

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



СТАРЧЕНКО СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СУПЕРПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ И СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ
КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИН-
ФУРФУРОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА И НАНО-SiO₂**

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент Полуэктова В.А.**

Белгород 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ	13
1.1 Развитие пластифицирующих добавок. Комплексные добавки с наноразмерными частицами минеральных веществ	13
1.2 Перспективы использования добавок для аддитивных технологий.....	19
1.3 Синтез химических добавок	23
1.4 Коллоидно-химические аспекты использования химических добавок для минеральных суспензий	28
1.4.1 Электрокинетические свойства минеральных дисперсий.....	30
1.4.2 Влияние добавок на реологические свойства минеральных суспензий	32
1.5 Структурообразование минеральных суспензий. Модели структурообразования и тиксотропии	36
1.6 Выводы.....	39
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Используемые реактивы и материалы	42
2.2 Методы исследования, приборы и оборудование	43
2.3 Выводы.....	49
3 УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА	50
3.1 Разработка автоматического устройства для синтеза	50
3.2 Анализ синтеза методом ИК-спектроскопии.....	54
3.3 Взаимодействие мономеров с щелочным компонентом.....	58
3.3.1 Взаимодействие флороглюцина с щелочным компонентом.....	59
3.3.2 Взаимодействие фурфурола с щелочным компонентом.....	62
3.4 Определение побочных продуктов реакции взаимодействия фурфурола с щелочным компонентом.....	65
3.5 Способ введения фурфурола в реакционную смесь при синтезе индивидуальной добавки.....	73

3.6 Функциональная стабильность индивидуальной добавки во времени	77
3.7 Выводы	80
4 РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	82
4.1 Получение частиц диоксида кремния методом щелочного и кислотного гидролиза.....	82
4.2 Влияние индивидуальной добавки на частицы диоксида кремния	91
4.3 Кинетика роста частиц диоксида кремния в присутствии индивидуальной добавки	94
4.4 Адсорбция индивидуальной добавки на дисперсных веществах	97
4.4.1 Адсорбция индивидуальной добавки на частицах диоксида кремния (кремнезема)	97
4.4.2 Адсорбция индивидуальной добавки на частицах диоксида кремния (аэросила)	99
4.5 Электрокинетические свойства суспензии диоксида кремния	100
4.5.1 Влияние ионной силы раствора на ζ -потенциал частиц диоксида кремния	100
4.5.2 Влияние pH раствора на ζ -потенциал частиц диоксида кремния	102
4.5.3 Влияние индивидуальной добавки на ζ -потенциал частиц диоксида кремния.....	104
4.6 Агрегативная устойчивость частиц диоксида кремния по теории ДЛФО... ..	107
4.7 Получение комплексной органоминеральной добавки	112
4.8 Разработка технологии сушки индивидуальной и комплексной добавок	115
4.9 Рентгенофазовый анализ частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке	119
4.10 Выводы	121
5 ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ	123
5.1 Влияние добавок на реологические свойства минеральной суспензии	123

5.2 Влияние добавок на структурообразование высококонцентрированной минеральной суспензии.....	127
5.3 Влияние добавок на пластическую прочность высококонцентрированной минеральной суспензии.....	130
5.4 Влияние добавок на прочность цементного камня	132
5.5 Выводы.....	135
6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ.....	137
6.1 Технология производства комплексной органоминеральной добавки	137
6.2 Расчет материального баланса.....	141
6.3 Выводы.....	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	145
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В области коллоидной химии и смежных технологических направлений большое внимание уделяется регулированию реологических свойств и процессов структурообразования в высококонцентрированных минеральных суспензиях. В строительной химии для решения этих задач применяются органические добавки (пластификаторы и суперпластификаторы), изменяющие подвижность смесей за счёт адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы и модификации их поверхностных свойств. Несмотря на широкий ассортимент зарубежных суперпластификаторов, задачи импортозамещения требуют развития отечественных решений, в том числе для аддитивных технологий в строительстве. Для послойного формования при строительной 3D-печати составы должны обладать выраженной тиксотропией: обеспечивать быстрое восстановление структуры после снятия сдвиговой нагрузки и рост статического предела текучести (пластической прочности). Для достижения этих эффектов перспективно использовать совокупность совместимых индивидуальных добавок (органические и неорганические), обуславливающих различные функциональные характеристики комплексной добавки, которые способны придать необходимые свойства смесям для строительной 3D-печати. В связи с этим создание новых органоминеральных комплексных добавок (ОМКД), обеспечивающих эффективное регулирование реологических свойств и процессов структурообразования в высококонцентрированных минеральных суспензиях, является актуальной научной задачей. Дальнейшие исследования в этой области позволят расширить коллоидно-химические представления о действии комплексных добавок в высококонцентрированных цементных суспензиях, а также увеличить отечественный спектр добавок для аддитивных технологий. Ранее проведенные исследования показали возможность применения в качестве эффективного суперпластификатора добавку на основе флороглуцинфурфурольного олигомера. Известно также, что введение неорганической добавки в виде частиц SiO_2 в бетоны способствует снижению дефектности структуры цементного камня за счёт

взаимодействия с продуктами гидратации и уплотнения микроструктуры, что приводит к повышению прочностных характеристик материала. Эти факты явились основой научной гипотезы.

Работа выполнялась при финансовой поддержке «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям), программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («Умник») № 16621ГУ/2021 от 03.06.2021, РФФИ и Правительства Белгородской области № 14-41-08015 «Поверхностно-активные органоминеральные модификаторы для концентрированных водных минеральных суспензий, применяемых в строительной индустрии» (2016 г).

Степень разработанности темы. В настоящее время ученые мирового сообщества разрабатывают стратегии для решения проблем, связанных с реологией и структурообразованием дисперсных материалов для строительных аддитивных технологий, которые были выявлены в начале 21 века. Тем не менее, несмотря на уже огромный опыт создания высокодисперсных материалов для различных сфер применения, в том числе на основе минеральных суспензий, остаются не до конца проработанными вопросы об особенностях регулирования реологического поведения и структурообразования высококонцентрированных суспензий для аддитивных технологий.

Цель работы. Разработка органоминеральной комплексной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO_2 для получения тиксотропных высококонцентрированных минеральных суспензий, регулирование их реологических свойств и процессов структурообразования с учетом требований строительной аддитивной технологии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– усовершенствование способа получения индивидуальной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера с целью получения добавки с постоянной пластифицирующей активностью и долгим сроком хранения;

- разработка способа получения наночастиц SiO_2 методом щелочного и кислотного гидролиза раствора жидкого стекла;
- разработка ОМКД на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 ;
- изучение коллоидно-химических свойств ОМКД на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 ;
- исследование влияния ОМКД на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 на реологические свойства и структурообразование в высококонцентрированных суспензиях;
- исследование влияния ОМКД на физико-механические свойства высококонцентрированных суспензий и цементного камня;
- разработка технологической схемы полупромышленного и промышленного производства ОМКД.

Научная новизна работы. Установлен механизм снижения эффективности флороглюцинфурфурольных олигомеров при синтезе пластифицирующей добавки, заключающийся в том, что параллельно основной реакции конденсации часть фурфурола подвергается окислительно-восстановительным превращениям с образованием побочных продуктов реакции (фурилового спирта и Na-соли пироглизиновой кислоты). Определены критические факторы снижения пластифицирующей активности: содержание Na-соли пироглизиновой кислоты более 1% и скорость внесения конденсирующего агента. Показано, что капельное введение фурфурола позволяет снизить образование побочных продуктов и повысить функциональную стабильность добавки.

Выявлено влияние флороглюцинфурфурольного олигомера в составе комплексной добавки на электрокинетический потенциал микро- и наночастиц SiO_2 : установлено увеличение абсолютного значения ζ -потенциала с -12 мВ до -48 мВ при содержании олигомеров 0,2% по сухому веществу, что приводит к усилению электростатического отталкивания между частицами. Доказан механизм стабилизации наночастиц SiO_2 индивидуальной добавкой:

показано, что при содержании флороглюцинфурфурольных олигомеров 0,2–1,0% происходит замедление процессов коагуляции, при этом размер частиц не превышает 20 нм. Олигомеры, адсорбируясь на поверхности частиц, формируют мономолекулярный защитный слой, который обеспечивает агрегативную устойчивость наночастиц в комплексной органоминеральной добавке.

Выявлены закономерности влияния комплексной органоминеральной добавки на процессы структурообразования в минеральных высококонцентрированных суспензиях. Установлено, что добавка создает дополнительные центры зародышеобразования в процессе гидратации, способствуя формированию более прочной мелкокристаллической структуры цементного камня, обеспечивая повышение ранней прочности материала.

Теоретическая и практическая значимость работы. Расширены теоретические представления о механизме синтеза добавок на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров и механизме влияния побочных продуктов реакции конденсации флороглюцина и фурфурола на пластифицирующие свойства добавок. Определены критические факторы (скорость введения фурфурола, содержание Na-соли пироглизиновой кислоты), снижающие эффективность олигомеров, минимизация которых в процессе синтеза обеспечила повышение стабильности добавки во времени.

Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования в цементных смесях и установлены закономерности влияния комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO₂ на реологические свойства высококонцентрированных суспензий, что позволяет оптимизировать процессы формирования структуры бетона на разных стадиях строительной печати.

Разработан автоматизированный аппарат StarXum 2.0, предназначенный для синтеза олигомерных добавок. Устройство обеспечивает высокий уровень точности и повторяемости всех ключевых параметров процесса, что гарантирует стабильное качество получаемых продуктов на каждом этапе синтеза.

