



Влияние поверхностно-активных веществ на свойства ремонтно-реставрационных растворов, смесей, и составов

Д.К.-С. Батаев, Р.С. Джамбулатов, П.Д. Батаева, А.Д. Батаев, Х.М. Батаева

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Грозный

Аннотация: В статье рассматривается влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на физико-химические и технологические свойства ремонтно-реставрационных растворов, смесей и составов и области их применения. Особое внимание уделено механизмам взаимодействия ПАВ с твердыми и жидкими фазами в ремонтных композитах, в том числе процессам гидрофобизации и гидрофилизации поверхностей, адсорбции, пептизации и изменению краевого угла смачивания. Описано влияние ПАВ на величину водопотребности, прочности, водонепроницаемости и морозостойкости вяжущих растворов, смесей и составов. Приведены параметры, определяющие эффективность применения ПАВ, а также количественные оценки поверхности дисперсных компонентов и их влияния на расход добавок.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, ремонтно-реставрационные растворы, гидрофобизация, гидрофилизация, смачивание, адсорбция, реология, водопотребность, добавки.

Реставрационные работы требуют применения материалов, способных взаимодействовать с историческими подложками, такими как камень, штукатурка или кирпич, без их повреждения. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), благодаря способности снижать поверхностное натяжение и улучшать межфазное взаимодействие, находят широкое применение в реставрации.

Для обеспечения долговечности и качества реставрационных работ требуется оптимизация свойств строительных растворов, таких как подвижность, водоудерживающая способность, адгезия к подложке и прочность. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются в качестве добавок для модификации этих свойств за счет снижения поверхностного натяжения растворов и улучшения их адгезионных и прочностных свойств. С их помощью можно регулировать технологические и реологические свойства

вяжущих растворов в нужном направлении, повышать стойкость и другие важные характеристики материалов из них [1].

Влияние ПАВ на свойства ремонтно-реставрационных вяжущих можно подразделить по наиболее важным свойствам:

1. Водоудерживающая способность является ключевым свойством ремонтно-реставрационных растворов, особенно при нанесении на пористые основания, такие как кирпич или камень. ПАВ способствуют удержанию воды в растворе, предотвращая его расслоение и улучшая уплотнение при укладке. Исследования показывают, что введение ПАВ, значительно повышает водоудерживающую способность за счет уменьшения поверхностного натяжения воды затворения. Это особенно важно для реставрационных растворов, которые должны сохранять однородность при нанесении на исторические материалы.

2. Подвижность растворной смеси определяет ее способность заполнять неровности основания и формировать тонкий, однородный слой. ПАВ, особенно пластифицирующие добавки (например, неионогенные или анионные ПАВ), позволяют снизить расход воды и цемента, сохраняя требуемую подвижность. Это приводит к повышению прочности растворов и экономии материалов. Например, использование органических ПАВ, таких как алкилсульфонаты, улучшает текучесть смеси, что облегчает ее нанесение на сложные поверхности.

3. Адгезионные свойства растворов критически важна для реставрационных работ, особенно при восстановлении штукатурных слоев или заполнении трещин. ПАВ улучшают смачиваемость поверхности, обеспечивая лучшее сцепление раствора с основанием. Анионные ПАВ, такие как соли жирных кислот, способствуют формированию адсорбционных слоев, которые усиливают межфазное взаимодействие. Это особенно актуально для пористых материалов, таких как историческая кладка.

4. ПАВ могут влиять на прочностные характеристики растворов за счет оптимизации процесса гидратации вяжущего состава и уменьшения содержания воды. Исследования показывают, что добавление ПАВ позволяет достичь 60–75% марочной прочности раствора за 14 суток и до 130% за 90 суток при нормальных условиях. Кроме того, ПАВ способствуют образованию более плотной структуры раствора, что повышает его устойчивость к внешним воздействиям.

Области практического применения ПАВ для улучшения эксплуатационных свойств вяжущих составов обширны и далее рассмотрим наиболее важные из них.

