

DOI: 10.12737/22104

Косухин М.М., канд. техн. наук, проф.,
Богачева М.А., магистрант,
Косухин А.М., аспирант,
Чайкина Е.Е., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА СБ-7 В МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЯХ НА ОСНОВЕ ТОНКОМОЛОТЫХ ЦЕМЕНТОВ*

mkosuhin@mail.ru

Обобщены и систематизированы результаты исследований коллоидно-химических свойств эффективного полифункционального модификатора для направленного регулирования свойств цементосодержащих композитов, полученного на основе отходов химического производства – легкой пиролизной смолы. Изложены результаты исследований адсорбционных процессов, влияния модификатора на электрокинетический потенциал, реологические параметры, агрегативную и седиментационную устойчивость минеральных суспензий на основе тонкомолотых цементов. Проведена сравнительная характеристика полученного модификатора с известными аналогами. На основании проведенных экспериментальных исследований и литературных данных сформулированы основные положения о необходимых качествах модификаторов, позволяющие судить о механизме их действия и показывающие, что механизм действия модификаторов обусловлен совместной работой адсорбционно-сольватного и электростатического факторов. Выключение одного из них приводит к потере активности модификатора.

Ключевые слова: полифункциональные модификаторы, коллоидно-химические свойства, механизм действия, агрегативная устойчивость, реологические свойства, адсорбция, электрокинетический потенциал.

Введение. В связи с тенденцией снижения энергоемкости производства строительных материалов в условиях развивающегося энергетического кризиса, и в частности, наиболее энергоемкого производства цементов, в настоящее время остро стоит проблема снижения их себестоимости. Одним из путей решения поставленной задачи является повышение активности рядовых цементов и снижение части клинкерной составляющей путем их механохимической обработки в присутствии высокоэффективных полифункциональных модификаторов (ПФМ).

В этой связи актуальной является проблема разработки эффективных дешевых ПФМ, изучение механизма их действия, влияния на физико-механические и эксплуатационно-технологические свойства цементосодержащих композитов. Вопросами разработки различных модификаторов на протяжении длительного периода занимаются многочисленные исследователи и научные школы [1, 2, 3]. Разработаны целые классы ПФМ различного назначения [4, 5, 6]. При этом большинство из них «смесового» состава, что усложняет и удорожает как технологию их введения в бетонные смеси из-за дополнительного технологического оборудования, так и с точки зрения совместимости компонентов и различий в

механизмах действия, в результате чего могут проявляться отрицательные эффекты с негативными последствиями. В этой связи, в ходе постановки эксперимента была поставлена задача синтеза ПФМ, активное вещество которого обладало бы полифункциональностью. В ходе проведения испытаний были изучены коллоидно-химические свойства нового ПФМ, синтезированного на основе отходов химического производства – легкой пиролизной смолы и проведены сравнительные испытания с известными отечественными и зарубежными аналогами. Показано, что разработанный ПФМ обладает полифункциональным действием и его применение позволяет значительно сократить расход портландцементного клинкера путем замены минеральными добавками.

Методология. В работе были проведены исследования коллоидно-химических свойств модифицированных минеральных суспензий, наиболее широко применяемых в строительной индустрии.

Исследование подвижности модифицированных цементных суспензий производили с помощью мини-конуса, в соответствии с методикой НИИЖБ Госстроя [7], заключающейся в определении диаметра расплыва цементной суспензии под действием силы тяжести.

Исследования реологических свойств цементного теста, растворов, а также подбор состава цементобетона производили в соответствии с методологией, разработанной в НИИЖБ, по применению добавок различного типа в технологии сборного и монолитного бетона [8].

Для исключения фактора нестабильности дисперсной фазы и дисперсионной среды при взаимодействии цемента с водой, для изучения влияния ПФМ на коллоидно-химические свойства в качестве модельной использовали меловую суспензию. CaCO_3 обладает низкой растворимостью ($\text{ПР } 1 \cdot 10^{-8}$) и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов цемента. Изучение механизма действия ПФМ проводили по результатам выполнения стандартных исследований коллоидно-химических свойств и модифицированных минеральных суспензий.

Исследования реологических параметров суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Концентрацию ПФМ (См) рассчитывали в мас. % по сухому веществу от количества дисперсной фазы. В ходе исследований определяли зависимость между значениями сдвигающего напряжения и скоростью сдвига. По полученным результатам строили реологические кривые, по которым определяли предельное напряжение сдвига τ_0 и пластическую вязкость $\eta_{\text{пл}}$.

Агрегативную устойчивость меловых суспензий оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, с помощью седиментационного анализа.

Для нахождения электрокинетических свойств поверхности использовали метод потенциала течения с учетом поверхностной проводимости, позволяющей определять ζ -потенциал в концентрированных суспензиях.

Для установления состава и строения олигомерных молекул применяли газожидкостную и жидкостную хроматографию, ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерно-магнитного резонанса, кондукто- и потенциометрию. Молекулярный вес синтезированных олигомеров определяли методом криоскопии.

Для выяснения механизма действия модификаторов были применены физико-химические методы исследования. Изучались водные растворы модификаторов, кинетика твердения цементного теста, изменение фазового состава образцов цементного камня с добавками, разовые превращения в модельных системах и клинкерных минералах при гидратации и твердении.

Основная часть. Наличие резко выраженного силового поля поверхности

раздела фаз может вызывать изменение состава приповерхностного слоя: различные вещества, в зависимости от их природы, могут концентрироваться вблизи поверхности или, наоборот, уходить в объем фаз. Это явление, называемое адсорбцией, приводит к изменению свойств поверхности раздела, в частности поверхностного натяжения. В дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой адсорбционные слои на поверхности частиц дисперсной фазы могут существенно изменять условия их взаимодействия и тем самым свойства системы в целом, включая устойчивость. Адсорбционные процессы понижают поверхностную энергию Гиббса системы, поэтому протекают самопроизвольно и приводят к накоплению растворенных веществ на границе раздела фаз. Очевидно, чем сильнее развита поверхность раздела фаз (высокая степень измельчения или пористости вещества), тем больше свойства системы в целом зависят от ее поверхностных свойств.