Предложен эффективный способ получения комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 , заключающийся в контролируемом изменении скорости внесения конденсирующего агента и оптимизации процесса созревания частиц SiO_2 . Установлены температурно-временные условия $t=25\pm 5^\circ\text{C}$, $\tau=3$ сут, качественный и количественный состав компонентов органоминеральной добавки.

Разработана новая комплексная органоминеральная добавка содержащая флороглюцинфурфурольный олигомер с концентрацией 110 мг/мл и наночастицы SiO_2 с концентрацией частиц 3 мг/мл, обладающая полифункциональным действием в высококонцентрированных минеральных суспензий, применяемых в аддитивных технологиях, позволяющая при концентрации 0,2-0,25% по сухому веществу повысить раннюю прочность цементного камня до 30%, а марочную прочность до 35% по сравнению с цементным камнем без добавки и сократить сроки схватывания почти в 2 раза (начало – на 46%, а конец – на 52%).

Предложен эффективный способ обезвоживания синтезированной в виде водной дисперсии комплексной органоминеральной добавки методом распыления при температуре 60°C , благодаря которому не происходит значительного роста частиц SiO_2 и не изменяется пластифицирующая способность и активность добавки.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы послужили фундаментальные и прикладные исследования мирового уровня отечественных и зарубежных ученых в области коллоидной химии. Для анализа реологических свойств и этапов формирования структуры материала на основе высококонцентрированных минеральных суспензий использовались классические методы коллоидной химии. Получение высокодисперсных систем, используемых в работе, осуществлялось посредством создания ОМКД, синтезируемой с учетом ранее установленных на кафедре закономерностей модифицирования поверхности частиц суспензий на микро- и нано-уровнях. Исследование химического состава, строения и свойств синтезированных индивидуальной и комплексной добавок

проводилось с использованием методов ИК- и УФ-спектроскопии. Коллоидно-химические свойства высококонцентрированных суспензий изучались с применением ротационной вискозиметрии, дисперсионного анализа, лазерной дифракции света, динамического рассеивания света, электрофореза, сканирующей электронной микроскопии и РФА. Для исследования технологических и физико-механических свойств минеральных смесей применялись пластометр Ребиндера, прибор Вика и гидравлический пресс.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированные условия синтеза индивидуальной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера, обеспечивающие минимальное содержание побочных продуктов конденсации;
- состав, условия и способ получения комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO₂ обеспечивающие ее высокую эффективность в минеральных суспензиях;
- влияние комплексной органоминеральной добавки на реологические свойства, агрегативную устойчивость и структурообразование в высококонцентрированных минеральных суспензиях.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность подтверждается системным анализом научной литературы, выполнением экспериментальных исследований на высоком техническом уровне с учетом требований нормативной документации при использовании обширного спектра современного поверенного и квалифицированного оборудования, стандартных методов и аттестованных методик, достаточным количеством параллельных испытаний и статистической обработкой результатов, обсуждением результатов исследований на конференциях различного уровня.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова» (Белгород, 2020-2023), Акселератор 2.10.

Акселератор БГТУ им. В.Г. Шухова» (Белгород, 2022), «Новогодний стартап баттл» (Белгород, 2022), «Предакселератор НТИ в Точках кипения 2022» (Москва, 2022), «Спартап31. Ярмарка высокотехнологических проектов Белгородской области» (Белгород, 2023), «ONLINE Преакселератор Умник-2023» (Саратов, 2023), «Знания и научный прогресс: новые подходы и актуальные исследования» (Анапа, 2023).

Внедрение результатов исследований. Для масштабирования результатов работы разработан технологический регламент на полупромышленное производство ОМКД, получен акт выпуска опытной партии ОМКД, подписан протокол о намерениях, подписана справка о внедрении результатов работы в учебный процесс.

Выпуск опытной партии ОМКД осуществлен на предприятии ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол). Теоретические и экспериментальные результаты исследования используются в подготовке студентов по направлению бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология, магистратуры 28.04.03 – Наноматериалы, аспирантуры 04.06.01 – Химические науки, что отражено в рабочих программах дисциплин: «Коллоидная химия», «Прикладная химия», «Общая технология наносистем и наноматериалов», «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава».

Публикации. Результаты диссертационного исследования, отражающие основные положения работы, изложены в 11 научных публикациях, в том числе: 3 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий из международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в иных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент РФ на изобретение, 2 свидетельства о регистрации ноу-хау.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения ОМКД на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 для высококонцентрированных минеральных суспензий, применяемых в строительной

3D-печати. Проведен комплекс экспериментальных работ по изучению коллоидно-химических свойств индивидуальных компонентов и ОМКД, а также физико-механических свойств высококонцентрированных смесей, модифицированных ОМКД. Разработан компонентный состав и предложена технология производства ОМКД.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 174 страницах в шести главах, состоит из введения, основной части, заключения, списка литературы, включающей 186 наименований, содержит 11 таблиц, 57 рисунков, 4 приложения.

1 АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

1.1 Развитие пластифицирующих добавок. Комплексные добавки с наноразмерными частицами минеральных веществ

История химических добавок для минеральных суспензий, таких как цементные смеси, насчитывает более века и связана с развитием строительных технологий и материаловедения. В начале 20 века в бетон и цементные смеси начали добавлять первые химические вещества для улучшения их свойств. На ранних этапах использовались такие простые добавки, как сахар, глина и известь, которые помогали контролировать время схватывания цемента и улучшать его пластичность [1].

В 1970 году в результате интенсивных исследований были разработаны пластификаторы на основе лигносульфонатов, нафталинсульфонатов и меламинсульфонатов. Эти добавки позволяли значительно уменьшать водоцементное соотношение, улучшая при этом текучесть цементных смесей без потери прочности [2].

В ходе исследований пластификаторов, ученые Лондонского королевского общества в конце в 1976 года сформировали первую классификацию пластификаторов для бетонов с разным химическим составом, в которую включили три группы добавок [3], [4]: лигносульфонатные пластификаторы и их модифицированные аналоги; нафталинсульфонатные пластификаторы и комплексы на их основе; меламинсульфонатные пластификаторы и комплексы на их основе.

Данные пластификаторы нашли широкое применение в строительстве и стали основными добавками в производстве высокопрочных бетонов [5].

Ввиду бурного развития индустрии органических добавок включили четвертую группу добавок – пластификаторы на основе продуктов конденсации

карбоновых кислот, углеводов и различных эфиров сульфокислот [6], [7].

В процессе научных исследований появлялись новые пластифицирующие добавки на основе новолачных фенолформальдегидных смол, эфиров фенолсульфокислот и их производных [8]–[10]. Но разработанные добавки не относились к ранее опубликованной классификации пластификаторов, в виду чего в 80-х годах 20 века была разработана более детализированная классификация пластифицирующих добавок для цементных и бетонных смесей, основанная на их химической структуре, размере молекулы и молекулярной массе [11], [12].

Пластифицирующие добавки – органические вещества, позволяющие улучшать подвижность цементных и бетонных смесей со средним содержанием воды затворения. Такие добавки делятся на группы: I, II, III, и IV по ГОСТ 24211-2008 [13].

Пластифицирующие добавки I группы (суперпластификаторы) – добавки, увеличивающие расплыв цементной и полимерцементной смеси от 4 см до 20 см и более, без потери прочности бетонов, уменьшают водопотребление смеси не менее чем на 20 процентов.

Пластифицирующие добавки II группы (сильнопластифицирующие добавки) – добавки, увеличивающие расплыв смеси от 4 см до 14-19 см, уменьшают водопотребление смеси на 12-19 процентов.

Пластифицирующие добавки III группы (среднепластифицирующие добавки) – добавки, увеличивающие расплыв смеси от 4 см до 8-14 см, уменьшают водопотребление смеси не менее чем на 5 процентов.

Пластифицирующие добавки IV группы (пластифицирующие добавки) – добавки, увеличивающие расплыв смеси от 4 см до 6-8 см, уменьшают водопотребление смеси менее чем на 5 процентов.

Эти деления по группам позволяют определять относительную эффективность пластифицирующих добавок среди большого их количества, но не дают представления о механизмах действия добавок на цементные смеси.

В 1990-е годы были разработаны суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров (PCE). Эти добавки обладали улучшенными свойствами по сравнению с предыдущими поколениями суперпластификаторов, обеспечивая более высокую текучесть, лучшее распределение частиц цемента и минимальную потерю консистенции со временем [14]. Поликарбоксилатные эфиры стали стандартом в современной индустрии бетона [15].

В начале 21 века началось активное исследование и использование наночастиц в качестве добавок к цементным суспензиям. Нанокремнезем и другие наноматериалы стали использоваться для улучшения механических свойств и долговечности бетона [16]. Также в это время начали активно разрабатывать полифункциональные (комплексные) добавки, которые должны не только улучшать текучесть и прочность, но и придавать бетону дополнительные свойства, такие как самоуплотнение, самовосстановление и устойчивость к агрессивным средам [17].

Основными лидерами в разработке новых пластифицирующих добавок являются такие компании как, BASF (Германия), Sika AG (Швейцария), GCP Applied Technologies (США), Mapei (Италия), Fosroc (Англия), Као Соар Со. (Япония), которые имеют значительный опыт и широкую линейку продуктов в этой области.

