

## ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ НАНОМОДИФІКАЦІЇ ДРІБНОЗЕРНИСТИХ БЕТОНІВ СТРУКТУРОВАНИМИ ВОДНИМИ СИСТЕМАМИ

Шишкіна О. О.

### ВСТУП

Теоретичні дослідження проводилися шляхом аналізу раніше визначених процесів формування структури і властивості дисперсної системи на основі портландцементу і води, структурованої наномодифікаторами, за відомими законами колоїдної хімії та фізико-хімічних механіка дисперсних систем.

В якості теоретичної основи використані фундаментальні положення: формування поверхні цементних частинок при помелі<sup>1</sup>, теорії мицелярного каталізу<sup>2</sup>, колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем<sup>3</sup>, ефекту надмалих доз<sup>4</sup>, теорії електрогетерогенних взаємодій при твердінні цементу<sup>5</sup>, теорії структури водних розчинів електролітів і гідратація іонів<sup>6</sup>.

Взаємодія розчинених речовин з водою, яка називається гідратацією, являє собою складний процес, особливо якщо розчиняються органічні сполуки. У молекулах деяких з них містяться полярні групи, здатні до утворення водневих зв'язків з молекулами води, і неполярною вуглеводневою частиною, між якою та водою проявляється тільки дисперсійна взаємодія. У зв'язку із цим прийнято ділити гідратацію на гідрофільну (взаємодія води з полярними групами) і гідрофобну (взаємодія води з неполярними групами).

---

<sup>1</sup> Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., 1972. 239 с.

<sup>2</sup> Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. Физико-химические основы мицелярного катализа. *Успехи химии*. 1973. 10. XLU. 1729-1756.

<sup>3</sup> Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л. : Химия, 1984. 368 с.

<sup>4</sup> Бурлакова Е.Б. Эффект сверхмалых доз. Вестник Российской Академии Наук, 1994, том 64, М 5. С. 425–431.

<sup>5</sup> Плугин А.Н. Электрогетерогенный механизм структурообразования цементно-водных систем : тез. докл. VI Республ. конфер. по физикохимии и технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов. Киев : ИКХХВ АН УССР, 1985. Ч. I. С. 127.

<sup>6</sup> Самойлов, О.Я. Структура водних розчинів електролітів і гідратація іонів. *Известия Академии наук. Серия химична*. 2008, № 9. 18–38.

Гідрофільна гідратація пов'язана з наявністю позитивної або негативної гідратації, вона росте з підвищенням температури й зменшується при переході від розчинів у звичайній воді до розчинів у важкій воді. Гідрофобна гідратація характеризується тим, що розчинена речовина або її частина здійснюють на трансляційний рух молекул води гальмуючу дію й викликана тим, що частина простору розчину, що відповідає власному об'єму частинок розчиненої речовини, виявляється недоступним для молекул води. Цей ефект росте зі збільшенням розміру частинок розчиненої речовини.

Гідрофільна й гідрофобна гідратації мають різний механізм. У першому випадку утворюються міцні зв'язки між молекулами води й функціональними групами розчиненої речовини. Це є основною причиною високої розчинності речовини у воді й упорядкування її структури в безпосередній близькості від молекул розчиненої речовини. Гідрофобність означає відсутність спорідненості певної речовини до води. Проте, ця речовина в невеликих кількостях проникає в ажурну структуру води, викликаючи також упорядкування й ущільнення даної структури й, як наслідок, зміцнення зв'язків між молекулами води.

Слід зазначити ще одну властивість гідрофобної гідратації – зміна числа молекул води, що утворюють водневі зв'язки по сусідству із частинками розчиненої речовини. Це впливає на кислотність і основність зазначених молекул.

Відомо, що протяжна тривимірна молекулярна структура води виникає лише в тому випадку, якщо будуть виконані одночасно наступні умови:

- 1) молекули речовини повинні мати здатність утворювати міцні водневі зв'язки;
- 2) цих зв'язків повинно бути не менше чотирьох на одну молекулу;
- 3) геометричні розміри молекул не повинні суперечити оптимальним напрямкам водневих зв'язків.

Як показано вище, рідка вода, за найбільш прийнятою моделлю, складається з областей певної будови, званих кластерами (рис. 1.1), до складу яких можуть входити так звані «клатрати» – певні об'єми зайняті газами, або іншими речовинами.

Розчинення у воді будь-якої речовини супроводжується зміною її структури. Вплив на водне середовище негативних і позитивних іонів електролітів і нейтральних молекул неелектролітів істотно різниться.

Наномодифікатори структури води поділяються на гідрофобні та гідрофільні.

# 1. Механізм структурування води

## 1.1. Механізм структурування води неелектролітами

При додаванні до води неелектроліту (гідрофобного наномодифікатора) первинна структура води за рахунок механізму гідрофобної гідратації стабілізується та зміцнюється.

Означений процес відбувається за рахунок специфічної сорбції молекул води біля поверхні молекули неелектроліту, де виникає надлишковий негативний заряд, що змінює орієнтацію дипольних молекул води. Результатом цього процесу є зміна рівноваги в дисоціації кислотних і основних груп, що приводить до підсилення близькодійючих зв'язків між молекулами води біля молекули неелектроліту і утворенню надлишкової кількості активних іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Доказом припущення про усунення рухомої рівноваги в дисоціації молекул води є зміна величини питомої електропровідності.

Так як ван-дер-ваальсові контакти «вода-неелектроліт» значно менш вигідні, ніж взаємодія «вода-вода», відбувається виштовхування молекул неелектроліту з сітки молекул води (або, з іншого боку, навпаки – відштовхування молекул води від молекул неелектроліту). В наслідок цього молекули неелектроліту розподіляються рівномірно в об'ємі сітки молекул води, формуючи клатрати. Навколо неелектроліту в клатраті формується порожнина (рис.1).

Таким чином, внаслідок введення неелектроліту у воду в системі утворюється мікрофаза – кластери з молекул води, з'єднаних сильними водневими зв'язками, слабкі Н-зв'язки на поверхні яких (на внутрішній поверхні клатратів) заміщені на Н-зв'язки «вода – неелектроліт».

