СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Научная статья
УДК 691
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109

CC BY 4.0

Методологическое обоснование выбора стабилизатора суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута

Светлана Васильевна Самченко, Ирина Васильевна Козлова, Ольга Викторовна Земскова, Марина Олеговна Дударева*

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: modudareva@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Современный этап развития строительной индустрии и строительного материаловедения предполагает внедрение и широкое применение нано- и тонкодисперсных частиц, способных улучшить свойства традиционных материалов. Однако для этого необходимо обеспечить стабилизацию нано- и тонкодисперсных компонентов цементной системы. В качестве стабилизаторов могут применяться пластифицирующие добавки. Немаловажно установить их концентрацию. В связи с чем была обозначена цель работы, которая заключается в методологическом обосновании как стабилизирующего действия различных типов пластификаторов на суспензию тонкодисперсного синтетического титаната висмута, используемого в модифицировании цементных систем, так и установления пределов их оптимальных концентраций. **Методы и материалы.** Основные исследования в работе направлены на установления пределов оптимальных концентраций поликарбоксилатного и сульфонафталинформальдегидного пластификаторов. Определение пределов оптимальных концентраций пластификаторов проводили с помощью метода солюбилизации красителя, сталагмометрического и кондуктометрического методов, также проводились исследования по установлению стабилизирующего действия пластификаторов на суспензию тонкодисперсных частиц титаната висмута. **Результаты.** Для установления пределов оптимальной концентрации, способной обеспечить стабилизацию тонкодисперсных частиц титаната висмута в суспензии, были определены ККМ методом солюбилизации красителя, сталагмометрическим и кондуктометрическим методами. Установлено, что для пластификатора на поликарбоксилатной основе характерна одна точка ККМ, а для пластификатора на сульфонафталинформальдегидной основе характерны 2 точки ККМ: $ККМ_1$ и $ККМ_2$. При $ККМ_1$ формируются неустойчивые сферические мицеллы, которые переходят в устойчивые в точке $ККМ_2$. При концентрациях, превышающих значение $ККМ_2$, происходят полиморфные превращения сферических мицелл в несферические асимметрические мицеллы. То же самое прослеживается для ККМ поликарбоксилатного пластификатора только в один этап, из чего можно сделать вывод, что выше ККМ для поликарбоксилатного пластификатора и $ККМ_2$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора увеличивать концентрацию пластификаторов нельзя, что связано со структурными изменениями мицелл пластификаторов. Таким образом, предполагается, что для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута необходимо применять концентрацию пластификаторов в пределах, не превышающих значения ККМ для поликарбоксилатного пластификатора, и $ККМ_1$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора. **Заключение.** На основании совокупности всех проведенных исследований были установлены пределы оптимальных концентраций пластификаторов для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута в суспензии. Для поликарбоксилатного пластификатора предел оптимальных концентраций составил 1,1–1,5 г/л; для сульфонафталинформальдегидного пластификатора – 2,2–4,0 г/л.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тонкодисперсная добавка, пластификатор, титанат висмута, критическая концентрация мицеллообразования, методология, агрегативная и седиментационная устойчивость.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О. Методологическое обоснование выбора стабилизатора суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 2. С. 97–109. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109. – EDN: CIBCPP.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития строительной индустрии и строительного материаловедения предполагает внедрение и широкое применение нано- и тонкодисперсных частиц, способных улучшить свойства традиционных материалов, таких как бетон, стекло, полимерные и керамические материалы, из-

© Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О., 2023

делия из древесины и покрытия: повысить их прочностные характеристики, долговечность, морозостойкость, коррозионную стойкость [1–5]. Наномодифицирование способно также придать материалам новые уникальные свойства, например, такие как способность к самоочищению и самовосстановлению, супергидрофильность, энергоэффективность, экологичность [6, 7]. Учеными разных стран активно изучается влияние наночастиц металлов, оксидов металлов, углеродных наносистем на формирование структуры строительных материалов и зависимости их свойств от структурообразования [8–10].

К одной из основных задач нанохимии в строительном материаловедении можно отнести поиск и синтез наноразмерных частиц, структур и тонкодисперсных материалов, который рассматривается в ключе двух основных направлений: синтез «сверху-вниз», заключающийся в дроблении, помоле, ультразвуковом диспергировании, пиролизе, механохимическом измельчении макрообъектов до наномасштабов, и получение нанообъектов путем «снизу-вверх», состоящим в организации частиц атомарного и молекулярного масштаба, в наноструктурированные объекты путем, например, таких химических методов, как соосаждение солей, золь-гель и гидротермального синтеза [11].

Исследования, направленные на улучшение свойств бетона и цементных систем, являются приоритетной задачей научных исследований в силу того что на их базе создается большинство ключевых конструкционных, антикоррозионных, отделочных и декоративных изделий и материалов. Введение в состав цементного композита нано- и тонкодисперсных добавок способно положительно повлиять на структурообразование и физико-механические характеристики бетона и цементного камня [12–15].

Одной из немаловажных проблем модифицирования цементного камня тонкодисперсными добавками является выбор оптимального способа введения добавки в состав цементного композита, который может осуществляться различными методами, например, в процессе совместного помола минералов цементного клинкера, и добавки, в качестве сухого компонента к цементному вяжущему или вместо воды затворения при получении цементного раствора. Однако на данном этапе возникает ряд трудностей, связанных с тем, что тонкодисперсные частицы, обладающие высокоразвитой поверхностью и избыточной поверхностной энергией, склонны к процессу агломерации, который препятствует равномерному распределению частиц добавки в объёме цементного композита [5, 16, 17].

Данная проблема может быть решена при помощи стабилизации суспензии тонкодисперсных частиц добавки, которая будет вводиться в состав цементного композита вместо воды затворения с помощью стабилизаторов – органических высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с дифильным строением молекул, имеющих полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную) группы. ПАВ способны адсорбироваться на поверхности частиц и придавать системе агрегативную и седиментационную устойчивость, то есть препятствовать укрупнению и дальнейшему оседанию частиц с разрушением дисперсной системы [4, 5, 18]. Известно, что стабилизации тонкодисперсных частиц в водной и водно-полимерной системе способствует также ультразвуковая обработка суспензии: ультразвуковые колебания способствуют более активному процессу дополнительного измельчения частиц с формированием новых межфазных поверхностей, на которых могут закрепляться молекулы ПАВ, что приводит в итоге к более равномерному распределению тонкодисперсных частиц в объеме водно-полимерной среды и, как следствие, к более однородному распределению частиц добавки в объеме цементного композита [4, 5, 19].