Пластифицирующие добавки, используемые в цементных смесях, имеют узконаправленное действие, которое в основном связано с улучшением текучести и удобоукладываемости цементных и бетонных смесей. Эти добавки снижают водоцементное отношение, улучшая подвижность и пластичность цементного раствора. Однако они не обладают всеми необходимыми свойствами, в отличие от комплексных и полифункциональных добавок, по нескольким причинам:

Во-первых, пластифицирующие добавки, как правило, негативно влияют на характеристики бетона, такие как время схватывания, прочность, долговечность и устойчивость к агрессивным средам [18], [19]. Их основной механизм действия направлен на снижение поверхностного натяжения на границе твердое тело-

жидкость, что улучшает распределение воды в смеси и облегчает процесс укладки. Однако это не затрагивает другие аспекты поведения цементного материала, такие как гидратация, образование кристаллических структур и развитие прочности [20].

Во-вторых, пластифицирующие добавки не способны предотвращать или контролировать химические и физические воздействия на бетон, такие как коррозия арматуры, воздействие сульфатов, замерзание и оттаивание, и химическое агрессивное воздействие [21]. Комплексные и полифункциональные добавки, в свою очередь, включают ингибиторы коррозии, воздухоовлекающие агенты, гидрофобизаторы и другие компоненты, которые обеспечивают всестороннюю защиту и улучшение свойств бетона [22].

Третья причина заключается в экономичности и технологичности. Использование нескольких отдельных добавок может быть менее экономически выгодным и технологически сложным по сравнению с применением одной комплексной добавки, которая объединяет несколько функций. Это снижает затраты на хранение, транспортировку и дозирование добавок, а также упрощает процесс производства бетона [23].

Поэтому использование комплексных добавок в цементных смесях перспективнее, чем использование только пластифицирующих добавок, по нескольким причинам, связанным с улучшением характеристик бетона и эффективностью строительных процессов:

Комплексные добавки объединяют несколько активных компонентов, что позволяет им выполнять сразу несколько функций. Например, они могут улучшать текучесть, ускорять или замедлять схватывание, увеличивать прочность и долговечность, вводить воздух, повышать водоотталкивающие свойства и ингибировать коррозию. Такой многосторонний подход позволяет более точно контролировать свойства бетона и адаптировать его под конкретные условия применения [24].

Использование комплексных добавок может быть более экономичным, поскольку они позволяют сократить общее количество добавок, необходимых для

достижения требуемых свойств бетона. Это уменьшает затраты на хранение, транспортировку и дозирование отдельных добавок [25].

Комплексные добавки улучшают технологичность бетонных смесей, облегчая их транспортировку, укладку и уплотнение. Это особенно важно для сложных строительных проектов и аддитивных технологий, где требуется высокая точность и консистенция бетонных смесей [26]. Так же добавки могут включать компоненты, которые уменьшают водоцементное отношение и улучшают использование вторичных материалов, что снижает углеродный след строительства и делает бетон более экологичным [27]. Как правило, добавки часто содержат ингибиторы коррозии и водоотталкивающие агенты, которые повышают устойчивость бетона к агрессивным химическим и физическим воздействиям. Это особенно важно для инфраструктурных проектов, подверженных воздействию солей, кислот и других агрессивных сред [28].

Комплексные добавки, особенно те, которые включают наноматериалы или другие высокоэффективные компоненты, могут значительно повышать механические свойства бетона. Например, наночастицы кремнезема улучшают плотность и структуру цементного камня, что ведет к увеличению прочности и устойчивости к трещинообразованию [29].

Именно поэтому в 21 веке появился интерес к созданию комплексных добавок с наноразмерными частицами минеральных веществ, так как они увеличивают механическую прочность, долговечность, водонепроницаемость и стойкость к агрессивным средам [30]. В основном используют следующие минеральные вещества:

Нанодиоксид кремния (нано-SiO₂), который обладает высокой реакционной способностью благодаря своей большой удельной поверхности. Эти наночастицы улучшают плотность цементной матрицы за счет заполнения микропор и реагируют с гидроксидом кальция (Ca(OH)₂) с образованием дополнительных гидратированных силикатов кальция (C-S-H), что увеличивает прочность [31]–[33].

Нанодиоксид титана (нано- TiO_2), который обладает фотокаталитическими свойствами. Эти наночастицы улучшают самоочищающиеся свойства бетона за счет фотокатализа, повышая устойчивость к загрязнению и развитию микроорганизмов [34], [35].

Наноглинозем (нано- Al_2O_3), который улучшает механические свойства и термостойкость цементных композитов. Наночастицы Al_2O_3 повышают износостойкость и прочность бетона, уменьшая усадку и растрескивание [36], [37].

Нанооксид железа (нано- Fe_2O_3), который улучшает механические свойства и цветовые характеристики бетона. Наночастицы оксидов железа повышают прочность и долговечность за счет заполнения пор и улучшения структуры цементного камня, а также используются как пигменты для получения цветных бетонов [38], [39].

Нанокарбонат кальция (нано- CaCO_3), который улучшает механические свойства и микроструктуру цементных композитов. Наночастицы карбоната кальция повышают начальную прочность цементного камня за счет ускорения гидратации, уменьшают водопроницаемость и усадку [40].

Нанографеновые материалы, такие как графеновые оксиды, которые обладают уникальными механическими и электропроводными свойствами. Они повышают прочность на растяжение и износостойкость, а также улучшают электропроводность и термостойкость бетона [41]–[43].

Наноглинистые частицы, такие как монтмориллонит, которые обладают высокой удельной поверхностью и адсорбционной способностью. Эти наночастицы повышают вязкость и тиксотропные свойства цементных смесей, улучшая устойчивость к расслоению и водоудерживающие свойства [44].

Исходя из исследований, проведенных автором [31], известно, что за счет влияния поверхности наночастиц диоксида кремния увеличивается скорость гидратации цемента и происходит направленное формирование консолидированных надмолекулярных структур силиката кальция, которые структурируют цементную матрицу, тем самым повышают ее прочность.

Согласно работам, проведённым авторами [45]–[50] известно, что введение наночастиц диоксида кремния в минеральные дисперсии позволяет устранить дефектность структуры бетонов за счет заполнения микропор и микротрещин частицами диоксида кремния и его продуктами взаимодействия с минералами цементного клинкера.

«Введение наночастиц диоксида кремния повышает прочность бетонов, снижает усадку и водопоглощение, повышает морозостойкость, снижает энергоёмкости производства бетонов, увеличивает экономию цемента и др.» [46].

Согласно работе авторов [31], [32] показано, что наночастицы диоксида кремния «оказывают на цемент воздействие в трех направлениях: усиливают гидратацию, увеличивают клеящую способность, и блокируют поры, то есть снижают водопроницаемость. Добавление наночастиц диоксида кремния в количестве 1% от массы цемента повышает прочность при сжатии и изгибе на 50%, а также повышает долговечность изделий» [46].

Исходя из этого, выбор подходящих наноразмерных веществ для комплексных добавок, используемых для цементных смесей, зависит от ключевых факторов, таких как: целевая функция добавки, механизм действия наночастиц, экономические и экологические аспекты, технические характеристики и совместимость.

Таким образом, история химических добавок для минеральных суспензий отражает постоянное стремление к улучшению свойств строительных материалов, что позволяет создавать более прочные, долговечные и функциональные строительные конструкции [51]. А комплексные добавки предлагают более универсальное и эффективное решение для улучшения свойств цементных смесей по сравнению с использованием только пластифицирующих добавок.

1.2 Перспективы использования добавок для аддитивных технологий

Аддитивные технологии (АДТ) представляют собой совокупность методов производства, при которых изделия и конструкции формируются на основе

цифровой модели (3D-модели) путём послойного нанесения строительной смеси [52]. Одним из ключевых направлений применения АДТ в строительстве зданий и сооружений является технология Direct Deposition, при которой строительный материал подаётся непосредственно в зону печати в строгом соответствии с параметрами, заданными компьютерной моделью. Преимущества этой технологии в строительстве, заключается в том, что можно с высокой точностью "печатать" (строить) здания и конструкции любой геометрической формы и дизайна, а также данная технология существенно сокращает время строительства [53]–[55].

В современной строительной отрасли прослеживается тенденция перехода от традиционных подходов к новым концепциям, акцентирующим внимание на применении аддитивных технологий возведения зданий и сооружений [56]. Послойное формирование строительных элементов с использованием смесей открывает перспективы для внедрения инновационных решений при создании конструкций на основе неорганических суспензий. Научные разработки, направленные на решение сложных задач и проблем строительной 3D-печати, ведутся во многих научно-исследовательских институтах во всех странах мира [57].

Увеличение интереса к аддитивным технологиям в области строительной печати обусловлено тем, что такие технологии обеспечивают высокую гибкость и индивидуализацию проектирования и строительства. Благодаря этому возможно создание сложных геометрических конструкций, адаптированных под конкретные условия и требования заказчика. Кроме того, аддитивные технологии позволяют сократить время и затраты на строительство за счет оптимизации процессов и использования инновационных материалов [58]–[62].