Оптимальное количество вводимого ПФМ, и таким образом, его эффективность во многом определяется адсорбцией на поверхности цементных частиц и частиц ММС – отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, используемых в качестве минеральной добавки при получении тонкомолотых цементов (ТМЦ). С этой целью были исследованы адсорбционные процессы на поверхности частиц различных ТМЦ в присутствии ПФМ СБ-7.

Изотермы адсорбции СБ-7 для различных ТМЦ приведены на рис. 1.

Как видно из полученных данных, изотермы адсорбции во всех случаях носят мономолекулярный характер. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации кривые выходят на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения. При этом следует отметить некоторые особенности: при переходе от бездобавочных вяжущих к вяжущим с микронаполнителем величина максимальной адсорбции несколько снижается. Это связано с более низкой адсорбционной способностью отходов ММС железистых кварцитов и шлака по сравнению с клинкерными минералами. В целом, адсорбция увеличивается по направлению отходы ММС → шлак → клинкер.

При расчете дозировки добавки, необходимой для образования мономолекулярного слоя, нужно учитывать максимальную адсорбцию и соответствующую

ей равновесную концентрацию. Расчет производили по формуле:

$$C_m = \frac{(\Gamma_{max} \cdot m \cdot S_{уд} + C_p \cdot V_p) \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

где C_m – процент от дисперсной фазы – дозировка добавки, необходимая для

образования монослоя; C_p , г/л – равновесная концентрация добавки при образовании монослоя; Γ_{max} , г/м² – максимальная адсорбция добавки; m , г – масса дисперсной фазы; $S_{уд}$, м²/г – удельная поверхность дисперсной фазы; V_p , л – объем раствора.

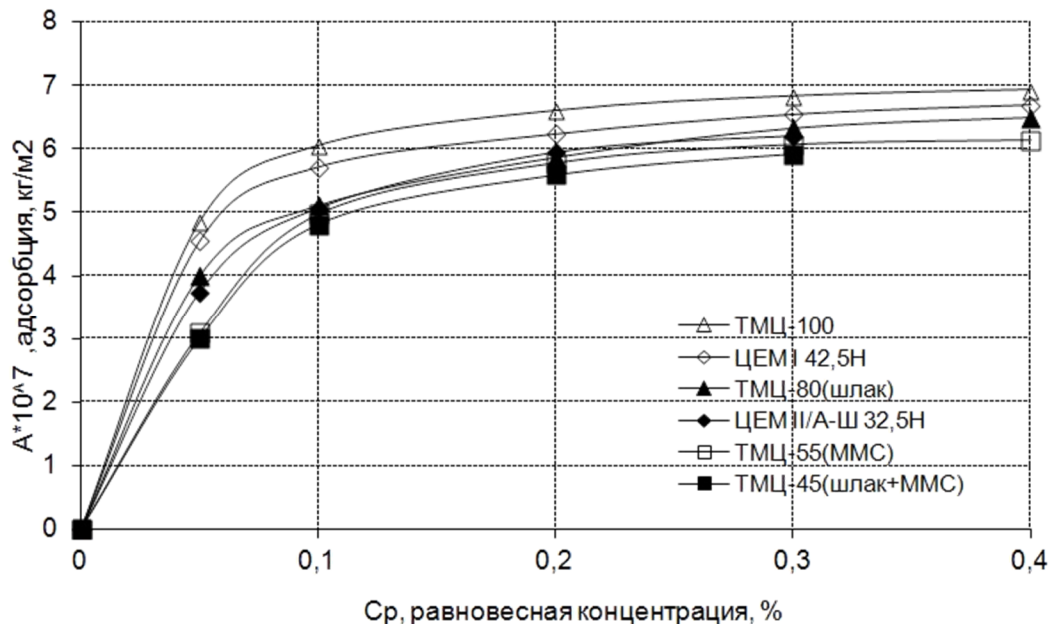


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПФМ СБ-7 на вяжущих

Для определения констант адсорбции воспользовались уравнением Ленгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{kC}{1+kC}, \quad (2)$$

где k – константа адсорбции, характеризующая средство адсорбата к поверхности адсорбента.

Полученные значения приведены в табл. 1.

Как видно из этих данных, наблюдается удовлетворительное совпадение между дозировкой, рассчитанной по данным адсорбции и оптимальной дозировкой по данным реологии.

Таблица 1

Адсорбционные параметры мономолекулярного слоя

Дисперсная фаза	$S_{уд}$, м ² /кг	δ , нм	$\Gamma_{max} \cdot 10^7$, кг/м ²	С _м , % от массы дисперсной фазы		К _{ад}
				Расчет (адс)	эксп. (реол)	
ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н	355	0,68	6,21	0,242	0,2	6,92
ТМЦ-80 (шлак)	570	0,75	6,52	0,391	0,35	7,25
ТМЦ-45 (шлак+ММС)	573	0,74	5,97	0,364	0,35	7,57
ЦЕМ I 42,5Н	356	0,69	6,74	0,318	0,3	6,87
ТМЦ-100	517	0,74	6,93	0,372	0,35	7,63
ТМЦ-55 (ММС)	526	0,73	6,15	0,380	0,35	7,71

Как будет показано далее, величины максимальной адсорбции близки к оптимальным дозировкам для соответствующих цементов, полученным методом миниконуса для максимальной подвижности цементного теста и по данным седиментационного анализа для минимального размера цементных частиц. Это свидетельствует о том, что достижение предельной агрегативной устойчивости и максимальной подвижности цементного теста происходит при завершении мономолекулярного адсорбционного слоя. При

дальнейшем увеличении концентрации СБ-7 параметры адсорбционного слоя не изменяются, вследствие чего не изменяются и реотехнологические свойства цементного теста, а происходит только увеличение концентрации СБ-7 в растворе.