Современная строительная индустрия представляет широкий спектр ПАВ – пластифицирующих добавок для цементных материалов, которые используются для увеличения подвижности бетонной смеси при сохранении оптимального водоцементного соотношения, предотвращают расслаивание бетонной смеси и водоотделение, интенсифицируют процессы гидратации минералов цементного клинкера, способствуя формированию более плотной прочной микроструктуры цементного камня с меньшим количеством пор. Широко применяются пластификаторы на основе лигносульфонатов, полимеламиновых и полинафталиновых сульфонатов, поликарбоксилатов, эфиров полиарилов. В результате хемосорбции на поверхности зерен цемента формируется обволакивающая гелеобразная пленка, где функциональные ионогенные группы макромолекул пластификатора придают зернам цемента одноименный заряд, способствуя расталкиванию частиц, а длинные углеводородные радикалы обеспечивают стерический фактор диспергирования частиц цемента, создавая таким образом стабилизированную коллоидную систему [20–21]. Аналогично действие пластификаторов может быть распространено на процесс стабилизации суспензии тонкодисперсных частиц добавок.

Немаловажное значение имеет тот факт, что растворение ПАВ в воде имеет свои особенности: до определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), раствор представляет собой молекулярно-дисперсную систему, а при концентрациях, превышающих это значение, – коллоидную дисперсную систему,

в которой молекулы пластификатора организованы в ассоциаты-мицеллы. Особенности такой мицеллярно структурированной дисперсной системы препятствуют процессу стабилизации тонкодисперсных частиц как цемента, так и добавки. В том случае если водно-полимерная суспензия частиц приготовлена с применением суперпластификатора в концентрации, превышающей значение критической концентрации мицеллообразования, не будет достигнут необходимый эффект диспергирования частиц суспензии добавки и зерен цемента при затворении образцов [22].

Таким образом, при выборе вида стабилизирующего ПАВ для суспензии частиц тонкодисперсной добавки необходимо учитывать не только тип пластификатора, но и его концентрацию. В связи с чем была обозначена цель работы, которая заключается в методологическом обосновании как стабилизирующего действия различных типов пластификаторов на суспензию тонкодисперсного синтетического титаната висмута, используемого в модифицировании цементных систем, так и установления оптимальных пределов их концентраций.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Объектом исследования являются два типа пластификатора: поликарбоксилатный пластификатор Melflux 5581F (BASF, Германия) и сульфонафталинформальдегидный пластификатор российского производства С-3. Данные пластификаторы рассматриваются в качестве стабилизаторов суспензий тонкодисперсной добавки титаната висмута и далее будут обозначаться Sp_1 – пластификатор на поликарбоксилатной основе; Sp_2 – пластификатор на сульфонафталинформальдегидной основе.

Оценка стабилизирующего действия пластификаторов будет проведена на суспензии тонкодисперсной добавки титаната висмута состава $Bi_4Ti_3O_{12}$, полученной на основе системы TiO_2–Bi_2O_3 (79,5% Bi_2O_3 – 20,5% TiO_2) по твердофазной технологии.

Твердофазный синтез добавки осуществлялся следующим образом: исходные прокаленные в муфельной печи для удаления сорбированной воды и углекислого газа оксиды взвешивали на аналитических весах в рассчитанных по уравнению реакции (1) количествах, перетирали в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта для улучшения гомогенизации, прессовали в таблетки и отжигали в муфельной печи с промежуточными перешихтовками в температурном интервале 650–800°С, суммарное время отжига 24 часа. В соответствии с данными рентгенофазового анализа получены однофазные образцы, соответствующие чистой фазе титаната висмута (рис. 1).

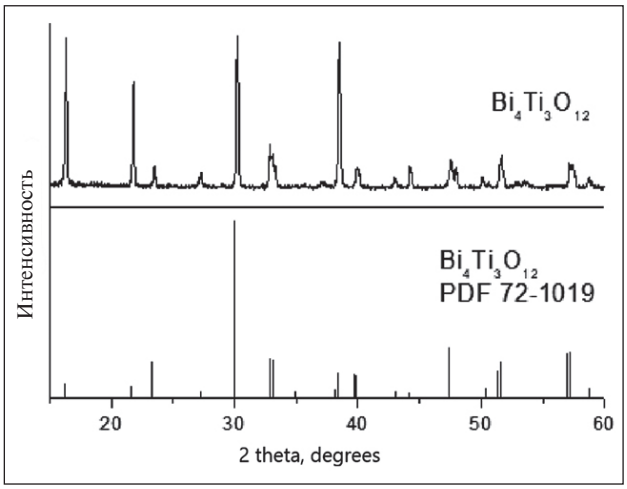

Рис. 1. **Рентгенофазовый анализ образцов добавки**

$$2Bi_2O_3+3TiO_2 \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12}. \quad (1)$$

В качестве модельной дисперсионной средой полученной тонкодисперсной добавки титаната висмута применялась дистиллированная вода (pH = 5,5).

В связи с тем, что тонкодисперсные частицы в суспензии склоны к процессам агрегации с последующей седиментацией, возникает необходимость в стабилизации суспензии и определении оптимальной концентрации стабилизирующего компонента. Таким образом, предметом исследования является методология выбора оптимальной концентрации стабилизаторов суспензии тонкодисперсного титаната висмута и подтверждение правильности установления оптимального параметра посредством статистической обработки результатов эксперимента.

В методологию исследований входят:

– определение поверхностно-активных свойств и защитного числа пластификаторов;
– установление пределов оптимальных концентраций для достижения стабилизирующего действия на тонкодисперсные частицы добавки.

В методологию исследований поверхностно-активных свойств входят определение поверхностного натяжения растворов пластификаторов и гиббсовской адсорбции и установление на основании полученных результатов ККМ для выявления оптимальных значений концентраций стабилизаторов.

Определение поверхностного натяжения и гиббсовской адсорбции проводили согласно методике, описанной в работе [5].

Для выбора оптимальных пределов концентраций стабилизаторов устанавливали ККМ методом солюбилизации красителя сталагмометрическим и кондуктометрическим методами.

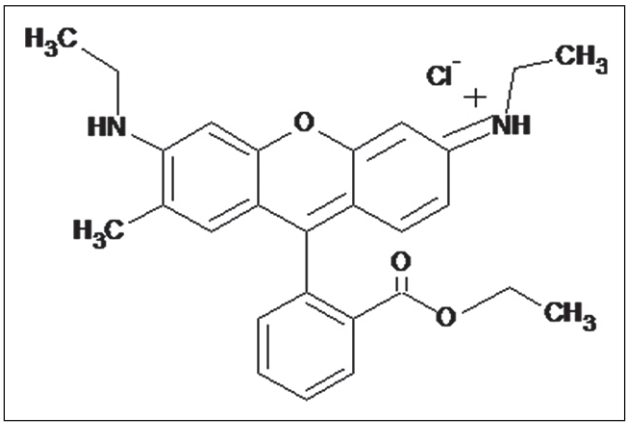

Рис. 2. **Структура катионного красителя Родамина 6Ж**

Метод солюбилизации красителя основан на определении ККМ с помощью визуальной оценки изменения флуоресценции красителя Родамина 6Ж (рис. 2) в истинном и мицеллярном растворах.

Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом основано на сравнении количества капель исследуемого раствора и стандартной жидкости (дистиллированная вода), вытекающих из сталагмометра.

Для сильно разбавленных растворов пластификатора поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma(ПАВ) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(ПАВ)}, \quad (2),$$

где σ(ПАВ) – поверхностное натяжение исследуемого раствора ПАВ, Н/м;

$\sigma(H_2O)$ – поверхностное натяжение растворителя, Н/м;

$n(H_2O)$ – число капель растворителя;

n(ПАВ) – число капель исследуемого раствора ПАВ.

По полученным данным строились изотермы поверхностного натяжения пластификаторов, точка излома на которой соответствует ККМ.

Измерения электропроводности раствора пластификатора с помощью кондуктометра (рис. 3) осуществляли следующим образом: готовили растворы пластификаторов различной концентрации, наливали их в химические стаканы на уровень 3–4 см; погружали прибор в раствор и снимали показания прибора.

По полученным данным строились графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма концентрации. Излом на кривой концентрационной зависимости соответствует точке ККМ.

В работе проводились исследования по стабилизации тонкодисперсных частиц. Показателем защитного действия стабилизатора принято считать защитное число, которым обозначают минимальное

Рис. 3. **Измерение электропроводности раствора пластификатора с помощью кондуктометра**

количество вещества, требуемое для стабилизации единицы объема суспензии.

Защитное число S (г/л) рассчитывается по следующей формуле:

$$S = C_{ст} \cdot V_{защ}/V, \quad (3)$$

где $C_{ст}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/л;

$V_{защ}$ – объем раствора стабилизатора, мл;

V – объем суспензии, мл.

Фазовый состав добавки устанавливали с помощью рентгенофазового анализа, который выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного (графитового монохроматора) $Cu_{Kα}$ – излучения, $λCu_{Kα}$ = 1,54056 Е. Скорость поворота счетчика при съемке составляла 2 град/мин. Дифрактограммы были сняты в диапазоне углов 2θ = 0,05° и временем экспозиции τ = 5 сек.

Процесс адсорбции молекул ПАВ на частицах добавки подтверждали с помощью ИК-спектроскопического анализа на ИК – Фурье спектрометре Nicolet iS10 в спектральном диапазоне 3200 – 600 $см^{-1}$ в таблетках с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения плотной и прочной структуры цементного камня, а также придания ряда других

полезных свойств (биоцидных, фотокаталитических и т.д.) в цементную систему вводятся тонкодисперсные добавки. Чтобы достичь нужного результата, необходимо, чтобы тонкодисперсные частицы добавки были распределены в цементной системе равномерно. Для этого требуется уделять внимание стабилизации тонкодисперсных частиц. Одним из способов стабилизации является введение стабилизаторов, в качестве которых применяют, чаще всего, ионогенные пластифицирующие добавки. Для достижения максимального стабилизирующего действия пластификатора необходимо установить его оптимальную концентрацию, которая должна быть меньше ККМ. В случае перехода раствора пластификатора в мицеллярную форму, стабилизации частиц добавки наблюдаться не будет.

Существует несколько различных методик фиксации точки ККМ, которые основаны на скачкообразном изменении физико-химических характеристик в этой области, связанных с переходом истинного раствора в коллоидную ультрамикрогетерогенную систему – золь, при котором происходит формирование новой фазы. Часто ККМ определяют по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ, электропроводности, оптических свойств системы (мутности, светорассеяния, коэффициента преломления), вязкости.

В данной работе для определения ККМ пластификаторов Sp_1 и Sp_2 применяли визуальный метод оценки изменения окраски (солюбилизация) красителя, сталагмометрический и кондуктометрический методы.

На первом этапе оценку ККМ проводили с помощью визуальной оценки изменения флуоресценции красителя Родамина 6Ж. Данный способ основан на регистрации изменения цвета раствора красителя в истинном и мицеллярном растворе ПАВ. Ниже ККМ ПАВ представляет собой истинный раствор, окраска его при добавлении Родамина 6Ж имеет один оттенок. Выше ККМ начинают образовываться мицеллы, и краситель внедряется внутрь мицелл, при этом окраска раствора меняется.

Для определения ККМ готовили серию растворов пластификаторов на дистиллированной воде (табл. 1) путем разбавления в два раза исходной концентрации.

Исходные концентрации Sp_1 – 2,5 г/л, Sp_2 – 10 г/л, при которых растворы пластификаторов представляют собой прозрачные растворы без видимой мутности. Для Sp_2 дополнительно были выбраны концентрации 15, 8, 6 г/л. Приготовленные растворы отбирали в чистые пробирки по 5 мл, и в каждую пробирку пипеткой вносили 5 мл раствора Родамина 6Ж с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, после чего наблюдали переход окраски красителя из красной в желтую (усиление флуоресценции) при концентрациях 0,63–1,3 г/л (рис. 4).

Для уточнения значения ККМ далее готовили четыре раствора пластификатора из диапазона концентрации 0,63 г/л (раствор а) и 1,3 г/л (раствор б) (табл. 2).

По результатам исследований по методу солюбилизации красителя, согласно рис. 4 установлено, что переход окраски Родамина 6Ж наблюдается в растворе с концентрацией 1,0 г/л для Sp_1 (рис. 4а),

Таблица 1
Концентрации растворов пластификаторов

Стабилизатор	Концентрации растворов стабилизаторов, г/л
Sp_1	2,5; 2; 1,5; 1,3; 1,13; 1; 0,89; 0,76; 0,63; 0,31; 0,16; 0,078; 0,039
Sp_2	15; 10; 8; 6; 5; 4; 2,5; 1,25; 0,625; 0,321; 0,156; 0,078