Анионные ПАВ, такие как алкилсульфонаты и мыла, широко применяются в моющих составах для удаления загрязнений с поверхностей исторических материалов, включая камень, штукатурку и кирпич. Их действие основано на снижении поверхностного натяжения воды, что улучшает смачиваемость поверхности и облегчает удаление органических и неорганических загрязнений, таких как пыль, сажа, жировые пятна и биологические налеты. Анионные ПАВ эффективны благодаря их способности образовывать мицеллы, которые захватывают загрязнения и удерживают их в растворе, предотвращая повторное осаждение. Например, исследования Шварца и соавторов [1] показывают, что анионные ПАВ, такие как натриевые соли жирных кислот, обеспечивают высокую эффективность очистки без механического повреждения пористых поверхностей. В реставрации это особенно важно, поскольку агрессивные методы очистки, такие как пескоструйная обработка, могут повредить хрупкие исторические материалы.

Плетнев [2] отмечает, что мицеллообразование анионных ПАВ способствует мягкому очищению, что делает их предпочтительными для работы с декоративными покрытиями, такими как фрески или лепнина. Для

удаления специфических загрязнений, таких как масляные пятна, применяются смеси анионных и неионогенных ПАВ, которые обеспечивают синергетический эффект, как описано в работе Смирновой [3].

Известно, что в реставрации фасадов исторических зданий в Европе часто используются моющие составы на основе анионных ПАВ, таких как лаурилсульфат натрия, для удаления атмосферных загрязнений без повреждения известняковых или мраморных поверхностей.

Не менее важной задачей в реставрации является укрепление штукатурных слоев, особенно при работе с осыпающимися или поврежденными покрытиями. ПАВ улучшают адгезию укрепляющих составов, таких как коллагеновые клеи или водные дисперсии сополимеров винилацетата, к штукатурке. Это достигается за счет улучшения смачиваемости поверхности и проникновения укрепляющих составов в поры материала. Анионные и неионогенные ПАВ, добавляемые в укрепляющие растворы, снижают поверхностное натяжение, что позволяет составу глубже проникать в структуру штукатурки и обеспечивать равномерное распределение.

Согласно Ребиндеру [4], ПАВ способствуют формированию адсорбционных слоев на границе раздела фаз, что усиливает сцепление между штукатуркой и укрепляющим составом. Например, добавление неионогенных ПАВ, таких как полиоксиэтиленовые эфиры, в коллагеновые клеи увеличивает их адгезию к известковой штукатурке, что подтверждено в работе по реставрации. Кроме того, ПАВ предотвращают образование воздушных пузырьков в укрепляющих составах, что улучшает их контакт с подложкой и повышает долговечность реставрационных работ. Например: при реставрации штукатурных слоев в соборах XVIII века в России использовались укрепляющие составы с добавлением неионогенных ПАВ, что позволило повысить адгезию и предотвратить отслаивание покрытий.

Гидроизоляция и антикоррозионная защита ПАВ играют важную роль в составах для гидроизоляционных покрытий, используемых в реставрации для защиты исторических материалов от влаги и коррозии. Снижение поверхностного натяжения раствора, вызванное добавлением ПАВ, улучшает его проникновение в поры материала, обеспечивая более эффективную гидроизоляцию. Анионные ПАВ, такие как алкилбензолсульфонаты, часто применяются в составах на основе полимерных эмульсий, улучшая их способность заполнять микротрещины и повышая долговечность покрытия [5]. Неионогенные ПАВ, такие как полиоксиэтиленовые алкилфенолы, обеспечивают равномерное распределение материала и повышают адгезию к пористым поверхностям [3]. Например: при реставрации средневековых замков в Европе применялись гидроизоляционные составы с анионными ПАВ для защиты фундамента от грунтовых вод, что позволило продлить срок службы конструкций.

