

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БЕТОНА

Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

Положительная роль добавок-гидрофобизаторов в бетоне несомненна. Однако многообразие их и практически полное отсутствие механизма действия являются тормозом как в их популяризации, так и в обеспечении управляемой долговечности бетона.

В исследованиях принят ПЦ П/А-Ш-400 с началом схватывания 2ч50мин и концом – 4ч10мин и добавка полиаалкилгидросилоксан ГКЖ-94. Рассмотрена технологическая последовательность: приготовление водного раствора добавки, цементного теста и бетона, отвердевание и испытание в возрасте 7, 28 суток и 32лет 4мес. Использован системно-технологический расчетно-экспериментальный метод моделирования, процессов, смеси и бетона [1].

Система «ГКЖ-вода затворения». В расчетах принят мономер ГКЖ-94 (фигура 1), а результаты его приведены в табл 1.

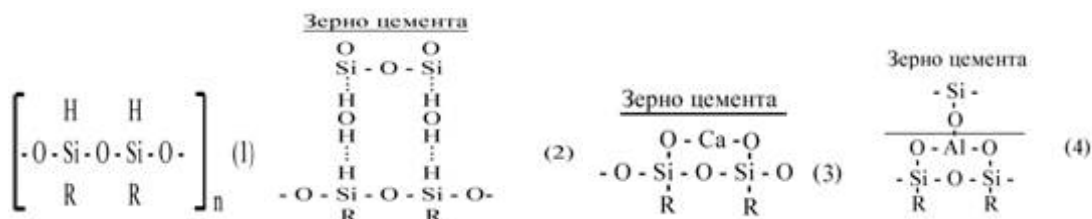
Таблица 1. Характеристика системы «мономер ГКЖ – H₂O»

Наименование показателей	Величины показателей при концентрации ГКЖ, %				
	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Мономеров ГКЖ, $n_{\text{ГКЖ}} \times 10^{20}$, шт	23,1	116	231	115 7	23 15
Молекул H ₂ O, $n_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{22}$, шт	652	652	652	642	63 2
Число молекул H ₂ O на один мономер ГКЖ, шт	282 0	562	284	56	28
Расстояние между соседними мономерами ГКЖ, мкм	2,17	0,43	0,22	0,04	0,0 2
$S \times 10^6$ раздела фаз, м ²	0,2	1,1	2	10,7	21, 4

С учетом сил взаимного притяжения и площадей мономера ГКЖ и молекулы H₂O, один мономер ГКЖ может притянуть и удерживать на своей поверхности три слоя молекул H₂O. Это тот слой, плотность молекул воды которого на поверхности раздела фаз выше, чем в объеме. И толщина его не зависит от концентрации ГКЖ.

Система «зерно цемента-водный раствор ГКЖ». Механизм консервации зерен цемента. Затворение порошка цемента водным раствором ГКЖ сопровождается как адсорбцией на твердых частицах, так и сорбцией ими молекул воды и ГКЖ. Но так как водный раствор ГКЖ состоит из двух веществ: молекул ГКЖ (растворенное вещество) и воды (растворитель), то за адсорбцию на зернах цемента они конкурируют между собой. При этом, согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера [2] по возрастанию полярности дифильный углеводородный радикал ГКЖ менее полярен молекул воды и потому в первую очередь на поверхности зерен цемента будет адсорбироваться вода. Это, прежде всего, те три слоя H₂O, которые прочнее связаны, чем молекулы H₂O в объеме воды. Это физическая адсорбция, обеспеченная относительно слабыми межмолекулярными силами 8-20 кДж/моль [2]. Остальной, свободный поток (таблица 1, число молекул...) воды в межмицеллярном пространстве ГКЖ позволяет молекулам ГКЖ

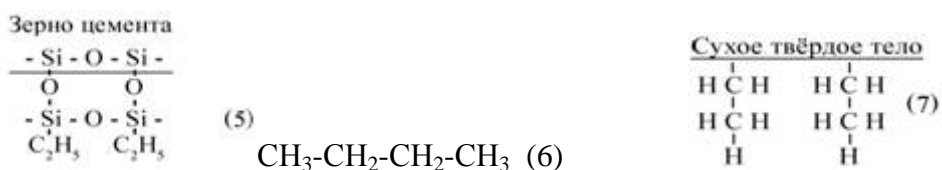
ориентироваться водолюбными (водородными) радикалами к поверхности цемента (фигура 2). Такая адсорбция называется динамической. Мономер ГКЖ в 9 раз тяжелее молекулы H₂O. Это позволяет предположить отжатие от зерна цемента остальной свободной воды. Тогда в стартовом состоянии зерна цемента законсервированы минимум тремя слоями H₂O и молекулами ГКЖ, углеводородными радикалами ориентированные к свободной воде затворения. Почему последняя не может проникнуть к зерну цемента.