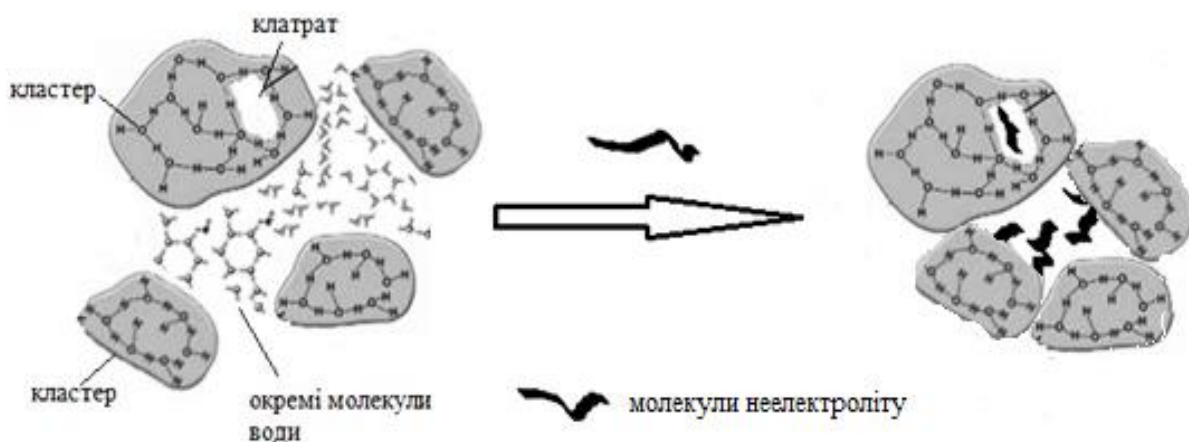


Рис. 1. Структурування води неелектролітом

Відомі факти про те, що об'єм розчину у воді певних органічних неелектролітів менше суми вихідних об'ємів змішаних води та неелектроліту, підтверджує, що до певної концентрації молекули неелектроліту розташовуються в порожнинах між кластерами води, тобто в клатратах.

## **1.2. Механізм структурування води амфіфільними речовинами**

Зовсім інші процеси виникають у розчині під дією іншого виду гідрофобних наномодифікаторів – амфіфільних речовин. У цьому випадку структура води зазнає досить істотних змін, аж до повного її руйнування й створення нової структури – структури розчину.

Поява у воді іонів, на які розкладається амфіфільна молекула певної речовини, приводить до двох взаємно протилежних змін структури води. Вплив поля іона порушує впорядкованість молекул, характерну для чистої води. Це ефект упорядкування пов'язаний зі збільшенням ентропії. З іншого боку, дія поля іона орієнтує молекули води в цьому полі й приводить до впорядкованого розміщення їх навколо іона, що супроводжується зменшенням ентропії. Перевага одного із двох ефектів визначає знак зміни ентропії, що характеризує стан досліджуваної системи.

Деякі іони амфіфільної молекули (наприклад, іони натрію), які міцно зв'язують воду, сповільнюють обмін між найближчими молекулами води.

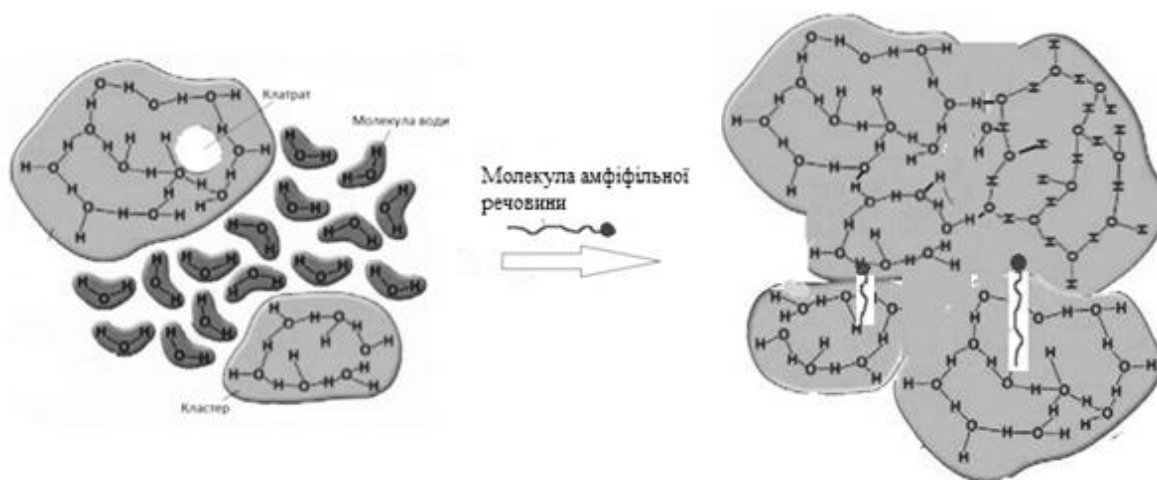
Великі гідрофобні іони амфіфільної речовини також викликають упорядкування структури води. Розчинність органічних електролітів, якими є, у першу чергу, амфіфільні речовини, у значній мірі лімітується зростанням ентропії, що відбувається внаслідок упорядкування структури води при їхньому розчиненні.

Відповідно до концепції професора О.Я. Самойлова<sup>7</sup> щодо найменш можливої зміни структури води при утворенні розчину, структура розведеного водяного розчину електроліту може розглядатися як структура води, змінена присутністю іонів, що гідратуються. При цьому частка власної структури води в розчині в порівнянні із чистою водою завжди нижче, незалежно від виду гідратації іонів (за винятком випадку гідрофобної гідратації), хоча, в окремих випадках (позитивна гідратація) загальна впорядкованість розчину може бути вище, ніж у розчинника.

---

<sup>7</sup> Самойлов, О.Я. Структура водних розчинів електролітів і гідратація іонів. *Известия Академии наук. Серія хімічна*. 2008, № 9. 18–38.

В даному випадку, як і при застосуванні неелектролітів, утворюються клатрати, які містять гідрофобну частину молекули амфіфільної речовини, навколо якої в клатраті також сформується порожнина (рис. 2).