Изучение влияния СБ-7 на электрокинетический потенциал частиц вяжущих показало, что молекулы СБ-7 в растворе диссоциируют на олигомерные анионы и катионы натрия, т.е. являются анионоактивными поверхностно-активными

добавками. Адсорбция анионоактивного СБ-7 на поверхности адсорбата должна приводить к увеличению одноименного заряда на поверхности частиц и смещению электрокинетического или ξ -потенциала в отрицательную область [9].

Экспериментально заряд поверхности оценивали по изменению электрокинетического потенциала ξ , измеренному методом потенциала протекания при различных концентрациях СБ-7 (рис. 2).

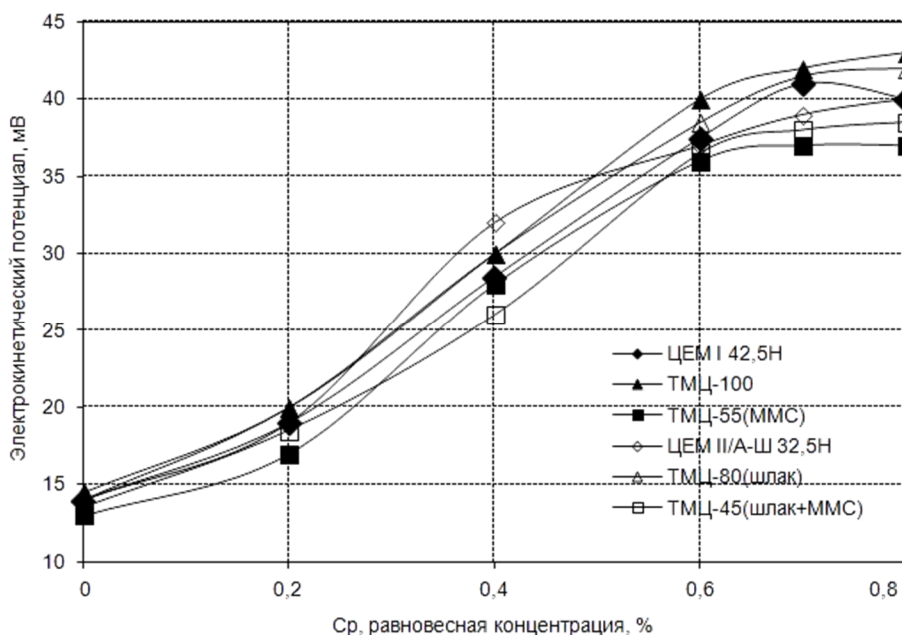


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала от дозировки СБ-7 на частицах вяжущих

Как видно из приведенного графика, влияние СБ-7 на электрокинетический потенциал вяжущих показало, что поверхность немодифицированного вяжущего имеет незначительный избыточный отрицательный заряд, о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение ξ -потенциала. Увеличение же дозировок модификатора приводит к изменению абсолютных значений ξ -потенциала в отрицательной области от: $-13...-14,5$ мВ до $-36,5...-41,5$ мВ, что объясняется наличием анионоактивных групп в молекуле СБ-7, олигомерные молекулы которого адсорбируются на поверхности дисперсной фазы. Ход кривых зависимостей ξ -потенциала от дозировки СБ-7 аналогичен ходу изотерм адсорбции добавки (рис. 1), а выход ξ -потенциала на минимальное значение соответствует завершению мономолекулярного слоя.

Следует отметить, что увеличение содержания отходов ММС при переходе от ТМЦ-80 к ТМЦ-45 и от ТМЦ-100 к ТМЦ-55 приводит к меньшему сдвигу ξ -потенциала в отрицательную область. Это обусловлено, по-видимому, повышенным содержанием оксидов железа в отходах ММС, которые обладают избыточным положительным зарядом.

Возрастание одноименного заряда поверхности приводит к увеличению сил отталкивания и уменьшению энергии

коагуляционного контакта между частицами. Одновременно с гидрофилизацией поверхности частиц за счет наличия в молекуле СБ-7 гидрофильных оксигрупп происходит увеличение агрегативной устойчивости системы и возрастание ее подвижности.

Исследование механических свойств твердых тел и жидкостей, то есть их способности сопротивляться деформации и разрушению под действием приложенной извне механической нагрузки, показывает, что существует общность законов, описывающих механическое поведение тел различной природы. Можно выделить несколько простейших, вместе с тем основных, видов механического поведения и, комбинируя их, приблизительно описать более сложные механические свойства реальных тел. Так, изучение реологических параметров концентрированных исходных суспензий ТМЦ показало, что они являются типичными вязкопластичными телами. Их течение наиболее точно описывается уравнением Оствальда:

$$\tau = \eta_{\text{пл}} * \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

В области средних дозировок СБ-7 наблюдается значительное увеличение линейной части кривых и ее течение описывается уравнением Бингама–Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

где τ – касательное напряжение сдвига, Па; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ – градиент скорости сдвига, с^{-1} .

При дальнейшем увеличении дозировок течение из вязкопластичного переходит в

жидкообразное и реологические кривые описываются уравнением Ньютона:

$$\tau = \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

На рис. 3 представлены зависимости касательного напряжения сдвига от градиента скорости сдвига с различными концентрациями СБ-7, наглядно подтвержденные вышеприведенными формулами.

