

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДОБАВОК

Барабаш И.В., Кучеренко Р.А., Кучеренко А.А. /Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса/

Теоретически рассмотрено поведение макромолекул пластификатора (на примере лигнина) в условиях интенсивных гидродинамических воздействий на них. Предполагается, что механоактивация расчленяет высокомолекулярные соединения на множество составляющих (низкомолекулярных веществ) с внутренними электроактивными связями, что приведет к увеличению скорости и степени гидратации портландцемента.

Обращено внимание на применение в бетоне в качестве добавок высокомолекулярных соединений (ВМС) на основе древесины. Это лигносульфонат технический (ЛСТ), карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ) и др. Большой молекулярной массы, больших размеров (диаметр до 1, длина до 100 нм), разной структуры (линейные, разветвленные или пространственные). Они сворачиваются, разветвляются, сшиваются, характеризуются различной друг от друга геометрией, что больше недостаток чем достоинство. Могут превращаться в гигантские макромолекулы (целлюлоза молекулярной массы 300 000 включает около 1 200 000 атомов)[1], что не соизмеримо с размерами минералов (0,48-2,51 нм) цемента.

При этом известно, что избыточная поверхностная энергия веществ в сильной мере зависит от их размера. Она тем выше, чем меньше размер. Размер же молекул приведенных добавок настолько велик, что этой энергией обычно пренебрегают. Это один из недостатков ВМС. Поэтому актуален уход от макромолекул ВМС к их мономерам (элементарным звеньям), а затем и к более дисперсным их частям - низкомолекулярным веществам (НМВ). Последние кинетически и энергетически сильнее, химически активнее, структурно однороднее и с новым, значительно лучшим, комплексом свойств. При необходимости их можно получить измельчением (расчленением) длинных ВМС. Это, очевидно, можно осуществить в высокооборотном смесителе (механоактиваторе). Именно он поставляет механическую энергию, а выигрыш мы должны получить при химическом синтезе и преобразовании веществ (минералов цемента и добавок). Поэтому, с учетом 1-го закона

термодинамики о сохранении энергии, выдвигаем гипотезу: измельчение ВМС заключается в трансформации механической энергии механического активатора в избыточную поверхностную энергию НМВ, преобразующуюся в химическую энергию гидратации цементных композиций.

С этой целью рассмотрим самую простую систему «Добавка – вода затворения» (кратко «ВМС-Н₂О») и теоретически, на наноуровне, рассчитаем преимущества или недостатки диспергации макромолекул ВМС и определим некоторые параметры взаимодействия НМВ с дисперсионной средой.

За исходное примем макромолекулу добавки диаметром 1 нм и расходом 0,2% от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Длина макромолекул переменная: 100; 50; 25; 12,5 и 1 нм. Состав бетона, кг/м³: ПЦ 1-500 =380; П=730; Щ=1140; В=190. Подход к решению задачи системный: «Объект – среда». Первая система из них – «ВМС – Н₂О».

Простые теоретические расчеты позволили получить следующие результаты, табл. 1. Здесь за постоянные приняты: расход порошка добавки на 1 м³ бетона - 760 г при концентрации водного раствора этой добавки 0,45%.

Таблица 1. Характеристика системы «ВМС– Н₂О»

Наименование показателей компонентов системы	Длина макромолекул, нм				
	100	50	25	12,5	1
Объем одной макромолекулы ВМС, $V \times 10^{-22}$, см ³	785	393	197	98,5	7,86
Количество макромолекул в 1 м ³ бетона, $n \times 10^{20}$, шт	80,7	161	323	646	8050
Масса макромолекулы, $m \times 10^{-25}$, кг	942	472	236	118	9,42
Количество адсорбированных в 1 монослой молекул Н ₂ О на 1-ой макромолекуле, шт	2717	1367	682	352	41
Количество слоев молекул Н ₂ О на 1-ой макромолекуле ВМС, шт	289	297	296	287	192
Толщина водной оболочки вокруг 1-ой макромолекулы ВМС, нм	111	114	114	111	74
Толщина водной прослойки между рядом расположенными макромолекулами ВМС, нм	222	228	228	222	148

Последовательность развития системы «ВМС– Н₂О» начинается с погружения порошка ВМС в воду затворения. Хаос этого периода смешивания выражается в флокуляции и неоднородности распределе-

ния добавки в объеме воды затворения. Это 1-ый (подготовительный) период, когда вязкость системы в механоактиваторе максимально высока. По мере перехода хаоса в порядок наступает 2-ой (стабилизационный) период, когда вокруг каждого мономера появляется равномерный, максимальный, толщиной 222-228 нм, слой воды затворения, - вязкость системы «ВМС – Н₂О» минимальна. 3-ий (коллоидный) период работы механоактиватора, когда уже мономер диспергирует на мелкие (группы атомов, звенья) и еще более мелкие (отдельные) атомы [2]. Водные прослойки вокруг каждого НМВ заметно уменьшаются, что приводит к увеличению внутреннего трения и, как следствие, к увеличению эффективной вязкости, рис. 1.. Система, ранее состоящая из двух однородно распределенных друг в друге компонентов (ВМС+Н₂О), приближается к единой, однородной коллоидно-дисперсной системе. Вязкость такой системы выше предыдущей, но ниже вязкости 1-го периода, так как коллоидная смазка значительно лучше, чем неоднородность системы 1-го периода.