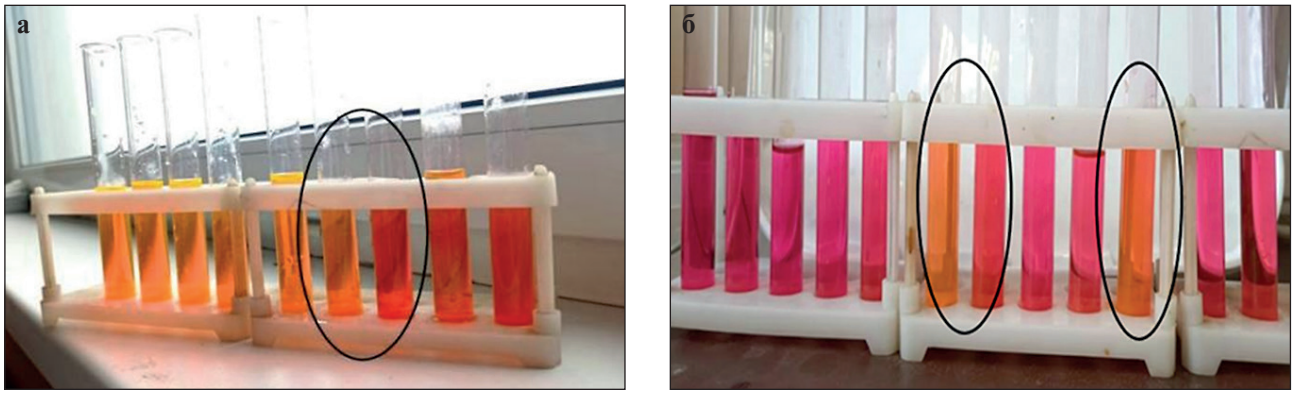

Рис. 4. **Переход окраски Родамина-6Ж в растворах Sp_1 (а) и Sp_2 (б)**

Таблица 2
Серия растворов пластификатора для уточнения ККМ

№ пробирки	Объемы растворов пластификатора, мл		Уточненная концентрация раствора а, г/л
	С(а)=0,63 г/л	С(б)=1,3 г/л	
1	1	4	1,8
2	2	3	1,6
3	3	2	1,4
4	4	1	1,2

и в двух растворах для стабилизатора Sp_2 2,5–4 г/л и 8 г/л (рис. 4б). Следовательно, эти концентрации являются ККМ данных стабилизаторов.

Установление точности определения ККМ с помощью данного метода оценивалось посредством статистической обработки данных при доверительной вероятности 0,95 и выборки из 6 определений (табл. 3–4).

Из табл. 3–4 можно сделать следующие выводы:
– для Sp_1 доверительный интервал ККМ колеблется в пределах 0,97–1,07 г/л; для Sp_2 доверительный интервал $ККМ_1$ колеблется в пределах 2,23–3,77 г/л; $ККМ_2$ колеблется в пределах 7,52–9,15 г/л;
– т.к. коэффициент вариации для точки ККМ стабилизатора Sp_1 не превышает 10%, то доверительный интервал в пределах 0,97–1,07 г/л можно считать достоверным;
– т.к. коэффициент вариации для точек $ККМ_1$ стабилизатора Sp_2 значительно превышает 10%, то доверительные интервалы, рассчитанные по исходным данным, достоверными считать нельзя.

Отбросив выпадающие значения, получим следующие результаты для Sp_2:
– $ККМ_1$ = 2,5 г/л;
– т.к. коэффициент вариации для точки $ККМ_2$ стабилизатора Sp_2 не превышает 10%, то доверительный интервал в пределах 7,52–9,15 г/л можно считать достоверным.

Хотя данный метод неточен, но, тем не менее, он позволяет провести первичную оценку диапазона концентраций, в котором находится точка ККМ. Метод солюбилизации красителя наглядно показал, что для Sp_1 характерна одна точка ККМ (в пределах 0,97–1,07 г/л), а для Sp_2 – 2 точки ККМ ($ККМ_1$ = 2,5 г/л, $ККМ_2$ = в пределах 7,52–9,15 г/л). Данный факт свидетельствует о том, что мицеллообразование в растворе стабилизатора Sp_2 происходит в несколько этапов, которым соответствует несколько точек ККМ. $ККМ_1$ = 2,5 г/л, вероятно, отвечает концентрации, при которой формируются сферические мицеллы. При концентрациях, превышающих это значение ($ККМ_2$ = в пределах 7,52–9,15 г/л), происходят полиморфные превращения в мицеллярной дисперсной системе: сферические ассоциаты преобразуются в цилиндрические и дискообразные. То же самое прослеживается для ККМ пластификатора Sp_1 только в один этап. Следовательно, выше ККМ для пластификатора Sp_1 и $ККМ_2$ пластификатора Sp_2 добавлять пластификатор нельзя, что связано со структурными изменениям мицелл пластификаторов. Таким образом, предполагается, что для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута необходимо применять концентрацию пластификаторов в пределах, не превышающих значения ККМ для Sp_1 и $ККМ_1$ для Sp_2.

Таблица 3
Статистическая обработка данных по методу солюбилизации красителя для пластификатора Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S_{\bar{x}}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
1	1	1,02	0,002834	0,05323	0,052	0,0217	0,05324	**0,97**	**1,0749**	**5,2116**	0
2	1										0
3	1										0
4	1										0
5	1										1
6	1,13										–

где X – ККМ, г/л; S – дисперсия; Sx – стандартное отклонение отдельного результата; Sr – относительное стандартное отклонение; $S_{\bar{x}}$ – стандартное отклонение среднего арифметического результата; $\bar{X}\pm\delta$ – доверительный интервал; σ – коэффициент вариации; критерий Q фактический

Таблица 4

Статистическая обработка данных по методу солюбилизации красителя для пластификатора Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S_{\bar{x}}$	δ	$\bar{X}-\delta$	$\bar{X}+\delta$	σ	Q
X_1	1	2,5	3,0	0,6	0,7746	0,2582	0,3162	0,7748	**2,2252**	**3,7748**	**25,82**	0
	2	2,5										0
	3	2,5										0
	4	2,5										1
	5	4										0
	6	4										–
X_2	1	8	8,33	0,6667	0,8165	0,09798	0,3333	0,8167	**7,5167**	**9,1500**	**9,8**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0
	5	8										1
	6	10										-

где X_1 – KKM_1; X_2 – KKM_2

Следующий метод, который будет рассмотрен в нашем исследовании, это сталагмометрический метод. Благодаря ему можно не только определить значения ККМ растворов пластификаторов, но и установить их поверхностное натяжение и гиббсовскую адсорбцию. Для исследований использовалась серия растворов, указанных в табл. 1.

Полученные данные поверхностного натяжения позволили построить изотермы поверхностного натяжения пластификатора в координатах σ-C^{υ} (рис. 5), где υ – это стехиометрический коэффициент электролита.

Для пластификаторов Sp_1 и Sp_2 υ = 2, т.к. число положительных и отрицательных ионов пластификаторов равно 1.