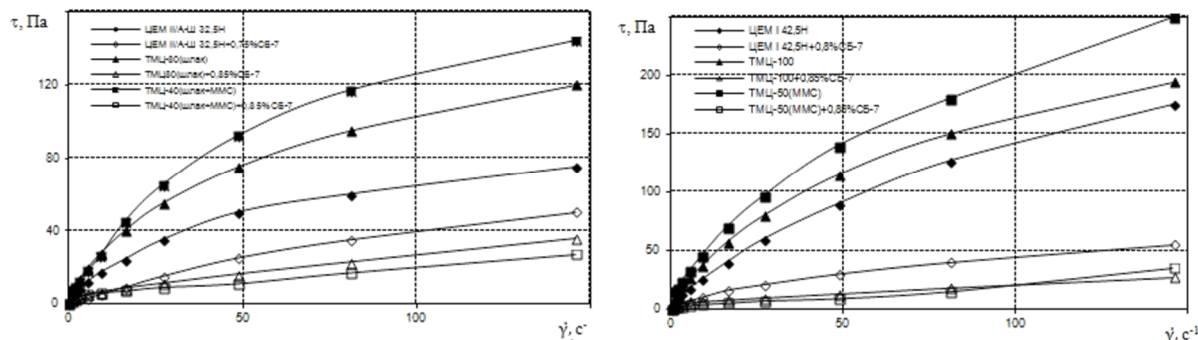


Рис. 3. Зависимости касательного напряжения сдвига от градиента скорости сдвига с различными концентрациями СБ-7 для портландцемента ЦЕМ II/A-III 32,5Н, ЦЕМ I 42,5Н и вяжущих на их основе

Изучение реологии цементных паст с помощью метода миниконуса позволяет наглядно представить влияние концентрации СБ-7 на расплыв смеси. В то же время изучение подвижности смеси с помощью современных реологических методов позволяет получить более полную информацию.

Так, величина предельного напряжения сдвига τ_0 определяет способность системы растекаться под действием собственной силы тяжести, т.е. в принципе дает ту же информацию, что и расплыв конуса. Кроме этого, метод ротационной вискозиметрии позволяет определить подвижность системы при внешних механических воздействиях, превышающих величину предельного напряжения сдвига, что обычно и реализуется в бетонных смесителях. Таким образом, снижение величины пластической вязкости приведет к уменьшению нагрузки на электродвигатель бетонного смесителя.

Из реологических кривых определяли предельное напряжение сдвига τ_0 и пластическую вязкость $\eta_{пл}$, зависимости которых от дозировки СБ-7 показаны на рис. 4. При увеличении концентрации СБ-7 τ_0 сначала резко уменьшается, затем темп ее снижения замедляется и при достижении оптимальной дозировки предельное напряжение сдвига стремится к нулю. Пластическая вязкость также вначале резко снижается, но затем достигает определенного минимального значения, причем выход на минимум соответствует концентрации СБ-7, при котором τ_0 становится минимальным.

Величина предельного напряжения сдвига концентрированной суспензии обуславливается прочностью P индивидуальных контактов между частицами и их числом α на единицу поверхности, где величина α определяется размером частиц и плотностью упаковки и при введении добавок изменяется только в небольших пределах за счет протекания процессов пептизации или коагуляции. Отсюда следует, что уменьшение предельного напряжения сдвига до минимума при оптимальных дозировках добавок обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения [10, 11].

В табл. 2 представлены зависимости τ_0 и $\eta_{пл}$ от концентрации СБ-7.

Уменьшение пластической вязкости связано в первую очередь с высвобождением иммобилизованной воды и увеличением, в связи с этим, относительного содержания дисперсионной среды. Увеличение толщины водных прослоек между частицами приводит к уменьшению трения между движущимися слоями и падению пластической вязкости.

Из данных таблицы видно, что оптимальные дозировки СБ-7 возрастают при увеличении удельных поверхностей вяжущих. Одинаковые оптимальные дозировки СБ-7 для ТМЦ-80 и ТМЦ-45 и ТМЦ-100 и ТМЦ-55 обусловлено тем, что отходы ММС, с одной стороны, увеличивают удельную поверхность за счет лучшей размалываемости, а, с другой

стороны, обладают более низкой адсорбционной способностью.

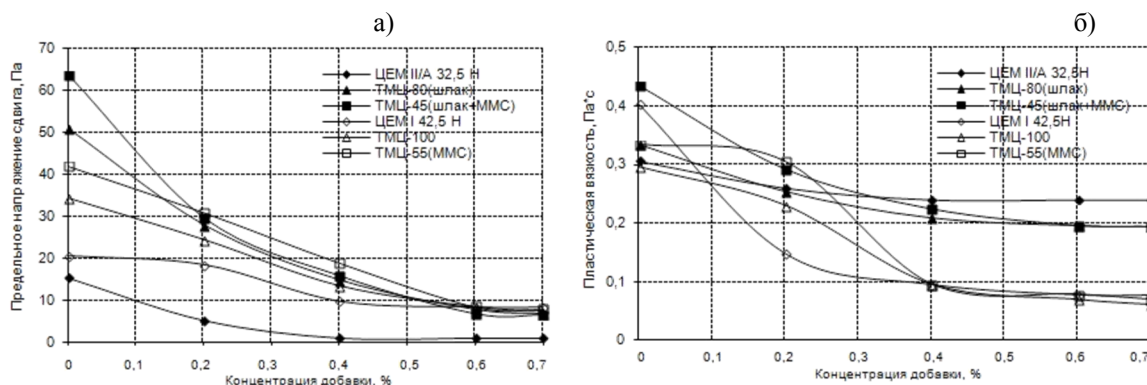


Рис. 4. Зависимости предельного напряжения сдвига: (а) пластической вязкости; (б) суспензий на различных видах вяжущих от концентрации ПФМ СБ-7

Таблица 2

Реологические характеристики суспензий

Вид цемента	Концентрация СБ-7, %	τ ₀ , Па	η _{пл} , Па·с
ЦЕМ II/A-III 32,5Н	0	15,5	0,306
	0,2	1,25	0,240
ТМЦ-80(шлак)	0	51	0,335
	0,35	7	0,195
ТМЦ-45(шлак+ММС)	0	63,75	0,435
	0,35	6,75	0,195
ЦЕМ I 42,5Н	0	20,6	0,404
	0,3	8,7	0,078
ТМЦ-100	0	34,4	0,296
	0,35	7,5	0,061
ТМЦ-55(ММС)	0	42,0	0,335
	0,35	8,0	0,069

Агрегативную и седиментационную устойчивость цементных суспензий в присутствии ПФМ оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, образующихся в системе цемент – вода.