Физическая адсорбция воды на зернах цемента переходит в хемосорбцию по причине высокого сродства ее с CaO минералов цемента. Гашение извести порождает щелочь Ca(OH)₂, повышенную температуру, деформации зерен цемента и раскрытие новых поверхностей. Повышенная температура – аккумулятор возникновения Al(OH)₃ и Fe(OH)₃.

Ca(OH)₂ вступает в реакцию[3] с мономером ГКЖ (фигура 1), таблица 2, с возникновением полиалкилкальцийсилоксана (ПАКС) электронейтрального (фигура 3) с выделением H₂. Последний создает поры в бетоне [3], а ПАКС остается адсорбированным на поверхности цемента. Если рассматривать не мономер, а молекулу ГКЖ, в состав которой входит от 300 до 3000 мономеров (степень полимеризации), то в такой цепке далеко не каждый мономер ГКЖ превратится в ПАКС. Длина молекул ГКЖ находится в пределах 150-1500 нм, в то время как наибольшая длина минералов цемента около 2,5 нм. Это означает, что одна молекула ГКЖ на зерне цемента может контактировать практически со всеми новообразованиями цемента. Тогда каждый мономер моТаблица 2. Вещественный состав исходного сырья и новообразований

Концентрация ГКЖ, C _{ГКЖ} , %	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Расход исходных веществ					
Сухое ГКЖ, г/м ³	47	235	470	235 0	470 0
Мономеров, n _{ГКЖ} × 10 ²² , шт/м ³	17,3	86,3	173	863	172 6
Ca(OH) ₂ , n _{H₂O} × 10 ²² , шт/м ³	17,3	86,3	173	863	172 6
Приход новообразований					
Мономеров ПАКС, n × 10 ²² , шт/м ³	17,3	86,3	173	863	172 6
Мономеров ПАКС, г/м ³	67	335	670	335 0	670 0
Атомов H ₂ , n × 10 ²² , шт/м ³	0,7	3,46	6,96	34,8	696
Атомов H ₂ , л/м ³	7,72	3,6	77,2	386	772



может вступить в реакцию как с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так и с $\text{Al}(\text{OH})_3$, (фигура 4), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и другими новообразованиями и в цепи одной молекулы дать соответствующие, но разные новообразования: ПАКС, полиалкилалюмо(феррум)силоксаны (ПААС), (ПАФС) и др. Следовательно, консервация зерен цемента – это возникновение указанных новообразований, адсорбционно (фигура 3) и химически (фигура 4) связанными с минералами цемента и углеводородными радикалами направленными в сторону свободной воды затворения. Последние частично или полностью предотвращают ее доступ к зернам цемента.

Механизм расконсервации зерен цемента. Возникновение разных новообразований в одной цепи реагирующей молекулы ГКЖ в каждом соседнем мономере изменяет энергию связей, объем и массу новообразований, что повлечет непредвиденные деформативные подвижки, разрывы и т.п. В результате силоксановая цепь – Si-O-Si- является исходным сырьем для остова новообразований цемента (фигура 5). В табл 3 приведены результаты расчета количества силоксановых цепей, которые могли бы поставить молекулы ГКЖ (в зависимости от концентрации) в качестве исходного сырья для формирования твердого тела в момент его отвердевания. Подтверждением этого наши опыты, в которых прочность цементного камня в возрасте 7 сут с добавкой 0,5% ГКЖ достигла 27,2 МПа. При этом в остов цементного камня добавка ГКЖ привнесла 1% силоксановых связей от суммы тех силоксанов, которые за 28 суток твердения возникают в гидросиликатах кальция. По нашим расчетам такое же количество силоксановых связей поставит и комплексная добавка (0,05% ГКЖ + 3% МК), И действительно прочность цементного камня с ней равна 29,6 МПа. Некоторое превышение прочности, очевидно, связано с тем, что расчет необходимого количества Si вели по содержанию его в поверхностном монослое зерен МК, но за 7 сут растворение зерен неизбежно и Si поступало и из объема зерен. В то же время, без микрокремнезема (МК), но с добавкой 0,05% ГКЖ, которая поставляет силоксановых связей всего 0,1%, прочность составила 23,7 МПа. В образовании остова твердого тела, очевидно, участвуют и атомы Ca (фигура 3), d-орбитали которого способствуют возникновению связей повышенной кратности[4], но не двойные, (фигура 4).