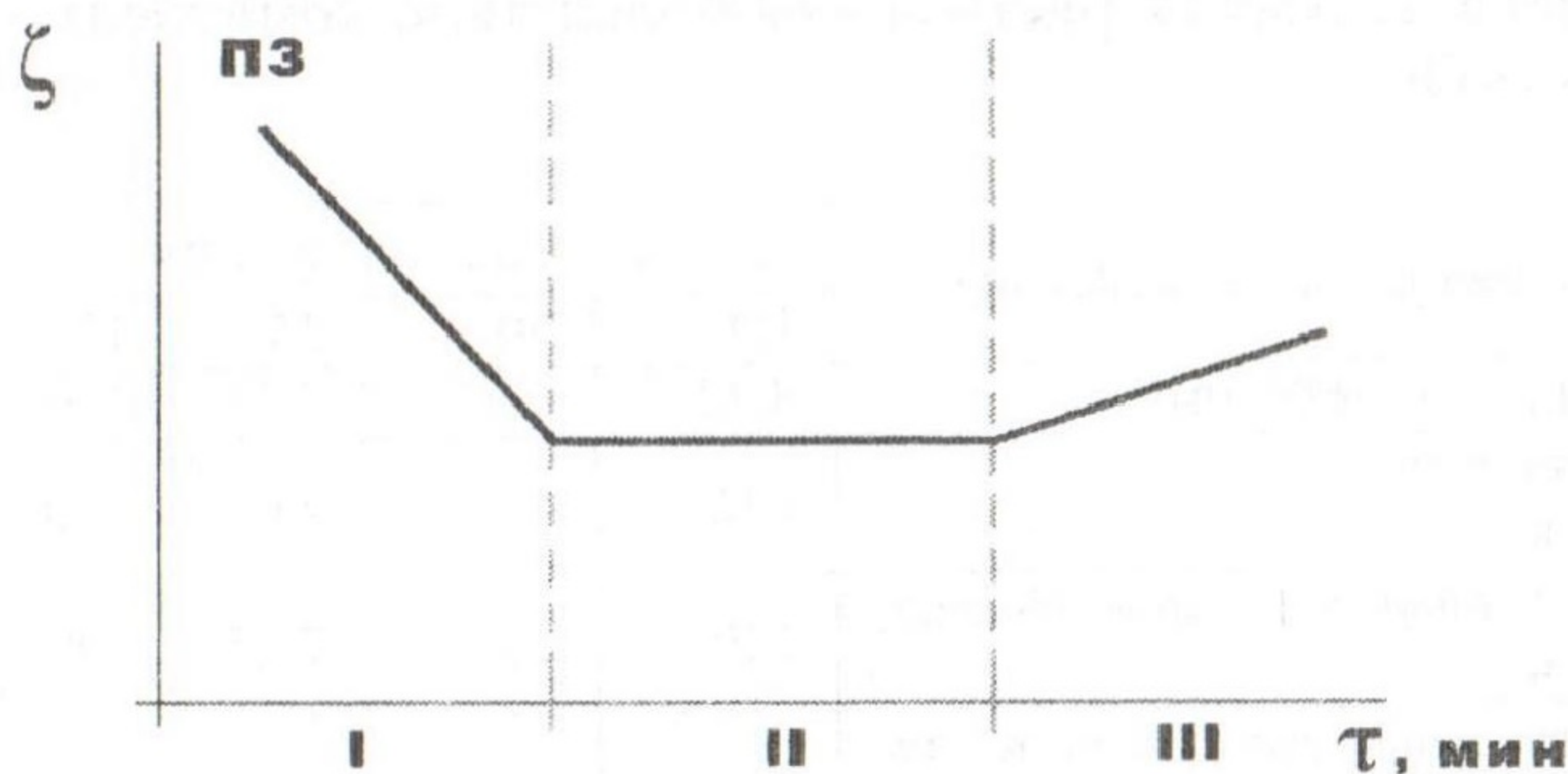


Рис 1

По данным табл. 1, с уменьшением длины макромолекул в 8 раз,кратно, увеличивается количество мономеров и их торцов. Все это сопровождается уменьшением массы мономеров, толщины слоев воды вокруг них и увеличению площади при постоянном объеме. Параметры системы изменяются согласно степени дробимости молекул ВМС. Однако при уменьшении длины ВМС в 8 раз количество слоев молекул воды вокруг них длительное время остается практически одинаковым (287-297 нм). Даже при увеличении степени дробимости макромолекул в 100 раз, толщина водной прослойки уменьшается всего лишь в 1,5