Седиментационная устойчивость – это устойчивость системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести. Агрегативная устойчивость – это способность системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной энергии поверхностей раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Таким образом, равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта U_k и энергией теплового движения частиц. Адсорбция добавок на поверхности частиц изменяет U_k и смещает равновесие коагуляция↔пептизация в ту или другую сторону.

Распределение частиц ТМЦ по диаметрам определяли с помощью седиментационного

анализа, основанного на регистрации изменения во времени веса осадка дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды. Дифференциальные кривые распределения по диаметрам частиц ТМЦ при различных дозировках СБ-7 представлены на рис. 5 и 6.

Как видно из полученных данных, увеличение дозировки СБ-7 приводит к более узкому распределению частиц по диаметрам и сдвигу максимума распределения в сторону меньших значений. Зависимости наивероятнейшего диаметра частиц вяжущих от дозировки добавок показаны на рис. 7.

При увеличении дозировки ПФМ наивероятнейший радиус падает, уменьшаясь с 6,3...15,2 мкм до 4...8 мкм соответственно, при этом, наибольшие изменения происходят в области малых дозировок, а затем наблюдается постепенный выход на постоянную величину. Очевидно, что это связано с тем, что пропорционально изменению τ₀ изменяется энергия коагуляционного контакта, которая и определяет число первичных частиц, находящихся в агрегате.

Непосредственно значения диаметра частиц определяли также с помощью оптической микроскопии, результаты которой показали, что в исходных суспензиях наблюдаются относительно крупные агрегаты, которые при введении ПФМ

СБ-7 пептизируют до первичных частиц. При этом размер частиц по данным седиментационного анализа и оптической микроскопии удовлетворительно совпадает.

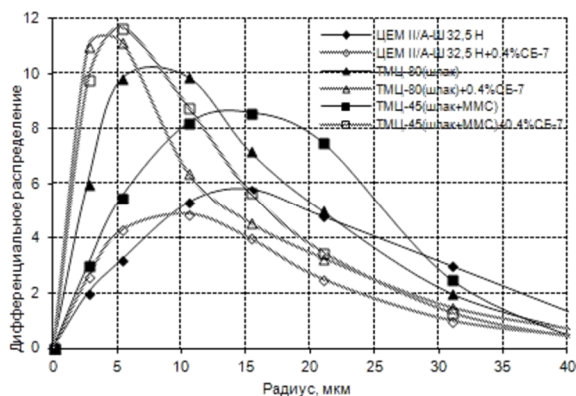


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения частиц вяжущих на основе ЦЕМ III/A-Ш 32,5Н без добавок и с добавками СБ-7 по радиусам

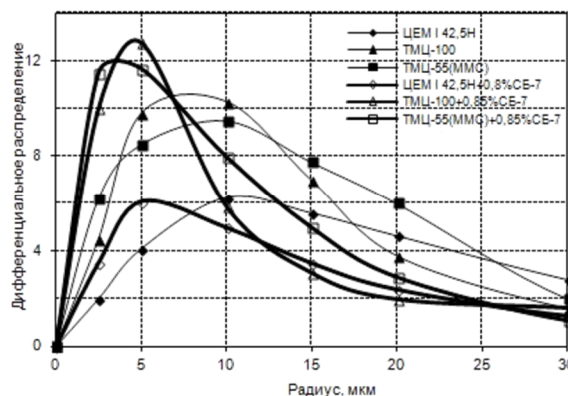


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения частиц вяжущих на основе ЦЕМ I 42,5Н без добавок и с добавками СБ-7 по радиусам

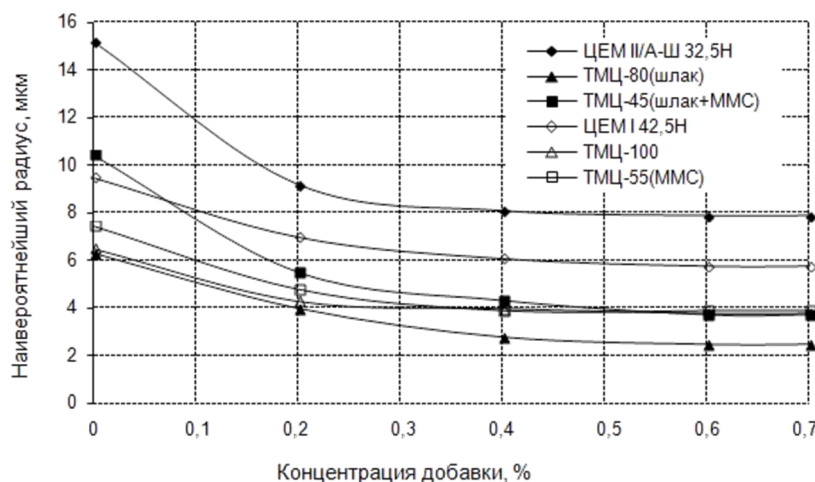


Рис. 7. Влияние концентрации СБ-7 на наивероятнейший радиус частиц вяжущих

Процесс пептизации вторичных агрегатов до первичных частиц приводит к тому, что иммобилизованная вода (механически захваченная в пустоты между частицами) высвобождается, приводя к увеличению количества центрифугата, отделяющегося от суспензии после центрифугирования. Таким образом, относительное количество центрифугата достигает максимума при достижении минимального размера частиц. Содержание свободной дисперсионной среды косвенно оценивали по относительному количеству воды, отделяющемуся от суспензии при центрифугировании (рис. 8).

Как видно из рисунка, при увеличении концентрации СБ-7 относительное количество центрифугата сначала возрастает, а затем достигает постоянного значения. Немногим

большие значения водоотделения наблюдаются для вяжущих на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н, что связано, по-видимому, с повышенным содержанием клинкера в вяжущих, по сравнению с соответствующими вяжущими на основе портландцемента ЦЕМ III/A-Ш 32,5Н.

Как уже отмечалось, число частиц в агрегате определяется соотношением между силами притяжения и отталкивания и тем больше, чем силы притяжения больше сил отталкивания. Для определения числа первичных частиц, участвующих в образовании агрегата, проводили расчет их количества в соответствии с [12].