По изломам на изотермах были определены ККМ для Sp_1 и Sp_2. Так же, как и в методе солюбилизации красителя, отмечается одна точка ККМ для Sp_1, которая находится в пределах значений 1,3–1,5 г/л, и две точки ККМ для Sp_2: KKM_1 = 2,5 г/л; KKM_2 = 8–9 г/л.

Установление точности определения ККМ с помощью данного метода оценивалось посредством статистической обработки данных при доверительной вероятности 0,95 и выборки из 6 определений (табл. 5–6).

Из табл. 5–6 можно сделать следующие выводы:

– для Sp_1 доверительный интервал ККМ колеблется в пределах 1,28–1,44 г/л; для Sp_2 довери-

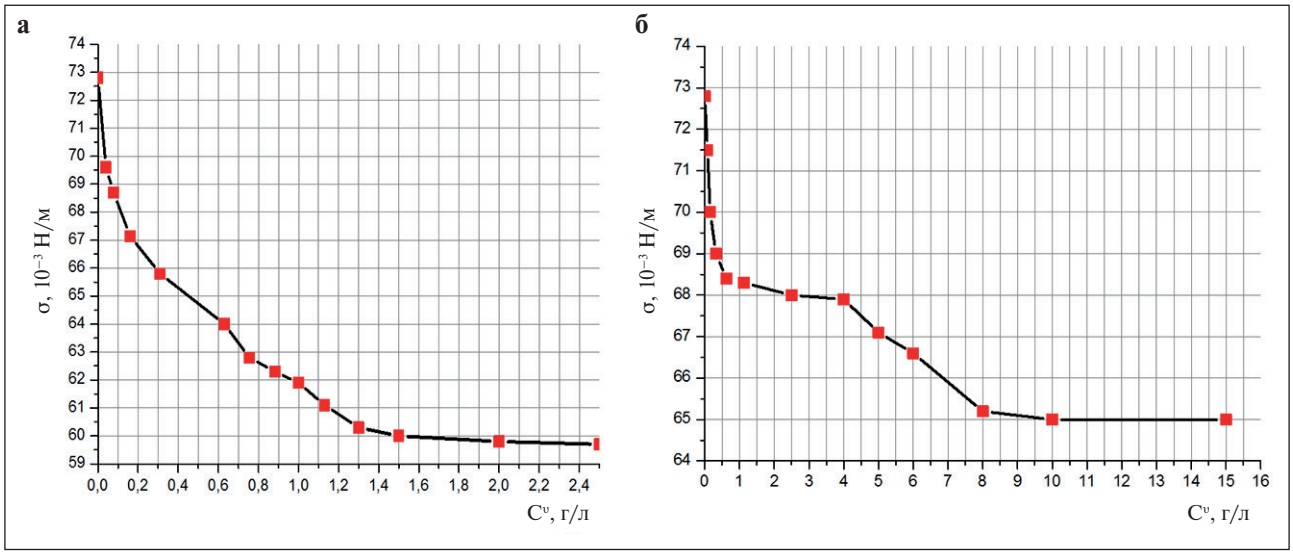

Рис. 5. **Изотермы поверхностного натяжения пластификатора в координатах σ-C^{υ}:** а) Sp_1; б) Sp_2

тельный интервал $ККМ_1$ колеблется в пределах 2,29–2,55 г/л; $ККМ_2$ колеблется в пределах 7,83–8,67 г/л.

– т.к. коэффициент вариации для точек ККМ стабилизаторов Sp_1 и Sp_2 не превышают 10%, то все доверительные интервалы можно считать достоверными.

Из изотерм, представленных на рис. 5, проводили расчеты для построения изотерм гиббсовской адсорбции для данных ионногенных ПАВ $Г = f(c^v)$ (рис. 6).

Изотермы, представленные на рис. 6, показали, что предельная гиббсовская адсорбция для Sp_1 составляет 3,1 моль/м², для Sp_2 гиббсовская адсорбция имеет два предельных значения $Г' = 2,0$ моль/м² и $Г = 3,1$ моль/м².

Вероятно, в этом случае сначала сформировались неустойчивые сферические мицеллы пластификатора Sp_2, которые самодиспергируются, что приводит к нарушению уже сформировавшегося первоначального адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз. При переходе из неустойчивых сферических мицелл в устойчивые с последующими полиморфными превращениями в мицеллярной системе и образованием устойчивых цилиндрических и дискообразных ассоциатов формируется и более устойчивый адсорбционный слой, соответствующий предельному значению $Г = 3,1$ моль/м².

Проведенные исследования поверхностно-активных свойств пластификаторов позволяют предположить, что пластификаторы не только будут адсорбироваться на поверхности раздела фаз вода-воздух, но и образовывать гелеобразные пленки на поверхности тонкодисперсных частиц титаната висмута.

Далее ККМ для пластификаторов определяли кондуктометрическим способом, который также пригоден для определения ККМ ионогенных ПАВ. Данный метод определения ККМ основан на изменении электропроводности растворов в области формирования мицеллярного раствора. Были измерены с помощью кондуктометра значения электро-

Таблица 5

Статистическая обработка данных по сталагмометрическому методу для пластификатора Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
1	1,3	1,3583	0,006417	0,08010	0,05897	0,0327	0,08012	**1,2782**	**1,4384**	**5,90**	0
2	1,3										0
3	1,35										0,25
4	1,35										0,25
5	1,4										0,5
6	1,5										–

Таблица 6

Статистическая обработка данных по сталагмометрическому методу для пластификатора Sp_2

$X_{1,2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	$S\bar{x}$	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
X_1	1	2,25	2,4167	0,01667	0,1290	0,0534	0,0527	0,1291	**2,2875**	**2,5458**	**5,34**	0
	2	2,25										1
	3	2,5										0
	4	2,5										0
	5	2,5										0
	6	2,5										–
X_2	1	8	8,25	0,175	0,4183	0,0507	0,1709	0,418417	**7,831583**	**8,668417**	**5,07**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0,5
	5	8,5										0,5
	6	9										–