**Рис. 2. Схема стабілізації структури води амфіфільною речовиною**

Гідрофільна ж частина молекули амфіфільної речовини «занурюється» в водяну сітку Н-зв'язків. Навколо гідрофільної частини молекули амфіфільної речовини, як і навколо її гідрофобної частини відбувається ущільнення молекул води, що призводить до підвищення міцності Н-зв'язків. Але в першому випадку це відбувається за рахунок гідрофільної гідратації, а у другому – гідрофобної.

Внаслідок цього в системі утворюється макрофаза – кластери з молекул води, з'єднаних сильними водневими зв'язками.

В складі кластерів сформуються два види клатратів: перші містять вуглеводневий радикал амфіфільної речовини, інші містять іони амфіфільної речовини. Навколо клатратів обох видів відбувається концентрація молекул води і, як наслідок, підсилення Н-зв'язків.

Тобто гідрофобні наномодифікатори, виступають в якості стабілізаторів процесів самоорганізації водної системи. Означений висновок узгоджується з висновками, отриманими в роботі<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Наберухин, Ю.И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов : дисс. ... д.х.н. ; специальность 02.00.04: Новосибирск, 1984. 292 с.

Під час структурування води одночасно різними видами гідрофобних наномодифікаторів, утворюється макрофаза – кластери з молекул води, з'єднаних сильними водневими зв'язками, які містять клатрати, що містять або неелектроліти, або вуглеводневі радикали амфіфільної речовини, або її іони.

### **1.3. Механізм структурування води гідрофільними наномодифікаторами**

Структурування води гідрофільними наномодифікаторами відбувається за тією ж схемою, що і гідрофобними наномодифікаторами, але у цьому випадку в водяних кластерах утворюються клатрати, які містять молекули гідрофільної речовини і не містять порожнин.

### **1.4. Механізм структурування води міцелами**

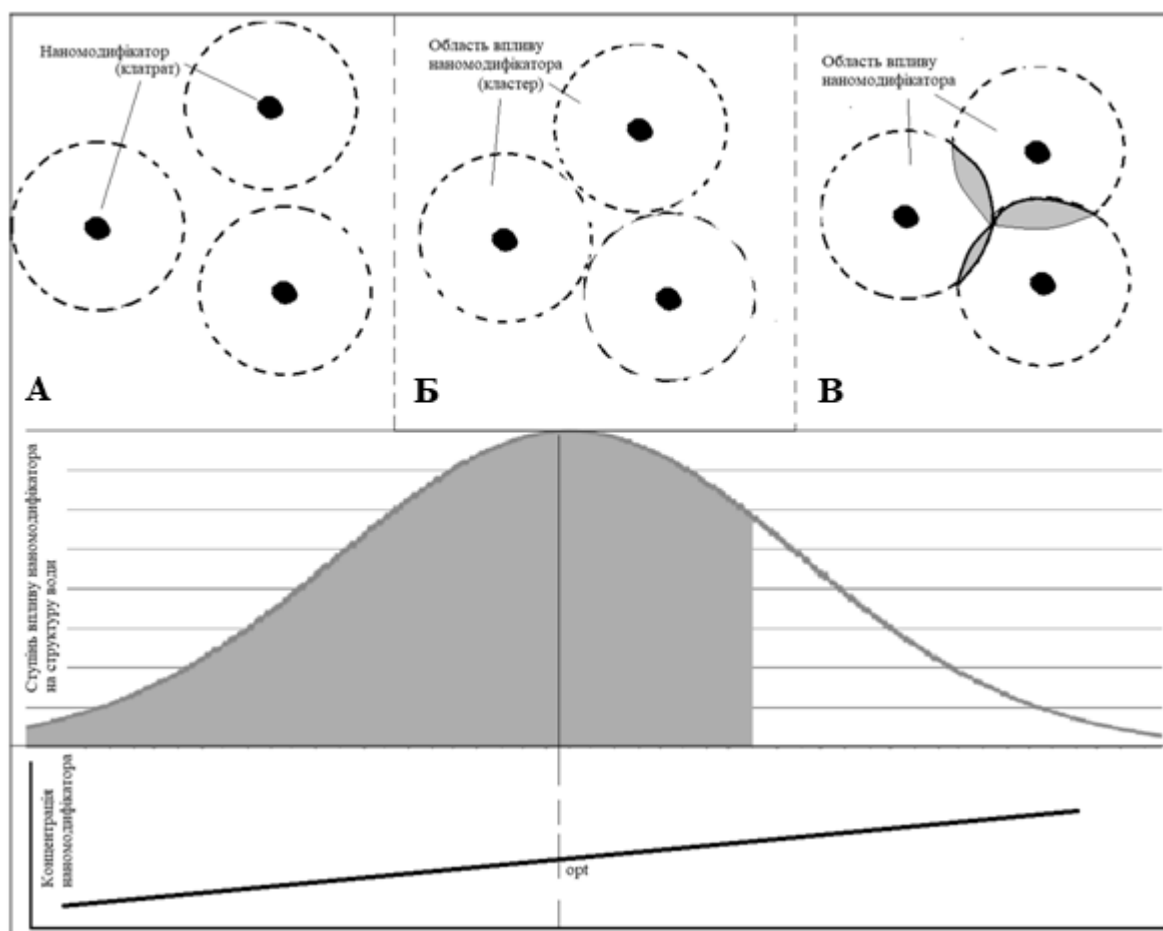
Відбувається за наведеною вище схемою. У цьому разі як наномодифікатор застосовуються міцели наповнені нанорозмірними частинками різних речовин, у тому числі фуллероїдних нанотрубок, частинок різних металів тощо. Це положення ґрунтується на результатах досліджень<sup>9</sup>. В цьому разі процес структурування води залежить від виду міцел («прямих» або «зворотних») і відбувається за механізмом або гідрофобної, або гідрофільної гідратації. Міцелярний же каталіз, що певно відбувається, не несе визначної ролі через незначну концентрацію міцел. Але хімічна активність речовин, які розташовано в міцелах, наприклад, полімерів, може призвести до збільшення ефекту міцелярного каталізу.