Актуальной задачей при создании композитов для аддитивных технологий является стабилизация бинарных полимерцементных дисперсий без снижения темпов структурообразования и прочностных характеристик на ранних сроках твердения. Как показано в опубликованной в соавторстве в работе Полуэктовой В.А. и др. [63], введение модификаторов на основе

флороглюцинфурфурольных олигомеров (FF) и поливинилового спирта (ПВС) способствует стабилизации системы за счёт формирования адсорбционно-сольватного слоя, но при этом приводит к замедлению процессов гидратации цемента на начальных стадиях твердения. В полимерцементной бинарной дисперсии наблюдается синергетическое взаимодействие компонентов комплекса модификаторов, сопровождающееся уменьшением модального размера частиц, сдвигом кривых распределения и полным отсутствием агломератов. Тем не менее, изотермы адсорбции демонстрируют конкуренцию между ПВС и FF, приводящую к блокировке активных центров поверхности цемента, что может препятствовать формированию гидратных фаз в индукционный период. Следовательно, очевидна необходимость дополнительного структурообразующего компонента, который, не конкурируя с адсорбционными модификаторами, выполнял бы роль центра зародышеобразования. Таким образом, наночастицы диоксида кремния, обладая высокой удельной поверхностью и активностью, рассматриваются как перспективный компонент, способный компенсировать эффект замедления гидратации за счёт инициирования нуклеации гидратных фаз на собственной поверхности.

Полифункциональные (комплексные) добавки в цементных смесях играют ключевую роль в аддитивных технологиях благодаря своей способности улучшать реологические и механические свойства смеси. Эти добавки обладают множеством функций, позволяющих регулировать текучесть, вязкость и пластичность цементных смесей, что существенно упрощает процессы смешивания и укладки [64]. Благодаря этому достигается более равномерное распределение добавок в матрице бетона или раствора, что, в свою очередь, способствует формированию более прочной и устойчивой структуры конечного продукта.

Цементные смеси, предназначенные для использования в строительных аддитивных технологиях, должны соответствовать ряду важных требований:

Высокая пластичность: смесь должна легко формироваться и сохранять свою форму после нанесения, что обеспечивает точность и детализацию печати [65-66].

Управляемая вязкость: вязкость смеси должна быть оптимизирована для экструзии через сопло принтера, предотвращая засорение и обеспечивая равномерный поток материала [67].

Высокая прочность на сжатие и растяжение: смесь должна обладать достаточной механической прочностью для поддержания структуры как вовремя, так и после печати [68].

Ранняя прочность: быстрое нарастание прочности необходимо для предотвращения деформации и повреждения слоев при нанесении последующих слоев [69].

Высокая адгезия между слоями: надежное сцепление между слоями предотвращает деламинацию и растрескивание [70].

Минимальное усадочное растрескивание: смесь должна обладать свойствами, которые предотвращают образование трещин при высыхании и затвердевании [71].

Управляемые реологические свойства: смесь должна менять свои реологические свойства на разных этапах печати, для поддержания оптимальной структуры смеси во время работы [72].

Управляемое время схватывания: время схватывания смеси должно быть достаточно коротким для ускорения процесса строительства, но при этом не слишком быстрым, чтобы позволить нанесение последующих слоев без потери адгезии [73].

Длительное время жизни смеси: смесь должна сохранять свои свойства в готовом виде достаточно долго, чтобы обеспечить непрерывность процесса печати без необходимости частого обновления состава [74], [75].

Экономичность и экологическая безопасность: смесь должна быть доступной по стоимости и безопасной для окружающей среды [76], [77].

Устойчивость к внешним воздействиям: смесь после застывания должна быть устойчива к механическим, химическим и атмосферным воздействиям [78]–[80].

Для достижения перечисленных выше требований, как раз и вводят в цементные смеси полифункциональные (комплексные) добавки, которые приводят к улучшению эксплуатационных характеристик смесей на стадии 3D-печати [81]–[87].

Таким образом, применение полифункциональных добавок в цементных смесях является необходимым условием для создания высокопрочных и долговечных бетонных конструкций при использовании перспективных аддитивных технологий.

1.3 Синтез химических добавок

Пластифицирующие (органические) добавки обычно синтезируют с использованием различных химических процессов и реагентов при оптимальных условиях синтеза.

Основные способы получения пластифицирующих добавок представляют собой химические процессы:

Конденсация олигомеров: один из распространенных методов, основанный на конденсации мономеров для образования полимерной сети. Например, пластифицирующие добавки на основе поликарбоксилатов синтезируются путем поликонденсации карбоксильных кислот или их эфиров с моно- или полиалкоксидами, такими как полиэтиленгликоль [88].

Сульфатирование: в этом методе используются реакции сульфатирования для функционализации органических соединений. Например, сульфатирование полимеров может привести к образованию дополнительных групп, которые способствуют диспергированию цементных частиц [88].

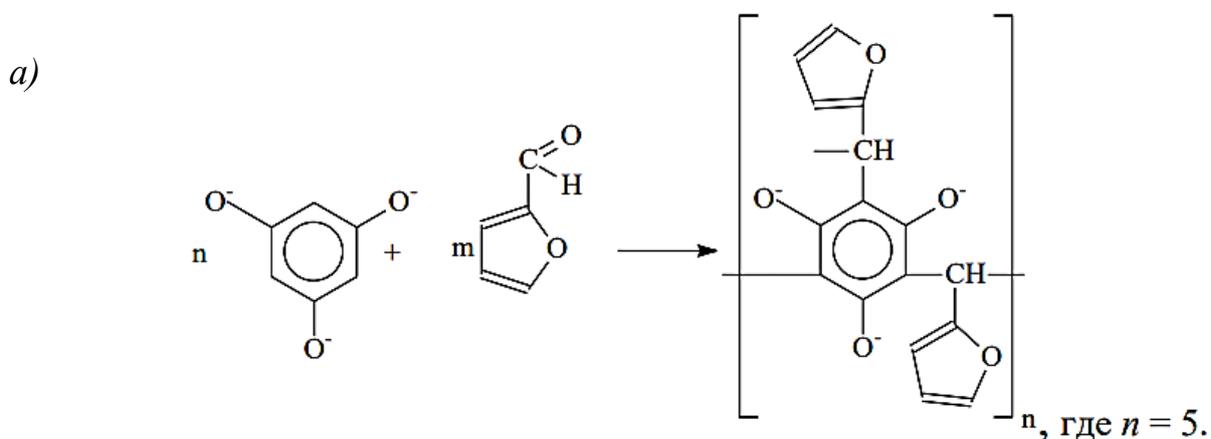
Прямое алкилирование: этот метод включает добавление алкильных групп к органическим молекулам, чтобы улучшить их дисперсионные свойства. Например, алкилирование карбоксилатов кислот может увеличить их растворимость в воде и их способность действовать как диспергаторы [89].

Полимеризация: полимерные пластифицирующие добавки могут быть синтезированы путем полимеризации мономеров, таких как акриловые мономеры или метакрилаты. Это позволяет контролировать структуру и размер молекул добавки для достижения оптимальных реологических свойств [90].

Важно отметить, что синтез пластифицирующих (органических) добавок требует тщательного контроля процессов и реакций, чтобы обеспечить нужную структуру и свойства конечного продукта. Кроме того, выбор метода синтеза зависит от конкретных требований к реологическим свойствам цементных смесей.

Так как пластифицирующие добавки играют важную роль в управлении реологическими свойствами цементных смесей, то производители пластификаторов обычно предлагают широкий ассортимент продуктов, адаптированных под различные типы цемента, условия применения и требования к конечному бетону.

Ранее, в БГТУ им. В.Г. Шухова, авторы [91]–[95] изучили процесс конденсации между мономером флороглуцином и фурфуролом, в результате которого происходило образование флороглуцинфурфурильных производных (рисунок 1.1, а), которые реагировали между собой, образуя олигомер с определённой молекулярной массой и строением (рисунок 1.1, б). Полученные олигомеры обладали высокой пластифицирующей способностью в минеральных смесях.



б)

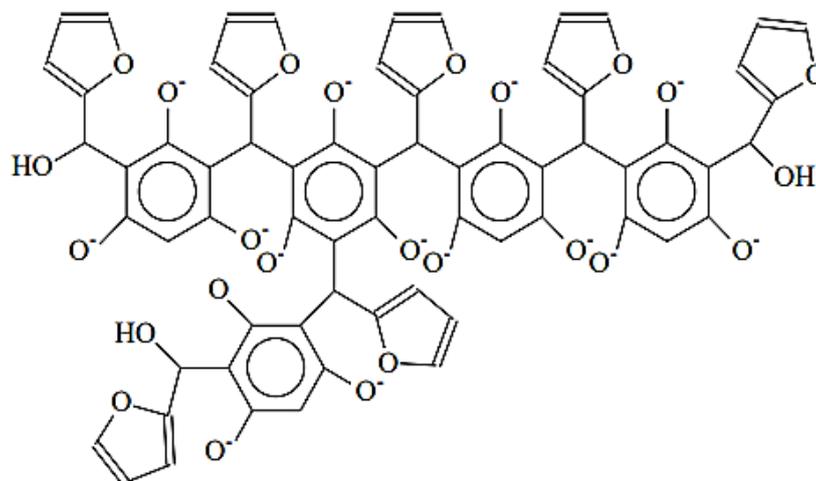


Рисунок 1.1 – Схема конденсации флороглюцина с фурфуролом [91]:

а) флороглюцинфурфурольные производные; б) флороглюцинфурфурольный олигомер

Для синтеза флороглюцинфурфурольного олигомера, авторы [91]–[95] готовили водно-щелочной раствор, содержащий точное количество флороглюцина и щелочного компонента, рассчитанное исходя из оптимальных соотношений. Далее раствор нагревали до 70°C при тщательном перемешивании и в данный раствор вносили фурфурол (количество рассчитывали исходя их оптимального соотношения) и продолжали нагревать при заданной температуре в течение 90 мин.

Производство полифункциональных (комплексных) добавок с использованием наночастиц включает в себя несколько этапов: синтез пластифицирующей (органической) добавки, синтез неорганической добавки с оптимальными размерами частиц, смешивание активных компонентов, созревание готовой добавки.