Катионные ПАВ, обладающие антимикробными свойствами, используются в антисептических составах для предотвращения биопоражений, таких как грибок, плесень и бактериальные колонии, которые могут разрушать исторические материалы. Эти вещества эффективны благодаря их способности нарушать клеточные мембраны микроорганизмов, что предотвращает их рост и размножение.

Смирнова [3] подчеркивает высокую эффективность катионных ПАВ, таких как бензалконий хлорид, против широкого спектра микроорганизмов, включая грибки рода *Aspergillus* и *Penicillium*, которые часто встречаются на исторических объектах.

Плетнев [2] отмечает, что катионные ПАВ могут быть интегрированы в водные растворы или полимерные составы для длительной защиты поверхностей, а их совместимость с другими реставрационными материалами позволяет создавать многофункциональные составы.

Известно, что в результате применения соответствующих ПАВ может происходить гидрофобизация гидрофильных участков твердой поверхности и/или, наоборот, гидрофилизация гидрофобных участков. Особенно ярко выраженным эффектом гидрофобизации, отличается хемосорбция ПАВ, характеризующаяся образованием химической связью – в результате чего осуществляется фиксация полярных групп ПАВ на соответствующих участках поверхности. Увеличение длины углеводородной цепи (гидрофобная часть) в молекуле ПАВ, ориентированная наружу, вызывает снижение гидрофильности поверхности (Рис. 1), на чем и основана гидрофобизация сухих ремонтно-реставрационных смесей. При использовании кремнийорганических соединений гидрофобизирующие свойства обусловлены не только углеводородными радикалами, но и присутствием атомов кремния [2].

Гидрофилизация поверхности твердых частиц происходит следующим образом. При растворении ПАВ в жидкой среде, вводимой в строительный композит, молекулы ПАВ адсорбируются на поверхностях раздела фаз жидкость-твёрдое тело и жидкость- газ (воздух), причём ориентируются молекулы ПАВ полярной группой в сторону объёма жидкости, а углеводородным радикалом в направлении твердой поверхности или газа. В результате частицы твёрдой фазы и пузырьки воздуха оказываются окружёнными молекулами ПАВ.

Такие ПАВ, с одной стороны, предотвращают флокуляцию цементных частичек, пептизируют новообразования, что благоприятствует твердению. С другой стороны, образование тончайших прослоек ПАВ на частичках вяжущего затрудняет диффузию жидкости вглубь зерен, что тормозит твердение. Основная роль ПАВ, конечно, в снижении водопотребности вяжущего, что неизбежно ведёт к повышению прочности, водонепроницаемости и морозостойкости строительного композита [6,7].

Введения ПАВ в систему лиофилизует (стабилизирует) исходно лиофобную систему. Если без ПАВ смесь строительного композита является свободнодисперсной, коагулятивной лиофильной системой в первый очень короткий промежуток времени $t \rightarrow 0$, то ПАВ сохраняет такое состояние до начала разложения молекул ПАВ обычно под влиянием щелочной среды системы (1 – 2 часа), а подвижность за это время мало изменяется.

Дифильные молекулы ПАВ образуют адсорбционно-сольватную оболочку, препятствующую сближению частичек более чем на 2ℓ (ℓ - длина молекулы ПАВ) $\sim 2 \cdot K \cdot 10 \text{ \AA}$ обычно $1 < K < 10$. Например, для олеата натрия $2\ell \approx 50 \text{ \AA}$. Прочность такой оболочки обусловлена гидрофильно-лиофильным балансом молекулы ПАВ (соотношением между полярной группой и углеводородной цепью), силой взаимодействия молекул друг с другом и способностью залечивать (кинетика адсорбции) случайно возникающие дефекты монослоя при механическом воздействии [8,9].

Применение ПАВ дает возможность целенаправленно изменять смачивание поверхности жидкостью. Смачивание количественно характеризуется краевым углом смачивания β (рис. 2) Принято считать, что твердое тело смачивается жидкостью при $0^\circ < \beta < 90^\circ$ и не смачивается при $90^\circ < \beta < 180^\circ$.