Узагальнення наведених теоретичних положень дозволяє стверджувати. Структурування води відбувається під час введення наномодифікаторів: неелектролітів, гідрофобних колоїдних поверхнево-активних речовин, гідрофільних поверхнево-активних речовин, наповнених міцел тощо. Загальним для всіх схем структурування води усіма наномодифікаторами є те, що в водних системах, які містять наномодифікатор, формуються супрамолекулярні домени – гігантські кластери структурованої води розміром декілька сотень

---

<sup>9</sup> Шелохвостов, В.П., Чернышов В.Н. Методы и средства контроля конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2007. Т. 13, № 21 С. 60

нанометрів (за даними<sup>10</sup>, від 100 до 350 нм.), що складаються з молекул води (за даними<sup>11</sup> – до 912 молекул) та містять клатрати наповнені наномодифікатором або його складовими (рис. 3).



**Рис. 3. Схема зміни структури води від концентрації наномодифікатора**

Під час розведення такі молекулярні кластери стають в 5–10 разів більше, ніж в початковому розчині, що погоджується з результатами досліджень Гекклера і Самала<sup>12</sup>. Це збільшення не лінійне і залежить від вихідної концентрації наномодифікатора – чим більше розбавлений розчин спочатку, тим більші агрегати утворюються при його розведенні.

<sup>10</sup> Sedlak M. J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 4329–4338; P. 4339–4345; P. 13976–13984.

<sup>11</sup> Зенин С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды. *Журнал физ. химии*. 1994. Т. 68. С. 634–641.

<sup>12</sup> Gekker K., Samal S. Chemical Communications, 2001, p. 2224.

Наявність у воді кластерів також підтверджується результатами роботи<sup>13</sup>, де стверджується, що у водному середовищі з нанодомішкою можливе існування стійкого структурного стану рідкого середовища у вигляді водних асоціацій (кластерів), які продовжують фрактально-спектральний ряд об'єкта, що розчиняється. Інакше кажучи, в таких кластерах набір стійких енергетичних рівнів буде відповідати спектральним характеристикам хімічної речовини, що розчиняється.

При супермалих концентраціях наномодифікатора, його розчин у воді являє собою «вільну» дисперсну систему, частинки дисперсної фази якої не здійснюють вплив одну на одну (рис. 3.А). При певній концентрації наномодифікатора (орт, рис. 3.Б) в системі «вода – наномодифікатор» області впливу наномодифікатора змикаються, утворюється суцільна фрактальна сітка структурованих Н-зв'язків, яка і забезпечує специфічні властивості цієї системи, що підтверджується висновками, зробленими в роботі<sup>14</sup>. Концентрація орт наномодифікатора відповідає межі існування «вільної» дисперсної системи.

При збільшенні концентрації наномодифікатора відбувається утворення об'ємів води, на які здійснюють вплив декілька наномодифікаторів (рис. 3.В), тобто дисперсна система «вода – наномодифікатор» переходить з «вільної» у «зв'язану» де відбуваються зовсім інші механізми впливу частинок наномодифікатора одну на одну та на воду. Необхідно особливо підкреслити, що збільшення концентрації наномодифікатора понад порогове значення (орт, рис. 3) призводить до зниження його сорбційної здатності, що викликане власною агрегацією активних частинок.

Результатом впливу наномодифікаторів є підкислення отриманої структурованої водної системи, яке сприятливим чином позначається на процесах гідратації і формуванні структури цементного каменю.

---

<sup>13</sup> Шелохвостов, В.П., Чернышов В.Н. Методы и средства контроля конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2007. Т. 13, № 21 С. 60

<sup>14</sup> Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Староверов В.Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами. *Инженерно-строительный журнал*, 2009. № 1, С. 40–44



## 2. Механізм гідратації цементу в умовах застосування води структурованої наномодифікаторами

Дотепер багато проблем у визначенні механізму процесів гідратації й твердіння цементу є дискусійними, і немає однозначних відповідей на питання, що виникають по цих проблемах<sup>15, 16, 17, 18, 19, 20</sup>. Виявлення механізмів гідратації й твердіння цементу має винятково важливе значення для розуміння процесів перетворення клінкерних мінералів спочатку в колоїдний й навіть у нанодисперсний стан, а потім знову в кристалічний стан. Це розуміння необхідне для усвідомленого й обґрунтованого вибору зовнішнього енергетичного впливу на систему «цемент-вода», особливо на ранній стадії гідратації цементу, коли починають розвиватися стартові процеси формування структури й міцності цементного каменю.

Надзвичайно активна тверда фаза (мінерали цементу) й високоорганізоване рідке середовище (структурована вода) визначають інтенсивне протікання на границі їх розділу електроповерхневих явищ, що супроводжуються негативним зарядом цементних зерен таким, який неодноразово змінюється. Взаємодію гетерогенної цементної системи, таким чином, доцільно розглядати з позицій теорії «активованого комплексу» (за Г. Ейрінгом) або «перехідного стану» (за М. Полянї). Даний підхід, передбачає перехід системи з вихідного стану в кінцевий вид за допомогою стадійного формування в міжфазній зоні з елементів взаємодіючих компонентів метастабільної енергетичної композиції з її розвитком, розпадом і здійсненням хімічного акту.

Взаємодія активної твердої фази й високоорганізованого рідкого середовища здійснюється на границі їх розділу, тобто даний процес

---

<sup>15</sup> Пащенко А. А., Сербии В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Вид. «Вища школа», 1975, 444 с.

<sup>16</sup> Тевяшев А. Д., Шитиков Е.С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2009. № 4/7 (40). С. 35–40.

<sup>17</sup> Соломатов, В.И. Тахиров М.К., Шах Мд. Тахер Интенсивная технология бетонов Москва : Стройиздат 1989. 264 с.

<sup>18</sup> Пшеничный Г.Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? *Технологии бетонов*. 2008. 10. 50–52.

<sup>19</sup> Калашников В.И. Основные принципы создания высокопрочных и особовысокопрочных бетонов. *Популярное бетоноведение*. 2008. № 3. С. 20–22.

<sup>20</sup> Marchon D., Flatt R.J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. 2016. № 5. P. 129–145

має винятково поверхневий характер<sup>21</sup>, що включає стадійне формування на границі розділу фаз проміжного нерівноважного енергетичного комплексу, з його розвитком, досягненням критичного рівня й руйнуванням.