В настоящее время для получения неорганической добавки с оптимальными размерами частиц используют два основных метода – диспергационный и конденсационный [96], [97]. В первом методе основным процессом является измельчение грубодисперсных материалов, с последующей диспергацией полученных частиц. Во втором методе основным процессом получения частиц является фазовое или химическое превращение.

Конденсационный метод существенно разнообразен, так как его можно

разделить на физический и химический способ. К физическим способам относятся следующие процессы: катодное распыление, аэрозольное распыление, распыление низкотемпературной плазмой. В химических методах основным материалом образующихся частиц, служат продукты химических превращений веществ, с дальнейшим их фазовым переходом. К химическим способам относятся следующие методы: золь – гель метод, гидротермальный метод, метод разложения и плазмохимический метод. «Вышеописанные методы способствуют получению частиц различной дисперсности и разными физико-химическими свойствами. Так же следует отметить, что от способа получения, частицы диоксида кремния могут иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру» [46].

«Тем не менее, золь – гель метод имеет преимущество, сравнительно с другими способами получения наноразмерных частиц, так как простой в плане реализации, но при этом довольно эффективный» [46]. Данный метод позволяет получать полидисперсные и монодисперсные коллоидные микро и наночастицы высокой чистоты.

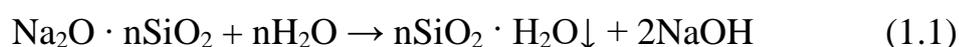
Для получения наноразмерных частиц диоксида кремния золь – гель методом, используют два направления: синтез из органических веществ и минеральных веществ соответственно. Основной протекающий процесс – это гидролиз применяемых веществ.

При использовании органических веществ, таких как тетроэтиксилиан (TEOS) преимущественно получают монодисперсные частицы диоксида кремния (в неводной среде) с размером частиц 200-300 нм с практически совершенной сферической формой и гладкой поверхностью, так же получают и полидисперсные частицы с размером в диапазоне 10-20 нм, но не с совершенной формой [98].

По данным научной литературы [98], [99] известно, что стандартный золь – гель синтез приводит к получению только аморфного диоксида кремния. Это объясняется тем, что процесс гидролиза и конденсации прекурсоров приводит к формированию неупорядоченной сети, не имеющей длинного диапазона

кристаллического порядка. Кристаллизация SiO_2 возможна лишь при последующей высокотемпературной обработке (около 1000°C и выше), когда аморфная структура переходит в кристаллическую форму (например, кварцевый SiO_2).

В качестве минеральных веществ, чаще всего используют натриевое жидкое стекло с силикатным числом не более 3. Натриевое жидкое стекло — это водный щелочной раствор силикатов, состава $n\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$, в которых анионная часть состоит из поликремниевых кислот различной полимерности [100]. Схема гидролиза водного раствора жидкого стекла протекает по схеме [100], [101]:



Взаимодействие раствора жидкого стекла с растворами минеральных кислот можно представить по схеме [102]:



Однако, точно описать схему химической реакции трудно, так как раствор жидкого стекла имеет неизвестный характер полимерных превращений в ходе взаимодействия [102]. Данный метод позволяет получать наночастицы диоксида кремния с размерами от нескольких нанометров до десятков нанометров [103].

В литературе часто описываются частицы с размером порядка 5-50 нм, но при оптимизации процесса синтеза и использовании специальных реагентов можно достичь и меньших размеров [104]. Однако стоит отметить, что точный размер частиц и их распределение могут варьироваться в зависимости от конкретных условий эксперимента и используемых методов анализа, поэтому для получения точной информации о размерах частиц в конкретном случае требуется проведение соответствующих измерений и анализов.

После подготовки необходимых компонентов (пластифицирующей добавки и наночастиц диоксида кремния) их смешивают в определенных пропорциях механическим перемешиванием в специальных миксерах или аппаратах для смешивания, которые обеспечивают хорошее смешивание для обеспечения равномерного распределения частиц в матрице пластифицирующей добавки.

Таким образом, для синтеза полифункциональных (комплексных) добавок

необходимо тщательно подбирать органическую и неорганическую составляющие, обеспечивающие заданные свойства и функциональность полученного продукта.

1.4 Коллоидно-химические аспекты использования химических добавок для минеральных суспензий

Коллоидно-химические аспекты использования химических добавок для минеральных суспензий играют важную роль в изменении и улучшении их реологических, и физико-химических свойств [105]. Большинство ученых приводят перечень ключевых аспектов:

Химические добавки могут обеспечивать диспергирование частиц для обеспечения равномерного распределения и стабильности частиц в суспензии. Для этого поверхность частиц должна взаимодействовать с молекулами растворителя за счет различных сил взаимодействия, таких как ван-дер-Ваальсово притяжения, электростатических сил и водородных связей. Водные суспензии чаще всего содержат заряженные частицы, образующие электрическую двойную прослойку вокруг себя. Химические добавки могут модифицировать заряд частиц и ионоселективность двойного электрического слоя, что влияет на их взаимодействие и диспергирование, так же они должны обладать поверхностной активностью и адсорбироваться на поверхность частиц, и изменять их совместимость с растворителем. Это может способствовать более эффективному диспергированию и стабилизации частиц. Химические добавки могут обеспечивать стабильность суспензии путем предотвращения агрегации или коагуляции частиц [106]. Они могут формировать защитные слои вокруг частиц или создавать электрические барьеры, что делает суспензию более устойчивой к осаждению или флокуляции.

Химические добавки могут сохранять заряд частиц. Частицы в суспензии могут быть заряжены положительно, отрицательно или быть нейтральными в зависимости от их химического состава и дисперсионной среды [107]. При этом двойной электрический слой вокруг заряженных частиц должен иметь

отталкивающие силы между ними, предотвращая их сближение и агрегацию.

Химические добавки могут образовывать барьерные слои на поверхности частиц, которые предотвращают их слипание или адгезию друг к другу [108]. Это особенно важно для суспензий с частицами, обладающими химической аффинностью друг к другу. Также они могут действовать стерически, создавая барьеры, которые мешают сближению частиц за счет их органической или полимерной структуры [109]. Это особенно хорошо подходит для предотвращения оседания или флокуляции мелких частиц. Химические добавки могут предотвращать коагуляцию или слипание частиц за счет своих поверхностных свойств или взаимодействия с растворителем [110]. Это важно для поддержания стабильности суспензии на протяжении всего процесса использования или хранения.

Химические добавки могут иметь поверхностно-активные свойства и за счет этого могут изменять гидрофильные или гидрофобные свойства частиц, делая их более или менее эффективными для взаимодействия с водой или другими растворителями [111]. Частицы могут быть функционализированы с помощью различных химических групп или молекул, что добавляет им новые свойства или функции [112]. Например, на поверхность частиц можно адсорбировать функциональные группы, способные взаимодействовать с другими компонентами системы.

Химические добавки могут регулировать реологические свойства суспензии, такие как вязкость, текучесть, тиксотропность и другие. Это позволяет адаптировать смесь под конкретные технологические процессы или условия применения [104].

Некоторые химические добавки могут влиять на процессы затвердевания минеральных суспензий, регулируя время схватывания, скорость и механические свойства затвердевшего материала.

Использование химических добавок для минеральных суспензий особенно важно с точки зрения коллоидно-химических аспектов, так как добавки

способствуют равномерному распределению минеральных частиц в суспензии, что предотвращает сгущение или оседание материала и обеспечивает однородность смеси. Кроме того, они стабилизируют суспензию, предотвращая агрегацию или коагуляцию частиц, что важно для поддержания равномерности смеси в различных условиях эксплуатации [113].

Таким образом, через оптимизацию коллоидно-химических аспектов добавки обеспечивают оптимизацию и улучшение свойств минеральных суспензий, что имеет важное значение для различных отраслей промышленности и технологических процессов.

1.4.1 Электрокинетические свойства минеральных дисперсий

Электрокинетические свойства коллоидных систем являются важным аспектом их изучения, поскольку они дают представление о взаимодействии частиц с электрическим полем, а также о механизмах, определяющих поведение частиц в различных жидких средах. Одним из ключевых параметров, характеризующих электрокинетические свойства, является ζ -потенциал (дзета-потенциал), который определяет степень взаимодействия частиц с дисперсионной средой на уровне их электрического заряда и электрического поля, возникающего на границе их поверхности.

ζ -потенциал представляет собой электрический потенциал на границе скольжения между твердой фазой и дисперсионной средой. Он обусловлен наличием двойного электрического слоя, формирующегося вследствие специфической и неспецифической адсорбции ионов на поверхности дисперсных частиц. Значение ζ -потенциала определяет интенсивность электростатического отталкивания между частицами и как следствие агрегативную устойчивость коллоидной системы. Формирование ζ -потенциала связано с двумя основными механизмами: ионной диссоциацией функциональных групп на поверхности частиц и специфической адсорбцией ионов из раствора. Двойной электрический слой состоит из плотного слоя адсорбированных ионов и диффузного слоя, в

котором наблюдается постепенное снижение электрического потенциала до его полного затухания в объеме жидкости. Граница скольжения, на которой измеряется ζ -потенциал, располагается в диффузном слое, где начинается движение частиц относительно дисперсионной среды [114].

Для получения значения ζ -потенциала используется метод, основанный на измерении электрофоретической подвижности частиц с помощью установки, где частицы двигаются под действием электрического поля. Эта величина может быть вычислена по уравнению Смолуховского, которое связывает электрофоретическую подвижность с ζ -потенциалом через коэффициент вязкости и диаметр частиц [115].