Углеводородные радикалы характеризуются стабильными и прочными (368,4 кДж/моль) моноатомными связями C-C и гетероатомными связями Si-C, прочность которых ниже (240,9 кДж/моль) и с выраженной поляризацией (смещением электронной плотности между атомами Si и C). Поляризация создает склонность к реакциям замещения, очевидно, при атаке на них щелочной среды, водорода (возможна протонизация) и окислительно-восстановительных реакций. С повышением температуры (гашение CaO минералов) кинетическая нестабильность связи Si-C должна возрастать. Как следствие – разрыв связи Si-C, а как результат – блуждающие в воде затворения электронейтральные мономеры (фигура 6), не обладающие свойством гидрофобности. Однако после сушки (при отсутствии влаги) на твердых поверхностях бетона они трансформируются в отвержденную полимерную водоотталкивающую пленку мозаичного строения (фигура 7). Это подтверждают наши опыты на образцах-кубах с ребром 10 см из керамзитобетона со средней плотностью 1800 кг/м^3 в возрасте 32 года 4 мес. Одна партия образцов изготовлена на обычном керамзитовом гравии фракции 5-20 мм, другая – на гидрофобизированном водным раствором ГКЖ-94 концентрацией 0,25% в пересчете на 100%-ную жидкость. Хранились образцы в камере нормального твердения. Отмечена миграция углеводородных радикалов ГКЖ внутри бетона (от гидрофобных зерен керамзита к поверхности образцов бетона) во времени и, очевидно, при наличии влаги. После сушки расплыв и диаметр капли воды на поверхности образца бетона с гидрофобизированным керамзитом в 2 раза меньше, а время их испарения в 2 раза длительнее, чем у аналогичных кубов с обычным керамзитом. Можно предположить, что часть углеводородных радикалов в виде нейтральных цепей 32 года мигрировала во влажной среде бетона в неотвержденном состоянии. Надо отметить высокую «живучесть»

этого материала, ценность его в обеспечении долговечности бетона и в то же время неизученность механизма действия, что научно обеспечило бы получение бетона с заданной долговечностью и минимальными затратами.

Таким образом, расконсервация зерен цемента – это окислительные процессы с заменой водолюбящих водородных связей на кислородные, электронно связывающие силоксановый остов с остовом новообразований, и отрыв от остова молекулы ГКЖ водоотталкивающих углеводородных радикалов, обеспечивающих функциональные свойства смеси и, в перспективе, бетона.

Физико-механические свойства смеси и бетона, таблица 3, тесно связаны с механизмом действия ГКЖ в данный момент времени.

Таблица 3. Физико-механические свойства смеси, цементного камня и бетона с добавкой ГКЖ-94

Концентрация ГКЖ, $C_{\text{ГКЖ}}$, %	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Распływ цементного теста, мм	88	94	110	115	138
Начало схватывания, час ^{мин}	3 ⁴⁰	4 ²⁰	4 ⁴⁰	5 ³⁰	5 ²⁵
Конец схватывания, час ^{мин}	5 ⁴⁵	8 ²⁰	15 ²⁰	22 ¹⁰	21 ³⁰
% остова от ГКЖ	0,02	0,1	0,2	1	2
Потеря влаги, ΔW_{28} , %	13,5	11,3	9,2	9,1	6,3
Масса образцов, г	274 0	272 0	267 0	269 0	271 0
Высыхание капли воды, мин	1	35	63	80	130
R_{28} при сжатии, МПа	31,7	34,1	37	39	39,5

Поведение молекул ГКЖ в воде затворения характеризуется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), важность знания которой несомненна. Данные табл.3 свидетельствуют о наличии ее вблизи $C_{\text{ГКЖ}}=0,1\%$. На участке до ККМ - резкое изменение свойств смеси и бетона, после - замедленное и даже хаотичное. Это означает, что до ККМ в воде затворения дисперсно размещены молекулы ГКЖ, а после – мицеллы ГКЖ.

Начало схватывания цементного теста с добавкой ГКЖ на 1,3-2,1 раза позже, конец схватывания - в 1,3-5,4 раза медленнее. Относительно близкие сроки начала схватывания свидетельствуют о очередности адсорбции на зернах цемента сначала молекул воды, а затем ГКЖ. Резкое отличие сроков конца схватывания – свидетельствует не столько о длительной расконсервации зерен цемента (реакции сразу идут) сколько о большом количестве гидрофобных радикалов, сразу же консервирующих раскрывшиеся новые поверхности готовых к реакции зерен цемента.