Запропонований механізм структурування води дозволив сформулювати модельні уявлення про вплив структурованої води наномодифікаторами, розчиненими в надмалих дозах, на кінетику реакції гідратації і формування структури цементного каменю.

Встановлене явище підкислення суспензії «вода – наномодифікатор», яке відрізняє запропонований метод структуризації води від інших, сприятливе для створення умов формування структури цементного каменю, тому що в цьому випадку можлива реакція нейтралізації між найбільш розчинною формою гідроксиду кальцію і утворення додаткових молекул води, які в подальшому зв'язуються з менш розчинними продуктами гідратації портландцементу. Також вода, що знову утворюється в результаті хімічної реакції всередині системи, сприяє збільшенню пластифікації цементної системи в цілому.

Процеси твердінні системи «цемент – вода» ґрунтуються на високій гідратаційній активності клінкерних мінералів, яку вони набувають при подрібненні, та яка пов'язана не тільки з їх високою питомою поверхнею, але і зі збільшенням щільності дислокацій і концентрації дефектів на поверхні тонких фракцій цементу. Клінкерні частки з дефектами знаходяться в стані більш високої енергії взаємодії при гідратації, ніж незрушені за структурою мінерали. Найбільш важливу роль у процесі твердіння системи «цемент – вода» відіграють протяжні дефекти-дислокації (рис. 4), причому існує кореляція між зміною щільності дислокацій і швидкістю розчинення. Означені положення погоджуються із висновками значної кількості дослідників<sup>22, 23, 24</sup> і прийняті за основу механізму твердіння системи «цемент – вода».

Рушійною силою гідратації цементу у випадку застосування води, структурованої наномодифікаторами, є надлишкова кількість у ній

---

<sup>21</sup> Пшеничний Г.Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? *Технологии бетонов*. 2008. № 10. С. 50–52.

<sup>22</sup> Сватовская, Л.Б. Сычев М.М. Активированное твердение цементов. Ленинград : Стройиздат, 1983. 160 с.

<sup>23</sup> Прокопец, В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ. *Строительные материалы*. 2003. № 9. С. 28–30.

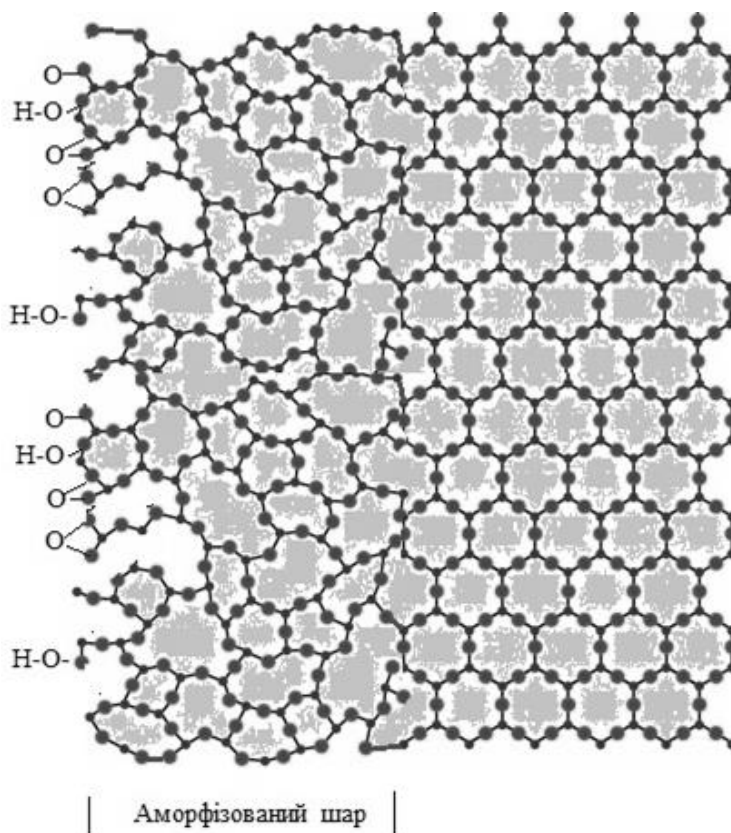
<sup>24</sup> Шишкіна О.О. Міцелярний каталіз в технології бетонів нового покоління. Кривий Ріг : КНУ, 2017. 300 с.

протонів. Взаємодія цементу з водою здійснюється на межі розділу фаз, однак, не за рахунок вторинних і залежних (розчинних, гідролізних, хемосорбційних) дій, а шляхом визначальної ролі електростатичних взаємодій, формування в міжфазній зоні перехідного активованого комплексу.

На підставі викладеного теоретичну модель початкової фази взаємодії цементу із структурованою водою можна представити на основі схеми пошарової структури частинки цементу (рис. 4).

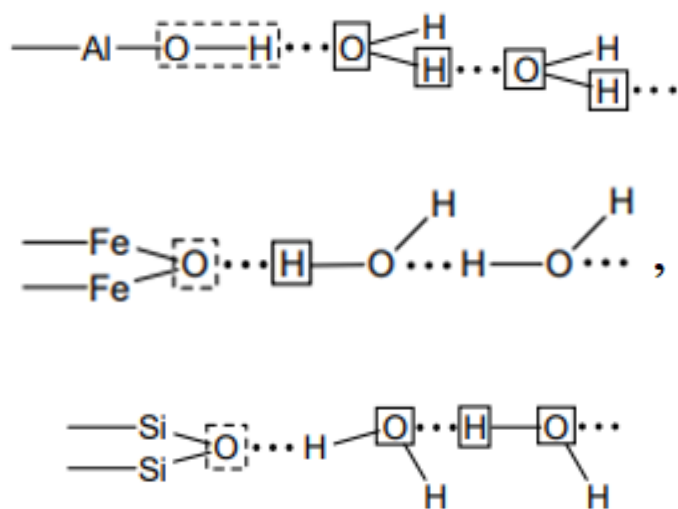
Після подрібнення частинка цементу складається з декількох шарів: внутрішній шар (об'єм) непорушеної структури, який містить мінерали цементу, покритий шаром деформованих (аморфізованих) мінералів клінкеру.