Величина ζ -потенциала оказывает непосредственное влияние на агрегативную устойчивость дисперсных систем. Высокие по модулю значения ($\zeta > 30$ мВ или $\zeta < -30$ мВ) свидетельствуют о значительном электростатическом отталкивании между частицами, препятствующем их коагуляции. Напротив, при низких значениях ζ -потенциала электростатическое отталкивание ослабевает, что способствует агрегации частиц и структурообразованию. В минеральных суспензиях ζ -потенциал определяется множеством факторов, включая природу минеральных частиц, pH среды, ионную силу раствора и способность к адсорбции. Контроль ζ -потенциала является важным инструментом в регулировании свойств суспензии, поскольку он позволяет управлять степенью агрегации и реологическими характеристиками системы [116].

Химические добавки, такие как ПАВ, олигомеры и полимеры, могут значительно изменять ζ -потенциал минеральных суспензий за счет адсорбции на поверхности частиц. В зависимости от природы адсорбируемого вещества возможны следующие эффекты: изменение поверхностного заряда или адсорбция, которая может приводить к сдвигу ζ -потенциала в положительную или отрицательную область.

Органоминеральные добавки, содержащие функциональные группы, могут избирательно связываться с поверхностью минеральных частиц, приводя к перераспределению зарядов и изменению толщины диффузного слоя. Эти эффекты

позволяют целенаправленно регулировать электрокинетические свойства суспензий, что имеет значение для управления их технологическими характеристиками и повышения эффективности их применения в различных процессах [117].

Таким образом, химические добавки оказывают значительное влияние на ζ -потенциал минеральных суспензий за счет изменения поверхностного заряда частиц и модификации структуры двойного электрического слоя. Адсорбция олигомерных и полимерных соединений, а также низкомолекулярных электролитов способна вызывать сдвиг ζ -потенциала в положительную или отрицательную область, что влияет на электростатическое взаимодействие между частицами и изменяет характер их взаимодействий с дисперсионной средой.

1.4.2 Влияние добавок на реологические свойства минеральных суспензий

Химические добавки изменяют реологические свойства минеральных суспензий по нескольким ключевым причинам, связанным с их воздействием непосредственно с дисперсной фазой. Во-первых, добавки могут изменять межчастичные взаимодействия, включая электростатические силы, ван-дер-ваальсовы силы и водородные связи. Многие химические добавки изменяют заряд поверхности частиц, что влияет на их двойной электрический слой. Это может усиливать или ослаблять электростатическое отталкивание между частицами, что, в свою очередь, влияет на агрегацию или диспергирование частиц [118]. Некоторые добавки могут изменять силы притяжения между частицами за счет модификации поверхностных свойств, уменьшая агрегацию и улучшая стабильность суспензий.

Во-вторых, добавки, такие как пластификаторы и суперпластификаторы, уменьшают вязкость суспензий, улучшая их текучесть и перерабатываемость. Они часто действуют путем адсорбции на поверхности частиц, что снижает трение и межчастичные силы притяжения. В-третьих, диспергирующие агенты способствуют равномерному распределению частиц в суспензии, предотвращая агрегацию и осаждение. Это достигается за счет изменения поверхностных свойств

частиц или введения стерических барьеров, которые препятствуют их сближению. Стабилизаторы предотвращают коагуляцию и флокуляцию, поддерживая равномерное распределение частиц, что особенно важно для обеспечения стабильности суспензии на протяжении всего срока её использования или хранения.

Кроме того, поверхностно-активные вещества могут изменять гидрофильные или гидрофобные свойства частиц, что влияет на их взаимодействие с жидкой фазой и другими компонентами суспензии, улучшая диспергирование и стабилизацию частиц. Химические добавки также могут вызывать структурные изменения в суспензии, переходя от гелевой (структурированной) системы к ньютоновской или даже дилатантной системе. Это происходит за счет изменения межчастичных взаимодействий и механических свойств промежуточных слоев среды между частицами.

При анализе воздействия добавок на реологические характеристики водных минеральных суспензий [119]–[121], наблюдается тенденция к рассмотрению данных систем как "моделей Бингама", так как она выражает зависимость между напряжением и деформацией. Данная модель позволяет описать реологическое поведение суспензии в условиях сдвигового напряжения, описываемая соответствующим уравнением [122]:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}, \quad (1.3)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с^{-1} ; τ_0 – предельное динамическое напряжение сдвига, Па; τ – тангенциальное напряжение сдвига, Па; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, Па·с.

Однако, существуют и другие модели течения:

Модель Ньютона описывает линейную вязкость жидкости и выражается уравнением [123]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (1.4)$$

где: τ – тангенциальное напряжение сдвига, Па; η – коэффициент вязкости, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с^{-1} .

Модель Пуассона используется для описания ньютоновских и неньютоновских жидкостей, и выражается уравнением [124]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + \tau_0, \quad (1.5)$$

где: τ – тангенциальное напряжение сдвига, Па; η – коэффициент вязкости, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с⁻¹; τ_0 – предельное динамическое напряжение сдвига, Па.

Модель Освальда-де-Вейля является обобщением модели Ньютона и выражается уравнением [125]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (1.6)$$

где: τ – тангенциальное напряжение сдвига, Па; η – коэффициент вязкости, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с⁻¹; n – индекс течения, который может изменяться в зависимости от условий эксперимента и типа материала.

Модель Кельвина-Фойгта используется для описания вязкоупругих материалов и выражается уравнением [126]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma, \quad (1.7)$$

где: τ – тангенциальное напряжение сдвига, Па; η – коэффициент вязкости, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с⁻¹; G – модуль сдвига.

Модель Кассона используется для описания сдвигового напряжения в нелинейных тиксотропных материалах и выражается уравнением [127]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + \eta_0 \cdot \dot{\gamma}_0 + \eta_1 \cdot \dot{\gamma}^2, \quad (1.8)$$

где: τ – тангенциальное напряжение сдвига, Па; η – коэффициент вязкости, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с⁻¹; η_0 и $\dot{\gamma}_0$ – параметры, характеризующие тиксотропию; η_1 – дополнительный параметр модели.

При увеличении дозировки добавки в водных минеральных суспензиях наблюдается общая тенденция, проявляющаяся в уменьшении области гистерезиса, предельного динамического напряжения сдвига, общего напряжения сдвига при максимальной скорости сдвига и пластической вязкости [128], [129]. Эта же закономерность наблюдается при одинаковой дозировке добавки при снижении удельной поверхности дисперсной фазы и увеличении водоцементного отношения [130], [131]. Характерной особенностью таких систем является постепенный

переход от структурированного состояния к ньютоновскому, а при дальнейшем увеличении концентрации добавок возможен переход к дилатантному поведению. Это явление объясняется возникновением "стесненных" условий и преобладанием отталкивающих сил над силами притяжения [132]. «Следовательно, добавки могут значительно влиять на реологические характеристики дисперсных систем. Отметим также, что с увеличением содержания добавок вязкость практически уменьшается до минимального значения. Подобные результаты наблюдались при введении химических добавок в концентрированные водные минеральные суспензии карбонатов кальция, глин, оксидов алюминия и т.д. Характерной чертой таких систем является последовательный переход от структурированного состояния к ньютоновскому и затем к дилатантному при увеличении дозировки добавок, что обусловлено ограниченными условиями и преобладанием отталкивающих сил над силами притяжения» [91].

Существует универсальное уравнение, которое описывает поведение твердых дисперсных систем как бингамовских, так и небингамовских:

$$P - P_T = k \cdot \gamma^n, \quad (1.9)$$

где P – напряжение сдвига. Па; P_T – предел текучести. Па; k и n – постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему. При $n = 1$ уравнению следует бингамовское тело, $n > 1$ пластическое дилатантное тело и $n < 1$ псевдопластическое твердообразное тело [131]–[133].

«Реологические свойства минеральных дисперсных систем в значительной степени зависят от наличия и характеристик промежуточных слоев среды между частицами. Эти слои являются проводниками сил притяжения между частицами, которые зависят от межчастичного расстояния и обусловлены ван-дер-ваальсовыми и водородными связями» [91]. Как указывают исследователи [127]–[130], промежуточные слои среды в местах контакта частиц выполняют роль смазочного материала, обеспечивая подвижность отдельных элементов структуры.

Таким образом, изменяя толщину промежуточных слоев среды в местах контакта частиц или их гидродинамические свойства с помощью

пластифицирующих добавок, можно существенно регулировать механические свойства коагуляционной структуры материала [134].

1.5 Структурообразование минеральных суспензий.

Модели структурообразования и тиксотропии

Процесс формирования внутренней структуры цемента при его взаимодействии с водой, приводящий к его затвердеванию и набору прочности называется структурообразованием. Этот процесс является ключевым для обеспечения механических свойств и долговечности бетонных и цементных материалов [135]–[137]. Структурообразование можно регулировать различными способами, включая использование химических добавок, изменение водоцементного отношения, температурные условия и режимы перемешивания [138], [139].

Основные этапы структурообразования цементной смеси включают гидратацию цемента, образование гелей и кристаллов, рост и слияние кристаллов, а также затвердевание и набор прочности [140], [141]. При добавлении воды к цементу начинается химическая реакция, называемая гидратацией, в ходе которой образуются гидратные фазы, формирующие структуру цементного камня. Гидратные продукты, такие как гель C-S-H и гидроксид кальция, создают первичную структуру цементного камня, связывая частицы цемента и заполняя поры в смеси [142], [143]. Со временем кристаллы гидратных фаз продолжают расти и сливаются, создавая более плотную и прочную структуру, что приводит к увеличению механической прочности и стойкости цементного камня [1], [2].