Величина β зависит от значений удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) трёх соприкасающихся поверхностей раздела: жидкость-воздух ($\sigma_{1,2}$); жидкость-твёрдое тело ($\sigma_{1,3}$) и воздух-твёрдое тело ($\sigma_{2,3}$). Эта зависимость выражается законом Лапласа-Неймана:

$$\cos \beta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}$$

По способности смачиваться водой все твердые тела делят на три группы: гидрофильные, гидрофобные и абсолютно гидрофобные. К гидрофильным относятся окислы, карбонаты, силикаты, слюда и кварц, к

гидрофобным- сера, графит, тальк, сульфиды, к абсолютно гидрофобным- жиры, битумы, парафины [10].

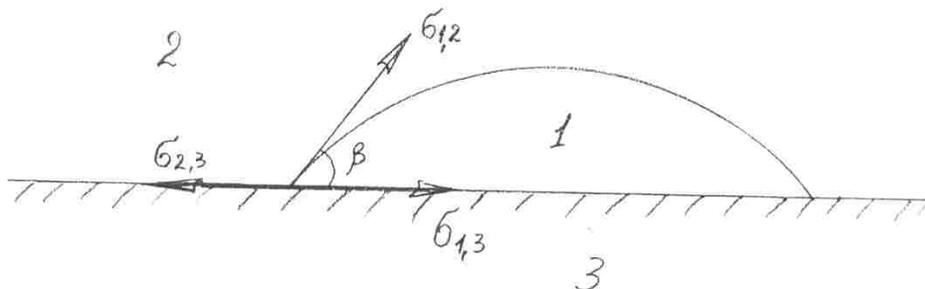


Рис.1 – Зависимость между краевым углом β и поверхностным натяжением на границах: 1-жидкость; 2- воздух; 3- твёрдое тело

Действие ПАВ-смачивателей сводится к понижению поверхностного натяжения на границе твердое тело-жидкость ($\sigma_{1,3}$) и на границе жидкость-воздух ($\sigma_{1,2}$) а также изменению угла смачивания β .

Рассмотрим смачиваемость твердой поверхности (растекание жидкости) в зависимости от полярности поверхности тел. Если нанести каплю воды на твердую гидрофобную поверхность, то растеканию её способствует сила тяжести, а сохранению сферической формы, не растеканию способствует сила поверхностного натяжения, которая препятствует увеличению площади поверхности. Если капля довольно большая, то в виду силы тяжести она сплющится, как бы немного растеклась, но смачивания не произойдёт из-за неполярности твердой поверхности. При уменьшении объёма капли масса уменьшается быстрее чем площадь её поверхности [10].

$$\frac{S_{\text{пов}}}{m} = \frac{4 \pi R^2}{(4/3) \pi R^3 \cdot \rho} = \frac{3}{R \cdot \rho},$$

т.е. с уменьшением радиуса капли отношения $S_{\text{пов}} / m$ увеличивается, следовательно, соотношение сил тяжести и сил поверхностного натяжения меняется в сторону увеличения последних, а значит и форма капли

становится ближе к сферической. При прочих равных условиях, если поместить каплю воды на полярную поверхность (гидрофильную) растеканию и смачиванию поверхности помимо сил тяжести способствуют и силы молекулярного взаимодействия (полярные молекулы воды и полярные молекулы (или ионы) на поверхности твердого тела) [11].

При смачивании жидкостью объема твердой фазы необходимое количество жидкости определяется толщиной пленки приходящейся на единицу поверхности и капиллярными силами. При снижении σ жидкости снижается толщина пленки на единицу поверхности частиц твердой фазы и меньший объем жидкости удерживается в пространстве между частицами, т.е. при снижении σ тот же объем жидкости смачивает большой объем твердой фазы (Ф) (большую площадь поверхности дисперсной фазы). Чтобы оценить степень расхода жидкой среды на смачивание многокомпонентной твердой фазы в зависимости от дисперсности компонентов, сравним площадь поверхности на единицу объема (на 1 см^3).