Результаты расчета по количеству первичных частиц приведены в табл. 3.

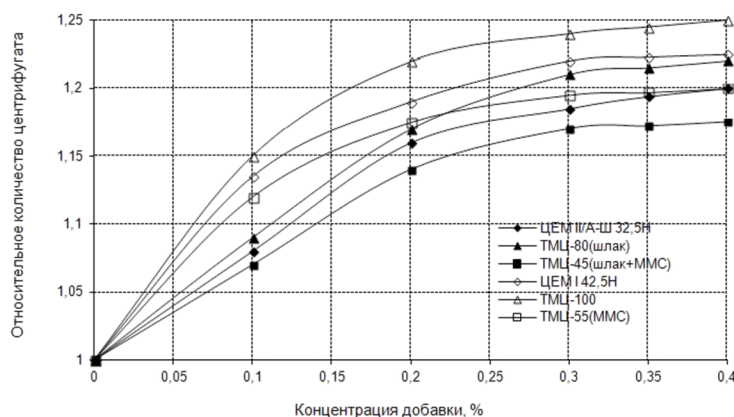


Рис. 8. Зависимость относительного количества центрифугата от концентрации СБ-7 в вяжущих

Таблица 3

Расчет числа первичных частиц в агрегатах

Вид вяжущих	Объем агрегата, мкм ³	Объем первичной частицы, мкм ³	Число первичных частиц на агрегат
ТМЦ-45 (шлак+ММС)	697	29,2	24
ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н	1838	267,9	7
ТМЦ-80(шлак)	131	9,9	14
ТМЦ-55 (ММС)	223	33,5	7
ЦЕМ I 42,5Н	449	113,0	3
ТМЦ-100	145	31,0	5

Таким образом, вследствие увеличения агрегативной устойчивости системы происходит пептизация агрегатов до минимального количества первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода.

В ходе проведения испытаний определяли поверхностную активность СБ-7 на границе раствор-воздух.

Поверхностное натяжение на границе раствор-воздух имеет большое значение в технологии бетона при использовании химических добавок, поскольку позволяет косвенным образом оценить степень дополнительного воздухоовлечения. Как отмечалось выше, часть добавок, не обладая поверхностной активностью на границе раствор-воздух, не влияют на воздухоовлечение в бетонную смесь. Другие добавки в большей или меньшей степени снижают поверхностное натя-

жение на границе раствор-воздух и обеспечивают дополнительное воздухоовлечение. При этом ряд авторов [13] отмечает, что незначительное увеличение воздухоовлечения на 1–2 %, не влияя практически на прочность бетона, существенно улучшает его морозостойкость за счет улучшения структуры порового пространства.

Влияние модификатора на поверхностное натяжение на границе раствор-воздух показано на рис. 9. СБ-7 является слабым воздухоовлекателем, незначительно снижая поверхностное натяжение с 72 до 52 мДж/м².

Уменьшение поверхностного натяжения на границе раствор-воздух является также одной из причин улучшающих смачивание твердых поверхностей жидкостью и знание величин поверхностного натяжения на границе раствор-воздух позволит оценить вклад этого фактора

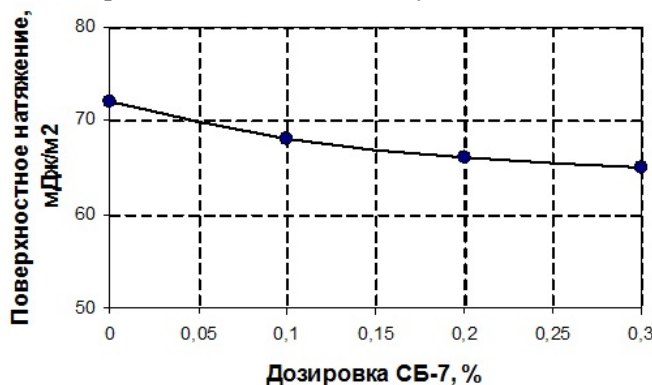


Рис. 9. Изотерма поверхностного натяжения на границе раствор-воздух

Изучение влияния ПФМ СБ-7 на относительное изменение поверхностного натяжения на границе твердое тело-жидкость показало, что величина поверхностного натяжения на границе твердое тело-раствор оказывает существенное влияние на агрегативную устойчивость, реологию и другие свойства дисперсных систем, поскольку ее значение определяет эффективную константу Гамаккера, характеризующую силы межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы.

В настоящее время прямых методов измерения поверхностного натяжения на границе твердое тело-жидкость практически не существует, в связи с чем изменение $\sigma_{т-ж}$ при модифицировании поверхности мела химическими добавками оценивали косвенно по известному уравнению Юнга:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}, \quad (6)$$

Были измерены $\sigma_{ж-г}$ и краевые углы смачивания Θ на поверхности CaCO_3 в области равновесных дозировок, соответствующих заполнению мономолекулярного слоя (табл. 4). В связи с тем, что в ходе опытов поверхностное натяжение на границе твердое тело-газ оставалось постоянным, об изменении $\sigma_{т-ж}$ судили по изменению величины адгезионного напряжения ($\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$), которую определяли из уравнения Юнга. Характер изменения адгезионного напряжения представлен в табл. 4 и на рис. 10.