Пластификаторы и суперпластификаторы уменьшают водоцементное отношение, улучшая текучесть смеси без потери прочности, что позволяет достичь более плотной структуры и улучшить механические свойства цементного камня [144], [145].

Для описания структурообразования разработаны различные модели, которых акцентирует внимание на определенные принципы структурообразования.

Модель объемного заполнения. Эта модель рассматривает структурообразование через процесс заполнения объема геля продуктами гидратации. Она предполагает, что поровое пространство в цементной пасте заполняется гидратами, что приводит к уменьшению пористости и увеличению прочности [146], [147]:

$$В/Ц = \frac{P + \frac{1}{w}}{(1-P) + \frac{1}{c}}, \quad (1.10)$$

где В/Ц – водоцементное отношение; P – доля объема, занятого гидратами; w и c – параметры, зависящие от состава смеси.

Кинетическая модель гидратации. Эта модель описывает кинетику гидратации цемента на основе диффузии воды к негидратированным цементным зернам. Она учитывает влияние температуры, состава цемента и водоцементного отношения на скорость гидратации [148]:

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = k \cdot f(\alpha) \cdot g(T), \quad (1.11)$$

где α – степень гидратации; k – константа скорости реакции; $f(\alpha)$ – функция, описывающая зависимость скорости гидратации от степени гидратации; $g(T)$ – температурный коэффициент. Эта модель позволяет учитывать влияние различных факторов на скорость гидратации и структурообразование.

Микроструктурная модель цементного геля. Эта модель описывает формирование и развитие микроструктуры цементного геля на нано- и микромасштабах. Она рассматривает цементный гель как иерархическую структуру, состоящую из кластеров и агломератов гидратных фаз [149]:

$$P(t) = P_0 + k \cdot t^n, \quad (1.12)$$

где $P(t)$ – пористость в момент времени t ; P_0 – начальная пористость; k и n – константы, зависящие от состава цемента и условий твердения.

Модель развития прочности. Эта модель описывает развитие прочности цементного камня как функцию времени и степени гидратации. Она предполагает, что прочность растет пропорционально степени гидратации и достигает

асимптотического значения при полном гидратировании [150]:

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot \alpha(t)}), \quad (1.13)$$

где σ – прочность в момент времени t ; σ_{∞} – асимптотическая прочность; β – константа скорости роста прочности; $\alpha(t)$ – степень гидратации. Эта модель позволяет прогнозировать развитие прочности цементного камня во времени.

Эти модели структурообразования цементных смесей помогают глубже понять процессы, протекающие в материале, оптимизировать составы цементных смесей для достижения необходимых механических и эксплуатационных характеристик в различных строительных, и технологических приложениях.

Тиксотропия – это явление, при котором вязкость гелей или суспензий уменьшается при приложении механического напряжения и восстанавливается после его прекращения. Существует несколько моделей, описывающих тиксотропное поведение материалов, наиболее известные модели тиксотропии следующие:

В классической модели тиксотропии предполагается, что структура материала разрушается под действием сдвигового напряжения и восстанавливается после его прекращения. Это можно описать с помощью уравнения, связывающего вязкость с временными параметрами [151]:

$$\eta(t) = \eta_0 + (\eta_{\infty} - \eta_0) \cdot e^{-\lambda t}, \quad (1.14)$$

где $\eta(t)$ – вязкость в момент времени t ; η_0 – начальная вязкость; η_{∞} – вязкость после длительного сдвига; λ – постоянная скорости восстановления структуры. При приложении напряжения вязкость уменьшается, а после прекращения напряжения восстанавливается по экспоненциальному закону.

Модель структурного восстановления. Эта модель описывает тиксотропное поведение через экспоненциальное восстановление структуры материала после прекращения сдвига. Временные характеристики восстановления структуры зависят от времени релаксации и интенсивности структурных изменений [152]–[155]:

$$\eta(t) = \eta_0 + (\eta_{\infty} - \eta_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.15)$$

где τ – время релаксации. В данной модели восстанавливаемая структура описывается функцией времени и интенсивности структурных изменений.

Выбор модели для расчета тиксотропии и структурообразования минеральных суспензий зависит от нескольких ключевых факторов, таких как тип материала, условия применения, требования к точности и доступность экспериментальных данных. Основные принципы, на которых базируется выбор модели, включают следующие аспекты. Во-первых, необходимо учитывать тип материала и его реологические свойства, включая чувствительность к изменениям температуры и времени. Например, тиксотропные материалы демонстрируют способность к восстановлению структуры после разрушения. Во-вторых, важна доступность экспериментальных данных, таких как кривые напряжение-деформация и данные по гистерезису, которые необходимо учитывать при выборе модели.

Таким образом, для прогнозирования поведения материала под различными нагрузками выбираются модели, способные учитывать разнообразные условия эксплуатации.

1.6 Выводы

1. Пластифицирующие добавки улучшают текучесть и удобоукладываемость цементных смесей, при этом позволяя снижать водоцементное отношение. Однако они не обеспечивают регулирования широкого спектра свойств в комплексе как цементных смесей, так и готового цементного камня. Комплексные и полифункциональные добавки, в отличие от индивидуальных пластифицирующих добавок, обеспечивают возможность регулирования свойств бетона в зависимости от технологических требований.

2. Пластифицирующие добавки играют существенную роль в структурообразовании смесей для аддитивных технологий в строительстве, так как они значительно регулируют текучесть, удобоукладываемость цементных смесей. Они позволяют достигать необходимой пластической прочности смеси, что

критически важно для 3D-печати. Их способность снижать водоцементное отношение обеспечивает улучшение технологических и физико-механических свойств смесей.

3. Для синтеза пластифицирующих добавок в основном используют следующие химические процессы, такие как конденсация олигомеров, сульфатирование, прямое алкилирование и полимеризация, в то время, как комплексные органоминеральные добавки включают дополнительный этап синтеза наночастиц, которые затем совмещают с пластифицирующими компонентами. Подобные комплексы способствуют улучшению ряда характеристик, такие как стойкость к агрессивным средам и контроль за процессом схватывания, что делает их более универсальными и эффективными в использовании.

4. С коллоидно-химической точки зрения, применение пластифицирующих добавок способствует повышению стабильности и текучести суспензий за счёт снижения агрегации частиц и предотвращения их седиментации. Химические модификаторы, такие как пластификаторы и суперпластификаторы, снижают поверхностное натяжение на границе раздела твёрдое тело-жидкость, способствуют эффективной диспергации твёрдой фазы и изменяют ζ -потенциал, тем самым влияя на электрокинетические характеристики системы. Это обеспечивает либо устойчивое диспергированное состояние, либо контролируемую коагуляцию, в зависимости от требуемых параметров. Подобные эффекты играют ключевую роль в формировании оптимальных эксплуатационных характеристик и долговечности минеральных строительных материалов.

5. Пластифицирующие добавки влияют на структурообразование минеральных суспензий, при этом улучшают межчастичные взаимодействия и стабилизируют дисперсную фазу. Это свойство предотвращает агрегацию способствуя равномерному распределению и формированию прочной структуры. Ввиду этого улучшаются механические свойства, такие как прочность и долговечность цементного камня. Для определения тиксотропии смеси обычно

выбирают реометрические модели, такие как модель Бингама или модель Хершеля-Балкли, которые описывают изменение вязкости материала при приложении нагрузки и в условиях покоя, учитывая восстановление структуры после деформации.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Используемые реактивы и материалы

В качестве исходных реактивов при получении добавок использовали:

1. Фурфурол – мономер, органическое вещество, класса альдегидов с гетероциклическим кольцом, представляющее собой жидкость от желтого до темно-коричневого цвета с плотностью 1,16 г/см³ по ГОСТ Р 57252-2016. Массовая доля фурфуурола 99,3%, классификация реактива «Технический». Производитель «Реахим».

2. Флороглюцин – мономер, органическое вещество, класса фенолов с бензольным кольцом, к которому присоединены три гидроксильные группы. Данное соединение представляет собой прозрачные игольчатые кристаллы с температурой плавления 215°C по ТУ 6-09-3741-79. Массовая доля флороглюцина 99,0%, классификация реактива «Чистый». Производитель «Реахим».

3. Гидроксид натрия – неорганическое, гигроскопичное на воздухе вещество белого цвета, водорастворимое основание (щелочь). Классификация реактива «Чистый для анализа» по ГОСТ 4328-77, массовая доля гидроксида натрия 99,9%. Производитель «Реахим».

4. Вода очищенная – полярный растворитель, представляющий собой прозрачную, бесцветную жидкость, не имеющую запаха. Электропроводность при 20°C не более $4,3 \times 10^{-4}$ См/м по ГОСТ Р 58144-2018.

5. Стекло натриевое жидкое (раствор $n\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$) – густая жидкость серого цвета, марки «СНЖ1» с силикатным модулем 2,6 по ГОСТ 13078-2021. Производитель «Салаватстекло».

6. Соляная кислота – прекурсор, сильная неорганическая кислота, дымящая на воздухе. Классификация «Химически чистая», массовая доля хлороводорода 37-38% по ГОСТ 3118-77. Производитель «Реахим».