Аморфізований шар, який має високу щільність дислокацій і концентрації дефектів на поверхні, і є основним елементом частинки цементу, відповідальним за початкові процеси гідратації. Зовні аморфізований шар покритий продуктами взаємодії його складових із складовими навколишнього середовища (за звичай, повітря): оксидами та гідроксидами складових мінералів цементу (рис. 4) через їх взаємодію із киснем та парами води, які знаходяться в повітрі.

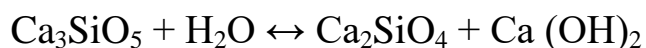


**Рис. 4.** Схема пошарової структури частинки цементу

Тому, в першу чергу, гідратація системи «цементна частинка – структурована вода» буде починатися із означених складових клінкера, які знаходяться на поверхні аморфизованого шару його частинки:



В процесі твердіння портландцементу різко зростає рН розчину за рахунок інконгруентного розчинення трикальцієвого силікату:



Зменшення рН розчину за рахунок уведення іонів  $\text{H}^+$  у воду, зміщує рівновагу реакції вправо, аж до утворення гелю  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Активізуюча роль іонів  $\text{H}^+$  пояснюється впливом на поляризацію зв'язку  $\text{Ca—O}$  в угрупованні  $\text{Si—O—Ca—O—Si}$ , що значно полегшує її розривання й перехід у розчин іонів  $\text{Ca}^{+2}$  і  $\text{SiO}_4^{4-}$  із наступним утворенням сіланольного угруповання  $\text{—Si—OH}$ .

Гідролізні «залишки»  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  залишаються у твердій фазі, зв'язуються з високореактивними продуктами розпаду молекул води.

Одночасно іони водню (тобто кислотні протони), які володіють аномально високою рухливістю –  $3,26 \cdot 10^{-5}$  м/с і високою проникаючою здатністю (так як їх розміри на кілька порядків менше розмірів кристалічної решітки клінкерних мінералів цементу) проникають в глибину аморфизованого шару частинки цементу через його відкриті поверхневі тріщини і зв'язуються міцним зв'язком з електронегативними атомами кисню та утворюють гідроксили. Тобто відбувається взаємодія кислотного протона з атомом кисню кисневого вузла гідратованого  $\text{C}_4\text{AF}$ , а також водневих зв'язків між атомами кисню і водню молекул води з атомами водню гідроксильного вузла гідратованих  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ .

В наслідок цього кислотні протони сорбуються центрами кисневих вузлів кристалічних решіток силікатів, алюмінатів або феритів, або відбувається їх міграція (дифузія) уздовж поверхневого шару до кисневих вузлів і подальша адсорбція. В цей час їх вакантні місця можуть бути зайняті атомами водню молекул води з утворенням «нової» структури, близької до полімерної.

В той час як протони з молекул структурованої води з поверхні частинки цементу мігрують в її всередину, закріплюючись на акцепторі з утворенням стійких частинок  $\text{OH}^-$ , в протилежному напрямку відбувається переміщення атомів кальцію і, в меншій мірі, кремнію назовні в розчин через продукти гідратації. При гідратації  $\text{C}_3\text{S}$  спочатку здійснюється топохімічна реакція протонізації недонасичених атомів кисню в структурі  $\text{C}_3\text{S}$ .

Крім того, протони вступають в реакції іонного обміну з катіонами ( $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$  і ін.). В результаті чого поряд з гідроксилами утворюються аквакомплекси  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і первинні молекули  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , розмір яких можна порівняти з розмірами кристалічної решітки основних мінералів. На поверхні цементних зерен формується електричний шар не плескатої (з рівномірно рознесеним гелмгольцевським шаром зарядів) конфігурації, а у вигляді локально розосереджених полімолекулярних водних скупчень. Руйнування  $\text{Ca-O}$ -зв'язків в структурі силікатів кальцію, водневих і хімічних зв'язків адсорбованих кластерів, поява активних частинок, таких як  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  і ін., їх швидкоплинна взаємодія і є причиною появи в аморфизованому поверхневому шарі цементних зерен гідратних продуктів. За рахунок цього відбувається руйнування поверхневого аморфизованого шару частинок цементу з утворенням нанодисперсних гідратованих частинок, розміром 5-10 нм.

В наслідок означених процесів відкриваються нові поверхні частинок цементу де розкриваються області, згідно з висновками<sup>25</sup>, з негативним поверхневим зарядом (області, які містять  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ) і області, які мають позитивний поверхневий заряд (області, які містять  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ). Відповідно до<sup>26</sup>, між водою і протилежно

---

<sup>25</sup> Плугин А.Н. Электрогетерогенный механизм структурообразования цементно-водных систем : тез. докл. VI Республ. конфер. по физикохимии и технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов. Киев : ИКХХВ АН УССР, 1985. Ч. I. С. 127.

<sup>26</sup> Andrii Plugin et al. Nanomodified cement composites for thin walled architectural structures To cite this article: 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 907 012030

зарядженими областями частинки цементу виникають сили електростатичного притягнення. Тому молекули води, яка внаслідок структуризації під впливом наномодифікаторів заряджена негативно, групуються біля активних центрів  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , заряджених позитивно, та прагнуть компенсувати товщиною сольватної оболонки потенціал їх поверхні. Виникає подібність до класичного електричного шару з ядром міцели – цементним зерном (флокулою) і водною сольватною оболонкою. Остання являє собою шар рідини, частина якої в зоні контакту з активними центрами поверхні цементу орієнтується в її силовому полі, утворюючи «гону» щільно взаємно-розташованих поляризованих молекул води. З часом означені молекули води створюють зусилля, що перевищують енергію зв'язку всередині об'єму твердої фази, тим самим (за визначенням Д.І. Менделєєва) забезпечується необхідна і достатня умова для розчинення останньої.

Структурованість води наномодифікаторами в малих концентраціях призводить до утворення рівномірно розподілених пір в цементному камені, в які мігрують портландит і еtringіт, що утворилися. В процесі твердіння цементного каменю його пори пронизуються голчастими кристалами еtringіту, який виступає центром кристалізації для інших гідратних з'єднань, що утворюються, а також кристалами портландіту. В результаті чого формується структура цементного каменю з підвищеним вмістом високоміцних низькоосновних гідросилікатів кальцію, що призводить до зростання міцності цементного каменю.