раза. Такие результаты убеждают нас в том, что макромолекулы добавки в рассмотренном диапазоне длин, дискретно размещены в среде воды затворения. Есть надежда, что и однородно. Но такое требование должно быть при любой длине молекул добавки. Тогда в чем выигрыш измельчения добавки или мы ее недостаточно измельчили? И до какого размера мономера, звена, группы атомов, атома или иона оптимум расчленения ВМС? И не есть ли расчленение ВМС антисинтезом, т.е. элементом химической при разрыве реакции? И не есть ли механическая энергия активатора стимулятором, инициатором или возбудителем химической реакции разрыва, разъединения химических связей?

Оценить эффективность механоактивации мы попытались, опять же теоретически, расчетом физического их (добавки – объекта и воды – среды) взаимодействия друг с другом. Но прежде мы посчитали нужным ввести понятие «условный диаметр» макромолекул и молекул. Это шар того же объема, что и объем макромолекулы или просто геометрически сложной (например, H_2O) молекулы. Результаты физического взаимодействия компонентов системы приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика взаимодействий компонентов системы «ВМС – H_2O »

Наименование взаимодействий	Длина макромолекул, нм				
	100	50	25	12,5	1
Условный диаметр, нм	5,32	4,23	3,35	2,66	1
Силы тяжести, $g \times 10^{-24}$, н	942	472	236	118	9,42
Силы взаимного притяжения, $r \times 10^{-43}$, н	120	29	7,15	1,89	0,027
Скорость осаждения в воде затворения, $v \times 10^{-16}$, см/с	2294	1457	915	573	170

Силы тяжести молекул добавки в среде воды затворения уменьшаются согласно кратности их измельчения, т.е. в 8-10 раз. Уменьшение водной прослойки вокруг молекул добавки в 1,5 раза, с одновременным уменьшением массы молекул в 10 раз, все же на 4 порядка понижает силы притяжения их друг к другу. Однако, силы тяжести молекул добавки в 10^{20} - 10^{22} раз больше, чем силы взаимного притяжения их друг к другу через водную прослойку. Это подтверждает наши ранние [3] исследования о преимуществе сил тяжести над электростатическими силами в уплотнении бетонных смесей. Казалось бы, все должно быть наоборот, но с уменьшением длины молекул добавки водная про-

слойка между ними все еще велика и силы притяжения символические. Изменение длины измельчаемой молекулы и уменьшение толщины водной прослойки неадекватно. Очевидно при принятом расходе добавки исчезновения межчастичных водных прослоек не произойдет и система не превратится в коллоидное состояние. С уменьшением длины молекул в 100 раз скорость оседания их в среде воды снижается в 13,5 раз, т.е. система становится более стабильной.

Механизм измельчения рассматриваемых добавок нам представляется как разрыв их цепей вначале по самым слабым связям, затем по оставшимся слабым связям и т.д. Практически как разрушение связей от усилий растяжения и, связанного с этим, отделения одного комплекса макромолекул от другого. Разрыв макромолекулы – это своего рода реакция ее как объекта на механические воздействия механоактиватора как среды. Это антисинтез объекта и среды. Механическая энергия среды ударяющая макромолекулу преобразуется в механическую энергию сопротивления макромолекулы разрыву ее химических связей. В момент разрыва макромолекулы (отрыва одного мономера от другого) кинетическая энергия химической связи ее становится равной нулю, но на концах разорванных мономеров возникла статическая электрическая энергия (свободные электроны) и более высокая избыточная поверхностная энергия их. Если объектом химии служат химические элементы, их соединения и преобразования, то разрыв, разъединение и их преобразование (на чем основана коррозия бетона) – это тоже химия.

Если рассмотреть макромолекулу лигнина, то можно выделить два комплекса: молекулы фенола и соединяющие их углеводородные цепи (звенья). Массово они практически одинаковы: фенол – 94 а.м.е., а звенья около 89 а.м.е. Связаны они между собой самой слабой из всех имеющихся связью С-С (245,2 кдж/моль). Образно: две гири связаны ниткой. На разрыв этой связи затрачивается механическая энергия активатора, равная 245,2 кдж/моль. Появившиеся после разрыва молекулы фенола и углеводородные цепи приобретают по две свободных одновалентных связи (электрические). А меньшие (сравнительно с первоначальной макромолекулой лигнина) по размерам комплексы добавочно приобретают повышенную избыточную поверхностную энергию. Так механическая кинетическая энергия активатора трансформируется в статическую электрическую энергию измельчаемой добавки. При этом часть свободных связей добавки может быть скомпенсирована ионами воды затворения: H^+ , OH^- и др. Но это и есть химическая сорбция (хемосорбция), т.е. один из элементов трансформации электрической энергии в химическую.