Таблица 4

Влияние дозировки СБ-7 на краевой угол смачивания мела и поверхностное натяжение

С, %	Θ , °	$\cos\Theta$	$\sigma_{т-ж}$, мДж/м ²	$\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$, мДж/м ²
0	46,1	0,693	72,0	49,9
0,05	38,4	0,784	70,0	54,9
0,1	34,6	0,821	68,1	55,9
0,15	34,2	0,827	67,5	55,8

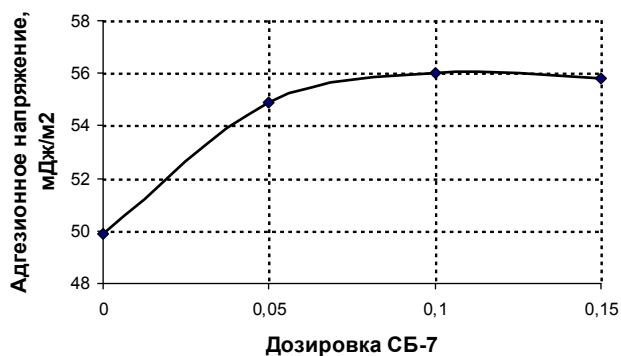


Рис. 10. Влияние дозировки СБ-7 на адгезионное натяжение

Как видно из рис. 10, при увеличении концентрации СБ-7 поверхностное натяжение на границе твердое тело-раствор уменьшается, так

как увеличение ($\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}$) при постоянном значении $\sigma_{т-г}$ может быть обусловлено только уменьшением $\sigma_{т-ж}$. Это свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности мела при образовании адсорбционного слоя добавки и снижении сил межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы.

Таким образом, механизм пластифицирующего действия исследованного ПФМ заключается, по нашему мнению, в следующем. Молекулы добавки адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой.

Адсорбция ПФМ на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец добавки и поверхностью частиц. При этом, поскольку ПФМ является анионоактивным веществом, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания между частицами. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах модификатора. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения. При этом наблюдается переход к полной агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц изменению реологического характера течения суспензии с бингамовского (предел текучести больше нуля) на ньютоновский (предел текучести равен нулю). Эффективность ПФМ во многом определяется природой гидрофильных групп. Как показали наши исследования, при адсорбции ПФМ нельзя пренебрегать взаимодействием «адсорбат-адсорбат» на поверхности дисперсной фазы. Учет этого явления и правильный подбор индивидуальных компонентов позволяет получать полифункциональный модификатор, обладающий ярко выраженным эффектом синергизма [14].

На основании проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных можно сформулировать следующие положения о необходимых качествах ПФМ:

1. Адсорбция модификатора осуществляется за счет дисперсионных сил притяжения. Для локализации молекул модификатора на поверхности частицы необходимо, чтобы его молекула содержала систему связанных ароматических колец или сопряженных двойных связей.

2. Адсорбированные молекулы модификатора должны гидрофилизировать поверхность дисперсной фазы, для чего должны содержать по всей длине гидрофильные группы.

3. Пластифицирующая активность модификатора определяется поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор и посадочной площадкой его молекулы.

4. Молекулы модификатора должны создавать на поверхности частиц одноименный заряд, при этом электрокинетический потенциал модифицированных частиц должен быть не менее 30 мВ.

При изучении зависимости расплыва диаметра мини-конуса от концентрации СП СБ-7 наблюдается S-образный характер изменения кривых. Это явление отмечено в ряде работ других авторов при определении влияния пластифицирующих добавок на расплыв стандартного конуса цементно-песчаного раствора, осадки конуса бетонной смеси, но объяснения не получило [15].

При сравнении зависимостей изменения предельного напряжения сдвига и расплыва мини-конуса было установлено, что значительное изменение τ_0 наблюдается в области малых дозировок, в то время как расплыв мини-конуса в этой области концентрации изменяется незначительно.

Для объяснения этого различия рассмотрена взаимосвязь между величиной расплыва мини-конуса и предельным напряжением сдвига цементной суспензии. После достижения равновесия сила тяжести уравнивается силой взаи-

модействия между частицами суспензии, которая выражается через напряжение сдвига уравнением:

$$M \cdot g / S - K / \Pi = \alpha \cdot \tau_0, \quad (7)$$

где m – масса суспензии, кг; S – площадь расплыва, m^2 ; Π – периметр расплыва, м; K – величина, характеризующая «эффективное» поверхностное натяжение суспензии, Н/м; α – коэффициент случайной упаковки, равный 4; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па.

Как видно из уравнения, между расплывом мини-конуса d ($d^2 \sim S$, $d \sim \Pi$) и предельным напряжением сдвига существует обратно пропорциональная зависимость, для которой характерно незначительное изменение d при первоначальном значительном изменении τ_0 . Это объясняет наблюдаемую S-образность кривых зависимости расплыва мини-конуса от дозировки добавок. Численное значение константы K , найденное из граничных условий, равно 15. После преобразований получено:

$$d = \sqrt{\frac{105}{2\tau_0} + 8m \cdot g}. \quad (8)$$

На рис. 11 показана расчетная кривая, полученная после подстановки численных значений в уравнение, и экспериментальные значения расплыва мини-конуса.

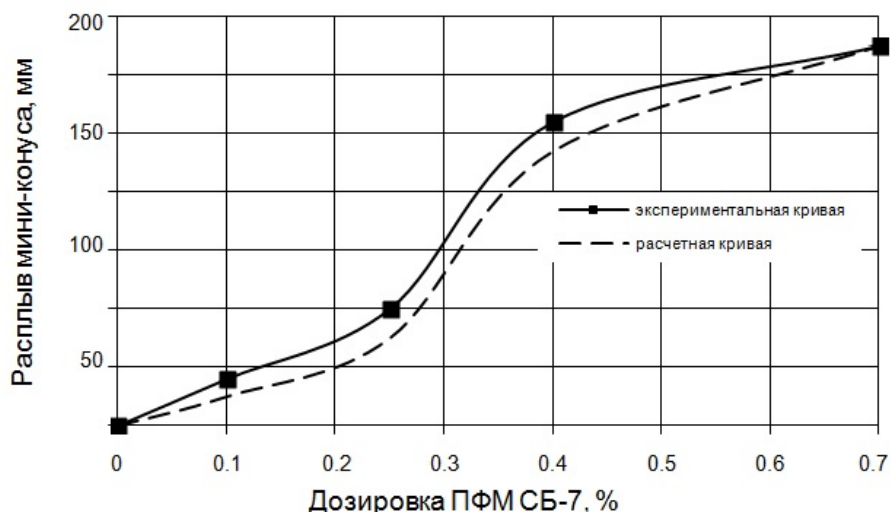


Рис. 11. Зависимости расплыва мини-конуса от концентрации СБ-7

Как видно из графика, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

Выводы. Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Адсорбция СБ-7 на цементах носит мономолекулярный характер, при этом при переходе от бездобавочных вяжущих к вяжущим с микронаполнителем величина максимальной адсорбции несколько снижается. Это связано с более низкой адсорбционной

способностью отходов ММС железистых кварцитов и шлака по сравнению с клинкерными минералами. Наблюдается удовлетворительное совпадение между дозировкой, рассчитанной по данным адсорбции и оптимальной дозировкой по данным реологии.