Прискорення процесу гідратації і подальшого процесу твердіння призводить до більш рівномірної кристалізації новоутворень, їх подальшої збиральної рекристалізації, що забезпечує більш однорідну матрицю, яка володіє підвищеною щільністю і міцністю.

Електромагнітний вплив незбалансованих поверхневих зарядів твердої фази на адсорбований шар молекул води приводить до послідовного руйнування сітки водневих зв'язків кластерів, ослабленню міжмолекулярних зв'язків у воді, поступового збільшення концентрації молекул води в адсорбційних центрах.

Послідовне нагромадження молекул води в адсорбційних центрах клінкерних часток приводить енергетичну структуру «адсорбат – адсорбент» у збуджений стан, що досягає критичного рівня, який руйнує водневі й хімічні зв'язки системи. Частина іонів кальцію зі структури мінералів видаляється в рідку фазу, визначаючи початок основного екзотермічного ефекту. Продукти розпаду молекул води (гідроксильні групи, гідроксоній, модифікації гідратів протона й іонів гідроксилу) взаємодіють із кремнекисневими гідролізними

залишками твердої фази. Гідратний продукт, що утворився у вигляді пухких локально розосереджених аморфних скупчень, покриває поверхню клінкерних часток. Нейтралізовані цементні зерна інтенсивно споживають чергову порцію молекул води.

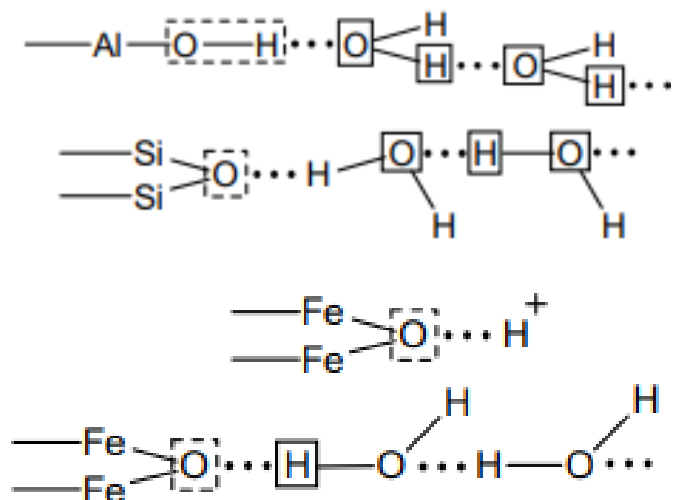
Одночасно проходить мимовільне розпорошення цементних флокул, які під впливом структурованої води руйнуються завдяки виникненню відштовхуючих (розклинюючий ефект) зусиль тонких плівок рідини при змочуванні поверхні контактуючих частинок цементу. В результаті в гирлі таких «тріщин» формуються плівки рідини, що переходять в моношари з орієнтованих молекул води, виникає зусилля взаємного відштовхування однойменно заряджених поверхонь та руйнування флокул.

Гідратовані частини цементу володіють негативним зарядом поверхні, тому наявність структурованої води, яка також має негативний заряд, запобігає їх коагуляції. В подальшому протони за допомогою дифузії молекул адсорбуються на поверхні кисневих вузлів кристалічних решіток гідратованих  $C_3A$  з утворенням водневого сорбційного зв'язку з атомом кисню.

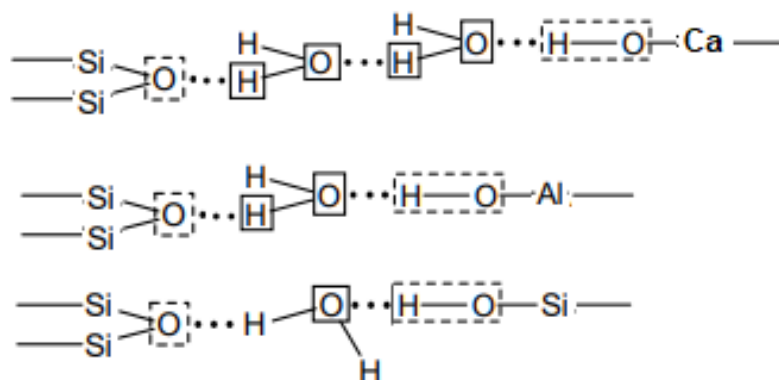
Використання структурованої води призводить до зміни термінів тужавлення цементного тіста, що пов'язано зі зміною швидкості утворення  $Ca(OH)_2$  в рідкій фазі. За рахунок інтенсивної протонізації зерен цементу здійснюється перехід надлишкової кількості іонів  $Ca^{2+}$  в гідратний розчин, а адсорбовані навколо поверхні наномодифікатора води гідроксильні групи  $OH$  більш тривалий час не зв'язуються в  $Ca(OH)_2$ . Процес насичення і перенасичення рідкої фази протікає повільніше, швидкість виникнення центрів кристалізації з пересичених розчинів знижується. Поблизу поверхні наномодифікаторів в результаті взаємодії іонів  $Ca^{2+}$  з гідроксильними групами  $OH$  сольватних оболонок утворюються центри кристалізації. Розвиток іонного обміну  $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$  призводить до вивільнення нових молекул води, що сприяє збільшенню пластифікації цементного тіста. Підвищенню рухомості цементного тіста сприяє й іммобілізована вода, яка вивільняється при пептизації агрегатів з флокул цементу.

Наведені дані дозволяють констатувати, що введення в воду молекул наномодифікатора призводить до утворення об'ємної фрактальної сітки в силу змін власної структури води, що проявляються в змінах її фізико-хімічних властивостей. При цьому можлива поліекстремальна залежність між концентрацією наномодифікатора і властивостями суспензії. Тобто існує оптимальна концентрація наномодифікатора при якій проявляються позитивні

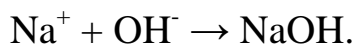
сторони наномодифікації не тільки у водному середовищі, а й у цементно-водних системах.



Утворилися в бетонній сировинній системі полімерні зв'язку (водневі), адсорбційні, в тому числі хемосорбційні, між активними центрами поверхні наповнювачів, поверхні утворилися кристалічних структур бетонного каменю при безпосередньому долі хімічних добавок і води виконують функції мікроармування бетону.



