

Основываясь на морфоструктурных особенностях строения наноразмерных частиц ВКВС и частиц природных минералов, а так же неорганических и органических модификаторов, предложите вариант создания агрегативно-устойчивой среды за счет оптимизации состава ВКВС. Сделайте необходимые комментарии и расчеты.

Реологические свойства и агрегативная устойчивость системы связаны друг с другом. Равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта U_k и энергией теплового движения частиц. Адсорбция добавок на поверхности изменяет U_k и смещает равновесие коагуляция \leftrightarrow пептизация в ту или другую сторону. При переходе от структурированного к ньютоновскому характеру течения энергия коагуляционного контакта становится сравнимой с энергией теплового движения, что должно приводить к полной агрегативной устойчивости системы, то есть к пептизации агрегатов до первичных частиц. Из ранее изученных систем только для глины наблюдается сохранение тиксотропных свойств при введении как индивидуальных так и комплексных добавок.

Известно, что глины незавершенной стадии минералообразования с высоким содержанием рентгеноаморфного вещества по своей природе являются естественными наносистемами. Содержание в глинах частиц менее 5 мкм достигает 60 %.

Предлагается, как вариант создания агрегативно-устойчивой среды, принцип пластификации ВКВС как матричных систем, позволяющий изменить их реологические характеристики с дилатантного на тиксотропный за счет введения высокодисперсной глинистой составляющей.

Этот принцип основан на дополнительном введении в ВКВС глинистой составляющей в количестве 2–10 %.

При этом изменяется реологический тип системы с дилатантного на дилатантно-тиксотропный и далее на тиксотропный. Повышается седиментационная устойчивость ВКВС. Наличие оптимального количества наночастиц позволяет улучшить реотехнологические свойства формовочных систем, приводит к росту механической прочности на стадии структурообразования и сушки.

Рассматривается возможность регулирования реологических свойств и агрегативной устойчивости высококонцентрированных минеральных суспензий при помощи дефлокулянтов.

Так, применение комплексной органоминеральной добавки, состоящей из триполифосфата натрия и суперпластификатора СБ-5 позволяет фактически в два раза снизить влажность формовочных систем на основе ВКВС и повысить их реотехнологические качества.

Величина предельного напряжения сдвига концентрированных суспензий обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта друг с другом: прочностью P индивидуальных контактов между частицами и их числом α на единицу поверхности. В этом приближении $\tau_0 = P \cdot \alpha$, где величина α определяется размером частиц и плотностью упаковки, и при введении добавки изменяется только в определенных пределах за счет протекания процессов пептизации или коагуляции. Отсюда следует, что уменьшение предельного напряжения сдвига практически до нуля при оптимальных дозировках добавки обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения.

В первом приближении величину α в соответствии с [1] можно оценить, исходя из наивероятнейшего радиуса частиц.

$$\alpha = \frac{1}{(2 \cdot r)^2}$$

где r – радиус частиц, м

Прочность коагуляционного контакта определяется силами межмолекулярного взаимодействия, при этом энергию сцепления можно найти по следующей формуле:

$$U_k = P \cdot h$$

где U_k – энергия сцепления в контакте, Дж

h – расстояние между частицами, м

P – прочность индивидуального контакта, Н

Расстояние между частицами, находящимися в коагуляционном контакте (т.е. через прослойку дисперсионной среды), по литературным данным [2] составляет 0,5 – 1 нм.