где X_1 – $ККМ_1$; X_2 – $ККМ_2$

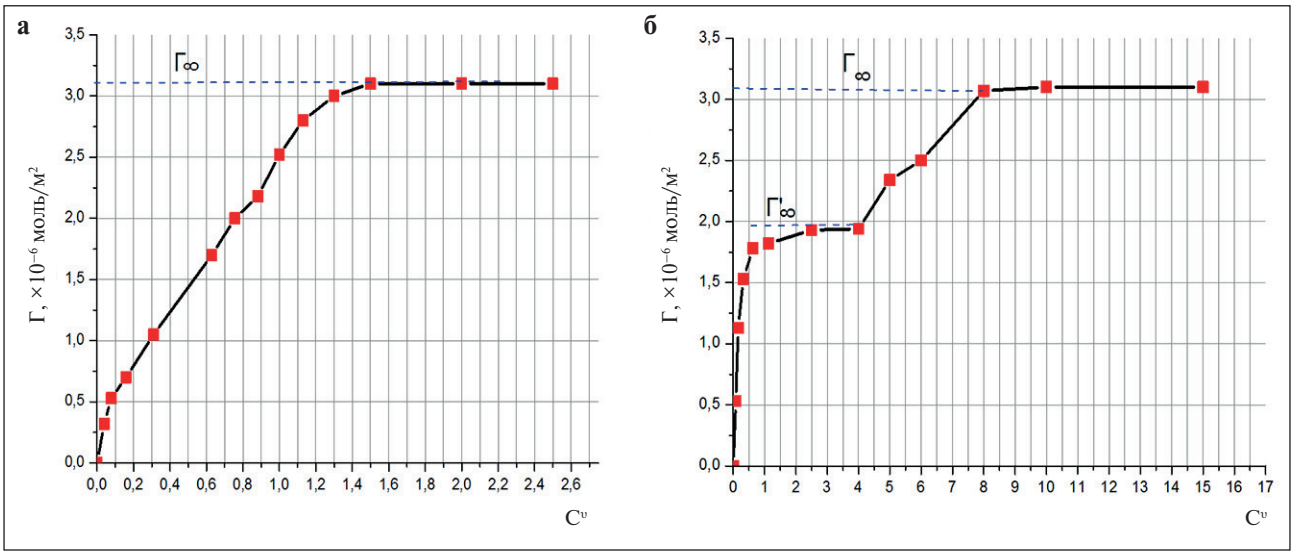

Рис. 6. **Изотермы гиббсовской адсорбции пластификаторов в координатах Г-Cᵛ:** а) Sp_1; б) Sp_2

проводности для серии концентраций пластификаторов согласно табл. 1 и построены логарифмические зависимости lg (ϰ) = f (lg C) для Sp_1 и Sp_2 (рис. 7), по точкам излома определялись ККМ соответствующих пластификаторов.

По изломам на графиках, представленных на рис. 7, были определены ККМ для Sp_1 и Sp_2. Так же, как и в методах солюбилизации красителя и сталагмометрическом методе, отмечается одна точка ККМ для Sp_1, которая равна 1,5 г/л, и две точки ККМ для Sp_2: $ККМ_1$ = 2,5 г/л; $ККМ_2$ = 8 г/л.

Установление точности определения ККМ с помощью данного метода оценивалось посредством статистической обработки данных при доверительной вероятности 0,95 и выборки из 6 определений (табл. 7–8).

Из таблиц 7–8 можно сделать следующие выводы:

– Для Sp_1 доверительный интервал ККМ колеблется в пределах 1,4–1,5 г/л; для Sp_2 доверительный интервал $ККМ_1$ колеблется в пределах 2,22–2,52 г/л; $ККМ_2$ колеблется в пределах 7,82–8,85 г/л.
– Т.к. коэффициент вариации для точек ККМ стабилизаторов Sp_1 и Sp_2 не превышает 10%, то все доверительные интервалы можно считать достоверными.

Для установления концентрации пластификатора, требуемой для защиты суспензий титаната висмута от коагуляции, в дисперсионную среду, содержащую 5% добавки, вводились пластификаторы Sp_1 и Sp_2 в количествах, представленных в табл. 1. Приготовленные суспензии переливались в цилиндры объемом 100 см³ для наблюдения за процессом

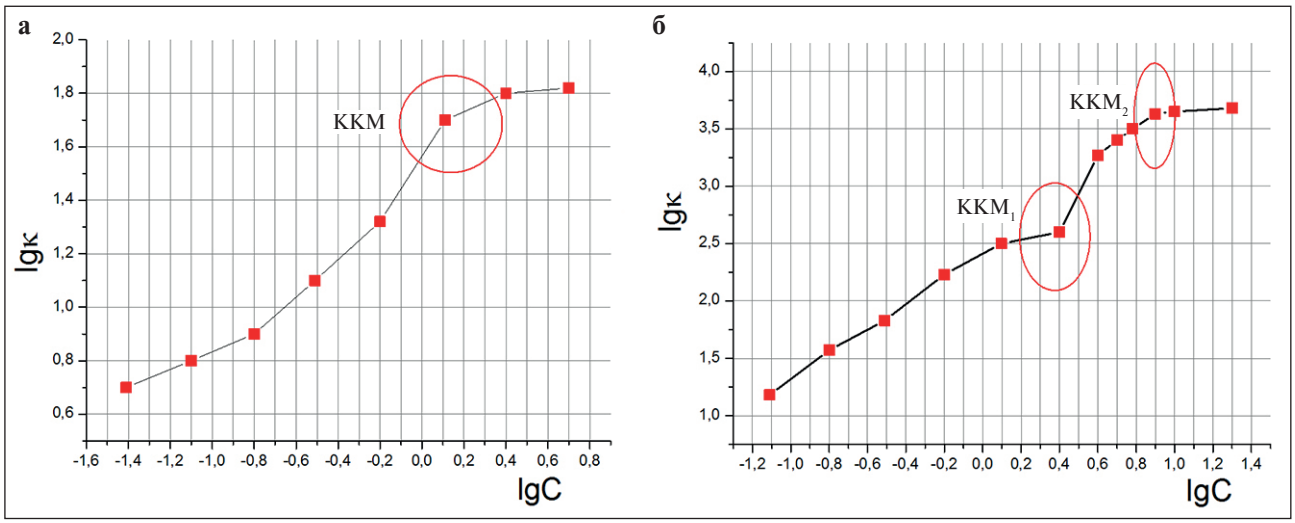

Рис. 7. **Зависимость электропроводности от концентрации растворов пластификаторов:** а) Sp_1; б) Sp_2

Таблица 7

Статистическая обработка данных по кондуктометрическому методу для пластификатора Sp_1

n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	Sx̄	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
1	1,4	1,45	0,003	0,05477	0,0378	0,02236	0,05478	**1,3952**	**1,5048**	**3,79**	0
2	1,4										0
3	1,4										1
4	1,5										0
5	1,5										0
6	1,5										–

Таблица 8

Статистическая обработка данных по кондуктометрическому методу для пластификатора Sp_2

$X_{1, 2}$	n	X	$\bar{X}$	S^2	Sx	Sr	Sx̄	δ	$\bar{X}$– δ	$\bar{X}$+ δ	σ	Q
X_1	1	2,2	2,3667	0,02267	0,1506	0,06361	0,06146	0,150585	**2,216082**	**2,517252**	**6,36**	0
	2	2,2										0,3
	3	2,3										0,7
	4	2,5										0
	5	2,5										0
	6	2,5										–
X_2	1	8	8,3333	0,2667	0,5164	**0,06197**	0,2108	0,5165	**7,8168**	**8,8498**	**6,20**	0
	2	8										0
	3	8										0
	4	8										0,5
	5	9										0,5
	6	9										–

где X_1 – KKM_1; X_2 – KKM_2

седиментации стабилизированных частиц добавки. Наблюдение за процессом стабилизации проводили до полной седиментации шлака (II период оседания частиц). Полученные результаты эксперимента сведены в табл. 9 и 10.