Кислотного впливу структурованої води на рН бетонного середовища побоюватися не слід, оскільки воно вичерпується на початкових стадіях при контакті води з поверхнею заповнювачів і при гідратації – дегідратації клінкерних (цементних) мінералів. В цей же час бетонна суміш має в своєму розпорядженні гідроксид кальцію і гідроксид натрію, «що виробляється» з іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$  електролітним водним розчином добавок по реакції





## **ВИСНОВКИ**

Результати проведених досліджень дозволили сформулювати модельні уявлення про вплив структурованої наномодифікаторами на кінетику реакції гідратації і формування мікроструктури цементного каменю.

Аналіз сучасних положень фізичної та колоїдної хімії, а також сучасні уявлення про фізико-хімічні закономірності впливу на структуру води, синтезу властивостей бетонів та відомих теорій адсорбції і синтезу комплексних сполук і поліструктурності систем дозволяють стверджувати, що управління процесами структуроутворення цементного каменю можливе застосуванням для його виготовлення води, структурованої наномодифікаторами у надмалих концентраціях, що дозволить забезпечити високу швидкість формування структури бетону і, як наслідок, його фізико-механічних властивостей.

## **АНОТАЦІЯ**

Теоретичні дослідження проводилися шляхом аналізу раніше визначених процесів формування структури і властивості дисперсної системи на основі портландцементу і води, структурованої наномодифікаторами, за відомими законами колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем.

В якості теоретичної основи використані фундаментальні положення: формування поверхні цементних частинок при помелі, теорії міцелярного каталізу, колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем, ефекту надмалих доз, теорії електрогетерогенних взаємодій при твердінні цементу, теорії структури водних розчинів електролітів і гідратація іонів. Поява у воді іонів, на які розкладається амфіфільні молекула певної речовини, приводить до двох взаємно протилежних змін структури води. Вплив поля іона порушує впорядкованість молекул, характерну для чистої води. Це ефект упорядкування пов'язаний зі збільшенням ентропії. З іншого боку, дія поля іона орієнтує молекули води в цьому полі й приводить до впорядкованого розміщення їх навколо іона, що супроводжується зменшенням ентропії. Перевага одного із двох ефектів визначає знак зміни ентропії, що характеризує стан досліджуваної системи. При додаванні до води неелектроліту (гідрофобного наномодифікатора) первинна структура води за рахунок механізму гідрофобної гідратації стабілізується та зміцнюється. До певної концентрації, молекули неелектроліту розташовуються в порожнинах між кластерами води, тобто в клатратах. Використання структурованої води призводить до

зміни термінів тужавлення цементного тіста. Аналіз сучасних положень фізичної та колоїдної хімії, а також сучасні уявлення про фізико-хімічні закономірності впливу на структуру води, синтезу властивостей бетонів та відомих теорій адсорбції і синтезу комплексних сполук і поліструктурності систем дозволяють стверджувати, що управління процесами структуроутворення цементного каменю можливе застосуванням для його виготовлення води, структурованої наномодифікаторами у надмалих концентраціях, що дозволить забезпечити високу швидкість формування структури бетону і, як наслідок, його фізико-механічних властивостей.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., 1972. 239 с.
2. Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. Физико-химические основы мицеллярного катализа. *Успехи химии*. 1973. № 10. XLU. С. 1729–1756.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград : Химия, 1984. 368 с.
4. Бурлакова Е.Б. Эффект сверхмалых доз. *Вестник Российской Академии Наук*. 1994. Т. 64, М 5. С. 425–431.
5. Плугин А.Н. Электрогетерогенный механизм структурообразования цементно-водных систем : тез. докл. VI Республ. конфер. по физикохимии и технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов. Киев : ИКХХВ АН УССР, 1985. Ч. I. С. 127.
6. Самойлов О.Я. Структура водних розчинів електролітів і гідратація іонів. *Известия Академии наук. Серия: Химична*. 2008. № 9. С. 18–38.
7. Наберухин Ю.И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов / Юрий Исаевич Наберухин. Дисс. д.х.н. Специальность 02.00.04 : Новосибирск, 1984. 292 с.
8. Шелохвостов, В.П., Чернышов В.Н. Методы и средства контроля конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2007. Т. 13. № 21 С. 60.
9. Sedlak M. J. *Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 4329–4338; P. 4339–4345; P. 13976–13984
10. Зенин С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды. *Журнал физ. химии*. 1994. Т. 68. С. 634–641.

11. Gekkler K., Samal S. *Chemical Communications*. 2001. P. 2224.
12. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Староверов В.Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами. *Инженерно-строительный журнал*. 2009. № 1. С. 40–44.
13. Пащенко А.А., Сербии В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Вид. «Вища школа», 1975. 444 с.
14. Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2009. № 4/7 (40). С. 35–40.
15. Соломатов, В.И. Тахиров М.К., Шах Мд. Тахер Интенсивная технология бетонов М : Стройиздат 1989. 264 с
16. Пшеничный Г.Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? *Технологии бетонов*. 2008. 10. С. 50-52.
17. Калашников В.И. Основные принципы создания высокопрочных и особовысокопрочных бетонов. *Популярное бетоноведение*. 2008. № 3. С. 20–22.
18. Marchon D., Flatt R.J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. 2016. № 5 P. 129–145.
19. Сватовская, Л.Б. Сычев М.М. Активированное твердение цемента. Л. : Стройиздат, 1983. 160 с.
20. Прокопец, В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ. *Строительные материалы*. 2003. № 9. С. 28–30.
21. Шишкіна О.О. Міцелярний каталіз в технології бетонів нового покоління. Кривий Ріг : КНУ, 2017. 300 с.
22. Andrii Plugin et al. Nanomodified cement composites for thin walled architectural structures To cite this article: 2020 IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 907 012030

**Information about the authors:**  
**Shyshkina Oleksandra Oleksandrivna,**  
Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor at the Department  
of Technology of Construction Products, Materials and Structures  
Kryvyi Rih National University  
11, V. Matusevicha str., Kryvyi Rih,  
Dnipropetrovsk region, 50027, Ukraine