Диаметр расплыва цементного теста контрольный (80мм) и с добавкой ГКЖ тем больше, чем выше концентрация ее, т.е. присутствуют элементы пластификации смеси, очевидно за счет наличия углеводородных радикалов и выделения водорода..

Потеря влаги за 28 суток воздушно-сухого твердения тем меньше, чем выше концентрация добавки, что скорее говорит о повышении плотности цементного камня, чем о все большем количестве выделившегося водорода. Хотя масса образцов практически постоянна, очевидно это издержки эксперимента.

Время высыхания капли воды, нанесенной на поверхность цементного камня, с концентрацией ГКЖ заметно повышается. Это результат того, что один слой углеводов, отвержденных на поверхности твердых компонентов (фигура 7), дает водоотталкивающую полимерную пленку мозаичного строения с максимальным размером отверстий. Наслоение последующих слоев пленки перекрывает большие отверстия и увеличивает количество малых, размер которых меньше размера молекулы H_2O .

Прочность при сжатии контрольных образцов 29,4 МПа. По мере увеличения концентрации ГКЖ до 0,1% (зона ККМ) она повышается на 22-29%, а в диапазоне $C_{ГКЖ} = 0,1-1\%$ (зона мицеллообразования) – всего лишь на 0-8%.

Расчеты и факты. Если бы все молекулы ГКЖ реагировали только с $Ca(OH)_2$ [3], то запасы его за 28 суток твердения бетона были

бы исчерпаны уже при $C_{ГКЖ} = 0,03\%$. Щелочность среды бетона не была бы обеспечена, но этого не происходит. Значит мономеры ГКЖ реагируют и с другими новообразованиями или минералами цемента, но таких реакций в технической литературе нет. Кроме того, мономеров ГКЖ столь много, что они покроют в 1 слой суммарную поверхность при диаметре зерен 0,5 нм. Это тот размер когда происходит синтез частиц [5], но ГКЖ будет этому препятствовать. Судя по R_{28} при сжатии этого не происходит.

Если бы все мономеры ГКЖ вступали в реакцию с выделением газа в виде атомов H_2 , то уже бы в диапазоне концентраций ГКЖ 0,1-1% пористость бетона составила 8-70%. Этого не происходит, т.к. прочность при сжатии постоянно повышается.

Расчеты преобразования электронных связей атомов остова и функциональных групп свидетельствуют о том, что в результате реакции мономера ГКЖ с $Ca(OH)_2$ выделяется не $2nH_2$ атомов [3], а $4nH^+$ ионов водорода. Они не дают газообразной фазы, выполняют роль водородных связей (элементы протонизации), участвуют в гибридизации электронных связей и, быть может, воспроизводят H_2O , что, при множестве гидрофобных радикалов, способствует гидратации минералов цемента и при консервации их. Тогда, по мере увеличения концентрации ГКЖ, понятны постоянный рост прочности (и в возрасте до 32 лет), практически постоянная масса образцов, пониженное количество испарившейся влаги и отсутствие заметного роста пористости (таблица 2 последняя строка).

Выводы

Предложен механизм преобразования ГКЖ в среде цементных бетонов, требующий уточнений и практических подтверждений. Найдена критическая концентрация мицеллообразования ГКЖ, 0,1%, что имеет важное значение при обеспечении нужных свойств смеси и бетона.

Приведены новые сроки (32 года) полимеризационной гидрофобизации и блуждающих углеводородных радикалов в среде воды (влаги) в бетоне. После сушки последняя может трансформироваться в первую.

Указано на ряд расхождений теоретических расчетов с фактическими, нашими и литературными, данными:

Литература

1. Кучеренко А.А. Системно-технологическое моделирование бетона. Вісник ОДАБА вип.№31. Одесса.: 2008. с.189-194.
2. Усков И.А., Еременко Б.В., Пемещенко С.С., Нижник В.В. Коллоидная химия. Вища школа. К.: 1988. -167с
3. Добролюбов Г., Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками. –М.: Стройиздат. 1983. -212с.
4. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. Изд-во «Химия»: 1976, - 288с.

5. Кучеренко А.А. Порошковая технология бетона. ж.«Технологии бетонов» №1, 2009. с. 58-60. РФ