Исходя из выше указанного, по значениям предельного напряжения сдви-

га можно оценить энергию коагуляционного контакта.

$$U_k = P \cdot h = \tau_0 \cdot h / \alpha = \tau_0 \cdot h \cdot (2r)^2$$

Подстановка конкретных значений для кремнеземистой ВКВС без добавки ($\tau_0 = 175 \text{ Па}$, $h = 0,75 \text{ нм}$, $r = 5,4 \text{ мкм}$) дает следующее значение:

$$U_k = 175 \cdot 0,75 \cdot 10^{-9} \cdot (2 \cdot 5,4 \cdot 10^{-6})^2 = 15,31 \cdot 10^{-18} \approx 3827 \text{ кТ}.$$

Для пластифицированной ВКВС кремнеземистого состава без добавки ($\tau_0 = 380 \text{ Па}$, $h = 0,75 \text{ нм}$, $r = 4,75 \text{ мкм}$):

$$U_k = 380 \cdot 0,75 \cdot 10^{-9} \cdot (2 \cdot 4,75 \cdot 10^{-6})^2 = 23,92 \cdot 10^{-18} \approx 59,80 \text{ кТ}.$$

Для алюмосиликатной ВКВС бокситового состава без добавки

($\tau_0 = 232 \text{ Па}$, $h = 0,75 \text{ нм}$, $r = 4,5 \text{ мкм}$):

$$U_k = 232 \cdot 0,75 \cdot 10^{-9} \cdot (2 \cdot 4,5 \cdot 10^{-6})^2 = 14,09 \cdot 10^{-18} \approx 3523 \text{ кТ}^*.$$

Как видно из расчетов, полученные значения U_k для каждой суспензии значительно превышают энергию теплового движения, что и обуславливает структурированный характер суспензии.

Агрегативная устойчивость и реология дисперсных систем с частицами твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой определяются их природой, дисперсностью и концентрацией частиц. Каждая частица представляет собой микрообъем конденсированной фазы, размеры которого велики по сравнению с молекулярными, поэтому силы притяжения между частицами определяются, в основном, дисперсионными взаимодействиями. Структурно-механический фактор устойчивости суспензий возникает при адсорбции молекул ПАВ, которые являются поверхностно-активными для данной границы раздела фаз, способны к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе. Толщина гелеобразного слоя должна составлять 5–10 нанометров [3], чтобы препятствовать сближению частиц на расстояния, где молекулярные силы притяжения велики.

Гидродинамический фактор устойчивости заключается в снижении скорости движения частиц и частоты соударений частиц при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды. При введении добавок вязкость и плотность раствора изменяется незначительно, в связи с чем влияние гидродинамического фактора отсутствует.

Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости состоит в уменьшении поверхностного натяжения на границе раствор-твердое тело в результате адсорбции молекул добавок и возникновения развитых гидратных слоев. При сближении частиц гидратные слои перекрываются, возрастает осмотическое давление, а с ним и давление отталкивания, предотвращающее коагуляцию.

Таким образом, механизм действия комплексных добавок, в состав которых входит СБ-5 заключается в следующем: молекулы добавки адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой; адсорбция СБ-5 на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец добавки и поверхностью частиц. При этом, поскольку добавки являются анионактивными веществами, заряд поверхности частиц становится более отрицательным. Необходимо отметить, что ζ -потенциал для комплексных добавок увеличивается значительно больше, чем для индивидуальных. Это приводит к увеличению сил отталкивания. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах добавки. Вышеназванные причины приводят к эффекту синергизма, т. е. к усилению действия компонентов при их совместном введении. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что обусловлено совместным действием адсорбционно-сольватного и электростатического факторов агрегативной устойчивости. Снижение энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения приводит к полной агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц, изменению реологического характера течения суспензии со структурированного на ньютоновский.

Литература:

1. *Чернов, В.Е.* Применение пластифицирующих добавок из отходов предприятий в производстве стр.материалов / В.Е. Чернов, И.М. Киселев // Теория и практика применения суперпластификаторов в бетоне: тез. докл. к зон. конф. – Пенза, 1990.– С.74 – 75.
2. Daimon M., Roy D. Rheological Properties of Cement Mixes Zeta-Potential and Preliminary Viscosity Studies Ctm and. Couer Res. – 1979.- V 9. N 1. - P. 103-109.
3. *Непер, Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Непер. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

** - пример конкретного расчета, представлять необязательно.*