Часть изложенного механизма рассмотрим на примере добавки лигносульфонат технический (ЛСТ). Она состоит из древесины, лигнина и сульфоната. Древесина – основная составляющая ВМС. Степень полимеризации ее 3000-10000 [1]. Если принять среднее за 5000, то во 2-ой период механоактивации ВМС будет расчленено на это же количество мономеров. С каждой стороны мономера высвободится два свободных электрона, что в сумме даст 10 000 эл. ст. ед. Тогда, на данном этапе мы имеем дело не с водой затворения, а с электролитом с соответствующей ЭДС. Велика вероятность, что в водной среде все свободные валентные связи будут скомпенсированы, за счет наличия ионов H^+ и HO^- . Естественно, что на это уйдет 10 000 электроположительных ионов H^+ . В результате в среде воды затворения останется излишних 10 000 ионов HO^- . Щелочность среды изменится в сторону увеличения. Если предположить, что ионы HO^- диссоциируют на ионы H^+ и O^{2-} и они перегруппируются в электронейтральную молекулу H_2O , то останется излишним 5000 ионов O^- , а в масштабах 1 м^3 бетона 218×10^{25} штук. Щелочность среды опять изменится, но в сторону уменьшения. Среда воды, оставаясь заряженной, станет окислительной. В такой среде минералы цемента, вступая в реакцию, воспроизводят воду [4]. От этого смесь становится более пластичной, т.к. однородность воспроизводства воды по ее объему смеси высока.

На примере только одной макромолекулы лигнина процесс механоактивации будет следующим. Первые разрывы будут по самым слабым связям С-С, в результате чего высвободится около 30 свободных одновалентных связей. Затем разрыв произойдет между молекулами фенола и более прочно с ними связанными углерод-кислородными связями С-О (292,8 кдж/моль). Возникнет еще около 30 свободных связей. Только эта малая доля процесса механоактивации даст величину дополнительного заряда около 60 эл.ст.ед. Это равносильно тому, что в системе «ВМС – H_2O » дополнительно возникнет 60 электронов. Много это или мало трудно, но рано или поздно надо, ответить. Тем более именно на данном этапе нужно говорить о совместимости (сродстве) добавки с минералами цемента, помятуя высказывание Иоффе А.Ф. «В природе нет ничего кроме электричества протонов и электронов».

Сейчас для нас более важно, что механоактивация ведет к электроактивации добавки. А так как добавка находится в среде воды затворения, то возникает два вопроса. Что происходит с молекулами воды в процессе активации добавки? После механоактивации система «добавка – H_2O » - это два отдельных компонента (вода и добавка) или единая система – электролит? Кроме того, в водной среде внешняя механическая энергия расчленяет ВМС на множество НМВ с внутренними элект-

троактивными связями, которые в этой же среде, наоборот, объединяются со столь же активными минералами цемента.

Механоактивированная добавка совместно с цементом создают новую систему «вяжущее – водный раствор добавки». Адсорбируясь на зернах и минералах цемента избыточная электрическая энергия водного раствора изменит скорость и степень гидратации тоже энергетически активного цемента. И тогда свободные электроразряженные валентные связи добавки трансформируются в химическую энергию синтеза минералов цемента с компонентами раствора (добавки и воды).

Выводы

Для подтверждения выдвинутой гипотезы необходимо изучить вязкость системы «ВМС – H₂O» и степень преобразования энергии по изменениям свойств цементного теста и камня. Обращено внимание на целесообразность механоактивации ВМС с целью улучшения свойств конечного продукта. Выдвинута гипотеза о трансформации механической энергии механоактиватора в химическую гидратации цемента. Теоретически показана вероятность ее существования. Намечены пути подтверждения гипотезы и элементы управления некоторыми свойствами смеси и бетона.

Литература

1. Краткий справочник по химии. Изд-во АН УССР. К.: 1962. - 660 с.
2. Роже Гийо. Проблема измельчения материалов и ее развитие. Си, М.: 1964. 112 с.
3. Кучеренко А.А. О механизме пластификации бетонных смесей. Вестник ОГАСА, вып.25. Зовнышрекламсервис. Одесса.: 2007.
4. Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. Зерно цемента – зеркало бетона. Там же, вып. 27.