2. Адсорбция СБ-7 на цементных частицах приводит к смещению электрокинетического потенциала в отрицательную область с $-13 \dots -14,5$ мВ до $-36,5 \dots -41,5$ мВ, что объясняется наличием анионоактивных групп в молекуле СБ-

3, олигомерные молекулы которого адсорбируются на поверхности дисперсной фазы. При этом, увеличение содержания отходов ММС при переходе от ТМЦ-80 к ТМЦ-45 и от ТМЦ-100 к ТМЦ-55 приводит к меньшему сдвигу ξ -потенциала в отрицательную область. Это обусловлено, по-видимому, повышенным содержанием оксидов железа в отходах ММС, которые обладают избыточным положительным зарядом.

3. При введении оптимальных дозировок СБ-7 в вяжущее подвижность цементного теста значительно возрастает, при этом характер течения изменяется от тиксотропного до жидкообразного. Это соответствует падению предельного напряжения сдвига до минимального значения и значительному уменьшению пластической вязкости.

4. Агрегативная устойчивость цементных суспензий возрастает с увеличением концентраций СБ-7 и становится предельно возможной после образования адсорбционного мономолекулярного слоя. Это выражается в уменьшении наивероятнейшего диаметра частиц с 13–16 мкм до 3–5 мкм.

5. Вследствие увеличения агрегативной устойчивости системы происходит пептизация агрегатов до первичных частиц и выделяется иммобилизованная вода.

**Статья подготовлена в рамках базовой части государственного задания №1478 Минобрнауки России в сфере научной деятельности «Пептизация и регулирование реологических свойств концентрированных минеральных суспензий с модификаторами дисперсных частиц».*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Косухин М.М., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с различными типами пластифицирующих добавок // Известия вузов. Строительство. 2007. № 6. С. 26–29.

2. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing additives for water mineral dispersions on the basis of oxyphenol oligomers // Advances in Natural and Applied Sciences. 2014. Т. 8. № 5. С. 373–379.

3. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Полуэктова В.А. Разжижение керамического шликера комплексными добавками // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 24–25.

4. Шаповалов Н.А., Слюсарь О.А., Слюсарь А.А. Суперпластификатор на основе отходов резорцина как разжижающая добавка для керамических шликеров // Известия вузов. Строительство. 2003. №7. С. 65–67.

5. Полуэктова В.А., Косухин М.М., Малиновкер В.М., Шаповалов Н.А. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. 3. С. 718–722.

6. Шаповалов Н.А., Латыпова М.М., Слюсарь О.А., Ломаченко В.А. Получение пластификаторов из отходов химического производства // Экология и промышленность России. 2000. № 1. С. 15–17.

7. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ. 1984.

8. Методические рекомендации по оценке эффективности добавок. М.: НИИЖБ, 1979. 24 с.

9. Шаповалов Н.А., Златковский В.В., Немец И.И. Электрокинетические и реологические свойства суспензий оксида магния // Стекло и керамика. 1991. №1. С. 16–17.

10. Шаповалов Н.А. Регулирование агрегативной устойчивости минеральных суспензий олигомерными ароматическими электролитами: Автореф. дисс. д-ра техн. наук. М.: Изд-во РХТУ им Д.И. Менделеева. 1999. 32 с.

11. Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. 2006. №3. С. 25–27.

12. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами. Монография. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. 194 с.

13. Вовк А.И. Поверхностно-активные свойства полиметиленафталинсульфонатов // Коллоидный журнал. 1998. № 2. Т. 60. С. 182–187.

14. Косухин М.М., Мухачева В.Д., Приходько Е.А. Синергетика процесса самоорганизации структуры высокоморозостойкого бетона на модифицированном вяжущем / Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения: сб. науч. тр. VIII Акад. чтения РААСН // Самара: СГАСУ. 2004. С. 286–287.

15. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами: дис.... канд. техн. наук. Воронеж. 1995. 173 с.

Kosukhin M.M., Bogacheva M.A., Kosukhin A.M., Chaikina E.E.**THE RESEARCH OF ACTION MECHANISM OF SB-7 POLYFUNCTIONAL MODIFIER IN MINERAL SUSPENSIONS ON THE BASE OF FINE-GROUND CEMENTS**

There have been summarized and systematized the research findings of colloid-chemical properties of an efficient polyfunctional modifier for the purposeful control of cement-containing composites' properties, which is based on chemical industry waste – light pyrolysis resin. There are presented the findings of adsorption processes research and the research of modifier's influence on the electrokinetic potential, rheological parameters, aggregative and sedimentation stability of mineral suspensions on the base of fine-ground cements. The comparative analysis of the obtained modifier with the known analogues has been carried out. On the basis of the carried-out experimental research and the literature data analysis there have been formulated the basic statements of the required modifiers' properties, which make it possible to evaluate their mechanism of action and demonstrate that the modifiers' mechanism of action is conditioned by the interoperation of adsorption-solvation and electrostatic factors. The exclusion of any of them results in the loss of modifier's activity.

Key words: *polyfunctional modifiers, colloid-chemical properties, mechanism of action, aggregative stability, rheological properties, adsorption, electrokinetic potential.*

Косухин Михаил Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mkosuhin@mail.ru

Богачева Марина Александровна магистрант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: marisha_shugaeva@mail.ru

Косухин Андрей Михайлович, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: andrey.shik@mail.ru

Чайкина Екатерина Евгеньевна, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: e_chaikina@inbox.ru