Таблица 1 – Сравнение площади поверхности на единицу объема

Частицы вяжущего	площадь поверхности:
($r \sim 10\text{ мкм}$)	$\Phi - I \approx 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2$
Частицы мелкого заполнителя	$\Phi - II \approx K \cdot 10 \text{ см}^2, (K < 10)$
($r \sim 1\text{ мм}$)	
Частицы крупного заполнителя	$\Phi - III < 10 \text{ см}^2$
($r \sim 1\text{ см}$)	

Естественно, и расход ПАВ, адсорбирующегося на межфазной границе жидкой и твердой фаз, более 90% приходится на высокодисперсную фазу $\Phi - I$, в связи с чем расход ПАВ нормируется в % от массы сухого вяжущего.

Литература

1. Шварц А., Перри Дж., Берч Д. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М., 1960. 556 с.
2. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. М.: Кламель, 2002. 768 с.
3. Смирнова Н.А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ. Успехи химии, 2005. т. 74. № 2. с. 138–154.
4. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества и их применение. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, 1959. Т. 4. № 5. 566 с.
5. Гришин, Б.С., Писаренко Т. И., Ельшевская Е. А., Скок В. И. Исследование влияния ПАВ на свойства эластомеров и наполненных резиновых смесей: сообщение 2 // Каучук и резина. 1987. № 9. С. 17-19.
6. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. М.: Стройиздат, 1977. 220 с.
7. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. М.: Высшая школа, 1988. 527 с.
8. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: Высшая школа, 1985. 440 с.
9. Лугинина И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч. Белгород: БГТУ, 2004. Ч.1. 240 с.
10. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 348 с.
11. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для бетонов, растворов. М.: Стройиздат. 1979. 125 с.

References

1. Schwartz A., Perry J., Birch D. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i moyushchiye sredstva. [Surfactants and Detergents]. Moskva, 1960. 556 p.
2. Pletnev M. Yu. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i kompozitsii. [Surfactants and Composition]. Moskva: Clavel, 2002. 768 p.
3. Smirnova N. A. Uspekhi Khimii, 2005. Vol. 2. p. 74. No. 2. pp. 138–154.
4. Rebinder P. A. Journal of the All-Union Chemical Society named after D. I. Mendeleev, 1959. Vol. 4. No. 5. 566 p.
5. Grishin B.S., Pisarenko T.I., Elshevskaya E.A., Skok V.I. Rubber and Resin. 1987. No. 9. Pp. 17-19.
6. Ratinov V.B., Ivanov F.M. Khimiya v stroitel'stve. [Chemistry in Construction]. Moskva: Stroyizdat, 1977. 220 p.
7. Komar A.G. Stroitel'nyye materialy i izdeliya. [Construction Materials and Products]. Moskva: Vysshaya Shkola, 1988. 527 p.
8. Pashchenko A.A., Serbin V.P., Starchevskaya E.A. Vyazhushchiye materialy. [Binding Materials]. Kyiv: Vysshaya Shkola, 1985. 440 p.
9. Luginina I.G. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh vyazhushchikh materialov: V 2 ch. [Chemistry and chemical technology of inorganic binders: In 2 parts]. Belgorod: BSTU, 2004. Part 1. 240 p.
10. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Kolloidnaya khimiya. [Colloidal chemistry]. Moskva: Moskva University Press, 1982. 348 p.
11. Khigerovich M.I., Bayer V.E. Gidrofobno-plastifitsiruyushchiye dobavki dlya betonov, rastvorov. [Hydrophobic-plasticizing additives for concrete, mortars]. Moskva: Stroyizdat. 1979. 125 p.

Дата поступления: 6.08.2025

Дата публикации: 25.09.2025