korotkova-lyuda76@mail.ru

Синицин Дмитрий Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, e-mail: d4013438@yandex.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 26.08.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 23.09.2020.

Статья принята к публикации: 25.09.2020.