Из приведенных данных в таблицах 9, 10 следует, что при введении пластификаторов в систему «титанат висмута-вода» агрегативная и седиментационная устойчивости суспензий титаната висмута повышаются. Полученные результаты позволили установить защитное число, которое для Sp_1 колеблется в пределах 1.47–2.25 (0,00147–0,00225 г/л), для Sp_2 – 6,25–16 (0,00625–0,016 г/л), что позволяет в дальнейшем рассчитывать необходимое количество пластификатора для стабилизации суспензий титаната висмута.

Установлены оптимальные пределы концентраций пластификаторов, позволяющие стабилизировать тонкодисперсные частицы титаната висмута. Оптимальная концентрация Sp_1 для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута составляет 1,1–1,5 г/л, оптимальная концентрация Sp_2 – 2,5–4,0 г/л. Для Sp_2 дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно, а при введении в количествах выше 10 г/л наблюдается некоторое снижение стабилизирующего действия данного пластификатора, что связано с изменением его мицеллярных свойств и образованием несферических асимметрических мицелл. В результате происходит дестабилизация суспензии, сопровождающаяся совместной седиментацией пластификатора и тонкодисперсных частиц титаната висмута, что недопустимо.

Проведенные исследования по определению оптимальной концентрации пластификаторов двух типов для стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута разными методами показали хорошую сходимость результатов, что свидетельствует о правильности проведенных исследований и возможности использования рассмотренных методов в подборе оптимальной концентрации стабилизатора для стабилизации различных тонкодисперсных систем. В данном случае по совокупности результатов исследований, полученных методами

Таблица 9

Седиментационная устойчивость суспензии титаната висмута, стабилизированного Sp_1

Наименование показателя	№ цилиндра												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Концентрация стабилизатора, г/л	0,039	0,078	0,16	0,31	0,63	0,76	0,89	1,0	1,13	1,3	1,5	2,0	2,5
Защитное число суспензии, $*10^{-3}$ г/л	0,0015	0,006	0,03	0,10	0,40	0,58	0,79	1,0	1,47	1,69	2,25	4,00	6,25
Время окончания полного оседания титаната висмута, ч-мин	1-20	1-40	2-20	3-10	3-40	3-50	4-10	4-50	5-00	5-00	5-00	5-00	5-00

Таблица 10

Седиментационная устойчивость суспензии титаната висмута, стабилизированного Sp_2

Наименование показателя	№ цилиндра											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Концентрация стабилизатора, г/л	0,078	0,156	0,321	0,625	1,25	2,5	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0	15,0
Защитное число суспензии, $*10^{-3}$ г/л	0,006	0,024	0,01	0,39	1,56	6,25	16	25	36	64	100	225
Время окончания полного оседания титаната висмута, ч-мин	0-50	1-30	2-00	2-50	3-20	4-50	4-50	4-50	4-50	4-50	4-30	3-50

солюбилизации красителя, сталагмометрическим и кондуктометрическим методами, а также посредством установления стабилизирующего действия пластификаторов на суспензию тонкодисперсных частиц титаната висмута определены пределы оптимальных концентраций пластификаторов: Sp_1 – 1,1–1,5 г/л; для Sp_2 – 2,2–4,0 г/л.

Подтверждением стабилизирующего действия пластификаторов на тонкодисперсные частицы титаната висмута могут служить результаты ИК-спектроскопического анализа (рис. 8). На рис. 8. представлены ИК-спектрограммы чистого пластификатора Sp_1, тонкодисперсной добавки титаната висмута после УЗ-обработки и комплексной добавки, содержащей стабилизированную посредством ультразвуковой обработки и пластификатора Sp_1 суспензию титаната висмута.

Общий вид ИК – спектров добавки характерен для перовскитоподобных структур: проявляются полосы поглощения в области 600 и 800 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям связи Ti–O в октаэдрической TiO_6 и тетраэдрической TiO_4 группировках.

Полоса в области 2800 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям группы C=O, полоса средней интенсивности в области 1450 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связи OH в гидроксогруппе, 1400–1300 $см^{-1}$ колебаниям связей C-H, наиболее интенсивная полоса поглощения соответствует валентным колебаниям связи C–O, широкая полоса

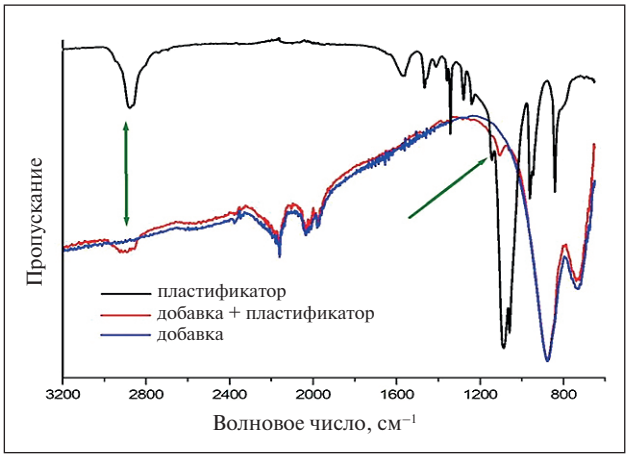

Рис.8. **Результаты ИК-спектроскопического анализа**

в районе 2500 и полоса средней интенсивности около 950 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям гидроксильной группы.

Заметно, что на ИК спектре добавки с пластификатором после УЗ-обработки кроме полос поглощения, соответствующих перовскитным структурам, проявляются малоинтенсивные полосы, соответствующие наиболее интенсивным полосам поглощения пластификатора, что свидетельствует об адсорбции пластификатора на поверхности частиц оксида титана. Это является необходимым условием стабилизации суспензий добавки.

Проведенные исследования позволяют судить о стабилизирующем действии пластификаторов на тонкодисперсную добавку с последующим использованием ее в составе цементной системы. Модифицирование цементных систем тонкодисперсным титанатом висмута способствует улучшению ряда показателей цементного камня, таких как прочность и плотность структуры, коррозионная устойчивость и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута авторами проведена методология исследований, направленная на установление оптимальных концентраций стабилизаторов, являющихся пластификаторами на поликарбоксилатной и сульфонафталинформальдегидных основах. В методологию исследований по определению оптимальной концентрации пластификаторов входили методы солюбилизации красителя, сталагмометрический и кондуктометрический методы, позволяющие определить ККМ и установить пределы оптимальных концентраций.

Проведенные эксперименты показали хорошую сходимость результатов исследований. При определении ККМ методом солюбилизации красителя, сталагмометрическим и кондуктометрическим методами установлено, что для пластификатора на поликарбоксилатной основе характерна одна точка ККМ, а для пластификатора на сульфонафталинформальдегидной основе характерны 2 точки ККМ: $ККМ_1$ и $ККМ_2$.

При $ККМ_1$ формируются неустойчивые сферические мицеллы, которые переходят в устойчивые в точке $ККМ_2$, при концентрациях, превышающих значение $ККМ_2$, происходят полиморфные превращения в мицеллярной дисперсной системе: сферические ассоциаты преобразуются в цилиндрические и дискообразные. То же самое прослеживается для ККМ поликарбоксилатного пластификатора только в один этап, из чего можно сделать вывод, что выше ККМ для поликарбоксилатного пластификатора и $ККМ_2$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора увеличивать концентрацию пластификаторов нельзя, что связано со структурными изменениями мицелл пластификаторов.

Таким образом, предполагается, что для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута необходимо применять концентрацию пластификаторов в пределах, не превышающих значения ККМ для поликарбоксилатного пластификатора, и $ККМ_1$ для сульфонафталинформальдегидного пластификатора.

На основании совокупности всех проведенных исследований были установлены пределы оптимальных концентраций пластификаторов для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута в суспензии. Для поликарбоксилатного пластификатора предел оптимальных концентраций составил 1,1–1,5 г/л; для сульфонафталинформальдегидного пластификатора – 2,2–4,0 г/л.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cai J., Ran Q., Ma Q., Zhang H., Liu K., Zhou Y., Mu S. Influence of a Nano-Hydrophobic Admixture on Concrete Durability and Steel Corrosion. Materials. 2022: 15: 1-11. https://doi.org/10.3390/ma15196842

2. Szostak B., Golewski G.L. (2018). Effect of Nano Admixture of CSH on Selected Strength Parameters of Concrete Including Fly Ash. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/416/1/012105

3. Danoglidis P. A., Falara M. G., Maglogianni M., Konsta-Gdoutos M. S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. 2019: 11(1): 20-27. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27

4. Kozlova I., Zemskova O., Semenov V., Stepina I. Effect of Nano-Aluminum Component on the Cement Properties. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021: 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1079/3/032071

5. Kozlova I., Samchenko S., Zemskova O. Physico-Chemical Substantiation of Obtaining an Effective Cement Composite with Ultrafine GGBS Admixture. Buildings. 2023: 13(4): 1-36. https://doi.org/10.3390/buildings13040925

6. Тюкавкина В. В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. 1(2). 75-82. https://doi.org/10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

7. Ластовка А. В., Данченко Т. В., Петухова И. Я., И. А. Поляков. Нанотехнологии в области производства бетона // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2022. 12, 3(42). 338-349. https://doi.org/10.21285/2227-2917-2022-3-338-349

8. Huseien G. F. A Review on Concrete Composites Modified with Nanoparticles. Journal of Composites Science. 2023: 7(67). https://doi.org/10.3390/jcs7020067

9. Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А. Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементых композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. 481-492. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492

10. Jarolím T., Brozovsky J., Šácha D., Pizurova N. Influence of CNT Addition to the Frost Resistance of Concrete. Key Engineering Materials. 2018: 760: 30-34. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.760.30

11. Abid N., Khan A.M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Haide J., Khan M., Khan Q., Maqbool M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. Advances in Colloid and Interface Science. 2022: 300. https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597

12. Александрова О.В., Нгуен Дык Винь Куанг, Булгаков Б.И. Влияние минеральных добавок на коррозионную стойкость стальной арматуры в железобетонных конструкциях // Строительные материалы. 2023. 1(2). 69-75. https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-810-1-2-69-75

13. Ткач Е. В., Темирканов Р.И., Ткач С.А. Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном для повышения эксплуатационных характеристик // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг Георесурсов. 2021. 332 (5). 215-226. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/5/3204

14. Коледа Е.А., Леонович С.Н., С. А. Жданок С.А., Полонина Е.Н., Будревич Н.А. Физико-механические свойства бетона средней прочности модифицированного углеродной наноструктурированной добавкой // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018: 2: 24-34.

15. Beskopylny A., Shcherban E., Stel'makh S., Mailyan L., Meskhi B., Evtushenko A., Varavka V., Beskopylny N. Nano-Modified Vibrocentrifuged Concrete with Granulated Blast Slag: The Relationship between Mechanical Properties and Micro-Structural Analysis. Materials. 2022: 15(12). https://doi.org/10.3390/ma15124254

16. Krishnaveni C.,Selvan S. Nano-alumina incorporation into concrete by various methods. Materials Today: Proceedings. 2022: 68(9). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.139

17. Oliveira L., Ukei M., Barreto L. Characterization and stabilization of nano-metakaolin colloidal suspensions. Powder Technology. 2021: 383. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.024

18. Ляшенко Д.А., Перфилов В.А., Весова Л.М. Мелкозернистый наномодифицированный бетон // Инженерный вестник Дона. 2022. 10.

19. Хузин А. Ф., Габидуллин М. Г., Рахимов Р. З., Габидуллина А. Н., Стоянов О. В. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками // Вестник Казанского технологического университета. 2013. 5. 115-118.

20. Агзамов Ф. А., Давлетшин Р. Ф., Беляева Е. В. Механизм действия пластификаторов в тампонажных растворах // Нефтегазовое дело. 2017. 15(2). 8-13.

21. Самченко, С. В., Егоров Е.С., Абрамов М.А. Особенности повторного использования цементных суспензий при реализации технологии рециклинга бетонных смесей // Вестник МГСУ. 2021. 16(12). 1573-1581. – https://doi.org/10.22227/1997-0935.2021.12.1573-1581

22. Горбач П. С., Щербин С.А. Научно обоснованный выбор пенообразователя и его концентрации // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. 4(37). 191-199.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-3523-593X

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8269-5624

Земскова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, ov.zemskova@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-9500-2492

Дударева Марина Олеговна – старший преподаватель кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, modudareva@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-6069-0256

ВКЛАД АВТОРОВ

Самченко С.В., Козлова И.В. – научное руководство; итоговые выводы.

Земскова О.В., Дударева М.О. – концепция исследования; написание исходного текста; проведение экспериментальной части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.03.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 06.04.2023.