В качестве минерального вяжущего использовали:

Новороссийский портландцемент бездобавочный 500-Д0-Н –

неорганическое, минеральное связующее по ГОСТ 31108-2020. Химико-минералогический состав портландцемента представлен в таблице 2.1. Удельная поверхность цемента равна 376 м²/кг. Производитель «Новоросцемент».

Таблица 2.1 – Химико-минералогический состав Новороссийского цемента

Состав цемента, мас.%									
Химический состав						Минералогический состав			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,1	21,9	5,2	4,4	0,8	0,5	15,0	62,0	7,0	14,0

В качестве дисперсных веществ для изучения механизма действия добавок в водных суспензиях использовали:

1. Кремнезем (диоксид кремния, SiO₂) – песок кварцевый по ГОСТ 7031-2021 с удельной поверхностью равной 102 м²/кг. Химический состав, вес.%: SiO₂ – 95,0; Fe₂O₃+TiO₂ – 0,2; CaO – 1,0.

2. Аэросил (пирогенный диоксид кремния, SiO₂) – коллоидный, гидрофильный диоксид кремния по ГОСТ 14922-77 с удельной поверхностью равной 2000 м²/кг. Химический состав, вес.%: SiO₂ – 99,9.

Использовали эти материалы ввиду того, что они обладают определённым химическим составом и дисперсностью, не испытывают значительных гидратационных процессов и применяются в качестве минеральных добавок в цементах, и в составах промышленных дисперсий.

2.2 Методы исследования, приборы и оборудование

Контроль химического строения мономеров и состава получаемых добавок проводили методами:

1. УФ-спектрофотометрией на приборе Lambda 25, производителя Perkin Elmer, США. Спектрофотометр относится к двухлучевым сканирующим приборам, диапазон излучения, которого от 200 нм до 1100 нм с фиксированной спектральной шириной щели 1 нм, что позволяет снизить уровень шумов, за счет этого

повышается точность и надежность измерений при низких концентрациях исследуемых растворов. Исследования проводили в кюветах с длиной оптического пути 10 мм.

2. УФ-спектрофотометрией на приборе Specord 200 plus, производителя Analytik Jena, Германия. Данный спектрофотометр представляет собой стационарный лабораторный прибор, состоящий из оптических и электронных узлов. Для рефракции излучения в спектр применяется монохроматор с вогнутой серебряной голографической решеткой. В качестве источников излучения используются дейтериевая и галогеновая лампы, а в качестве анализатора используется сверхточный фотодиод. Данный спектрофотометр построен по двухлучевой оптической схеме диапазон излучения, которого 190-1100 нм, что позволяет с высокой точностью отрезать спектр банк растворов, давая в итоге четкие спектры исследуемых образцов. Встроенное программное обеспечение WinAspect Plus обеспечивает контроль, диагностику и управление спектрофотометром, а также позволяет видеть результаты в режиме реального времени. Исследования проводили в кюветах с длиной оптического пути 10 мм.

3. ИК-спектрофотометрией на приборе Alpha, производителя Bruker Optics, Германия. Спектрометр оборудован цифровым выходом с 24 битным диапазоном, пятью портами выхода ИК-излучения и двумя портами входа, что позволяет подключать их к внешним приборам. Встроенное ПО Opus позволяет видеть результаты в режиме реального времени, что является несомненным достоинством для проведения мгновенной обработки полученных результатов. Для пробоподготовки исследуемых образцов, использовался особо чистый калия бромид, который абсолютно прозрачен для ИК-излучения. Испытуемый образец смешивали с калия бромидом, тщательно перетирали и прессовали диски под давление 7 тонн для регистрации ИК-спектров.

Определение температуры плавления побочных продуктов синтеза проводили с помощью прибора для определения точки плавления М-560, производителя Buchi Labortechnik AG, Швейцария.

Размер частиц, распределение размеров частиц и форму частиц определяли двумя разными методами:

1. Методом лазерной дифракции света на приборе Mastersizer 3000, Malvern, Британия. Анализатор размера частиц Malvern Mastersizer 3000 состоит из оптического модуля с проточной кюветой Hydro R и модуля диспергирования Hydro MV, предназначенный для определения размеров частиц в суспензиях и эмульсиях в диапазоне от 0,01 мкм до 2100 мкм. В качестве дисперсионной среды использовали очищенную воду, а измерение частиц проводили при скорости циркулировали системы 2000 об/мин с использованием красного лазера (длина волны 632,8 нм) и синего источника света (длина волны 470 нм). Статистическая обработка выполнялась программным обеспечением прибора с использованием теории МИ.

2. Методом динамического рассеивания света на лазерном дифрактометре Microtrac S3500. Принцип измерения основан на методе динамического рассеяния когерентного монохроматического излучения в оптическом диапазоне 750–850 нм, при котором анализируются частицы, находящиеся в дисперсионной среде и совершающие броуновское движение в кювете. С помощью преобразования Фурье определяется интенсивность рассеянного света, что позволяет оценить размерное распределение частиц. Управление анализатором осуществлялось с использованием программного обеспечения «Microtrac FLEX».

Электрокинетические свойства (ζ -потенциал) частиц аэросила определяли по их электрофоретической подвижности в постоянной электрофорезной ячейке, методом электрофореза с использованием лазерного дифрактометра Microtrac S3500. Для корректных и воспроизводимых результатов в исследуемых суспензиях поддерживали стабильную ионную силу раствора с помощью добавления индифферентных электролитов (хлорид калия). Расчет ζ -потенциала производился на основе доплеровского сдвига с последующим расчетом по уравнению Смолуховского в программном обеспечении «Microtrac FLEX».

Удельную электропроводность растворов определяли в постоянной

электрофорезной ячейке лазерного дифрактометра Microtrac S3500, а pH растворов определяли на измерителе для жидкостей Mettler Toledo Seven Compact.

Микроскопический анализ комплексной добавки проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU, который имеет катод Шоттки с полевой эмиссией используемый для получения изображений высокого разрешения с высокой яркостью, контрастностью и низким уровнем шумов.

Адсорбцию индивидуальной добавки на частицах дисперсных фаз изучали на УФ-спектрофотометре Specord 200 plus, производителя Analytik Jena, Германия в ультрафиолетовой области при длине волны 206 нм по убыли оптической плотности исследуемых растворов индивидуальной добавки после установления адсорбционного равновесия.

Пластифицирующую активность добавок определяли по методике НИИЖБ с помощью миниконуса [156]. Эффективность добавок оценивали по максимальному диаметру расплыва (рисунок 2.1) при В/Ц равном 0,35 и концентрации вводимой добавки 0,2%-0,3% по сухому веществу от массы цемента (добавки вводили с водой затворения) по сравнению с контрольной бездобавочной цементной смесью.

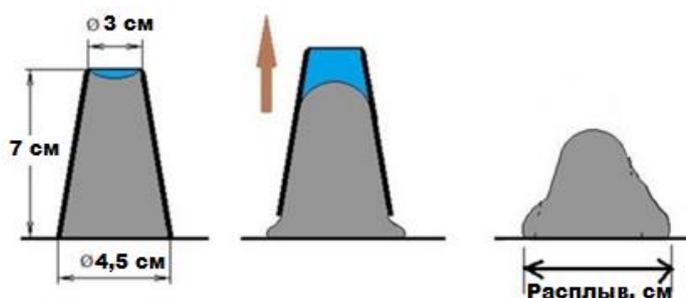


Рисунок 2.1 – Визуальная схема определения пластифицирующей активности добавок по методике НИИЖБ

Исследование фазового состава частиц диоксида кремния, входящих в состав комплексной органоминеральной добавки проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре X-ray ARL X'TRA, Thermo Fisher Scientific, Швейцария. Съемку дифрактограмм проводили в излучении $\text{CuK}\alpha$ в

диапазоне углов 2θ от 4° до 64° с шагом $0,02^\circ$ и времени накопления 1 с на точку. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием программного пакета, поставляемого с прибором.

Реологические свойства дисперсий определяли с помощью коаксиально-цилиндрического ротационного вискозиметра безредукторного типа «Реотест-2.1». В процессе проведения анализа плавно изменяли скорость вращения коаксиального цилиндра в диапазоне от $0,33 \text{ с}^{-1}$ до 146 с^{-1} и по полученные данным определяли зависимость между сдвигающим напряжением и скоростью сдвига. По результатам строили реологические кривые. Сдвигающее напряжение вычисляли по формуле:

$$\tau = z \cdot \alpha, \quad (2.1)$$

где τ – сдвигающее напряжение, Па; z – константа прибора, равная $0,596/0,608$ Па/град.; α – значение со шкалы прибора, град.

Анализ реологических кривых проводили по уравнению Ньютона (2.2), уравнению Бингама-Шведова (2.3) [157-160]:

$$\tau = \eta_{\text{пл}} \cdot \dot{\gamma}, \quad (2.2)$$

где τ – сдвигающее напряжение, Па; $\eta_{\text{пл}}$ – пластическая вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\text{пл}} \cdot \dot{\gamma}, \quad (2.3)$$

где τ – сдвигающее напряжение, Па; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; $\eta_{\text{пл}}$ – пластическая вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

Экспериментальные данные рассчитывали в программе Excel, применяя метод интерполяции для построения трендов в зависимости от наклона кривых с максимально приближенной величиной достоверности R^2 к числовой единице.

Удельную поверхность дисперсных материалов определяли на автоматическом приборе ПСХ-10а [161]. В основе работы прибора лежит широко признанный в мировой практике метод газопроницаемости Кармана–Козени. Расчёт газопроницаемости осуществляется на основе времени прохождения определённого объёма воздуха через слой порошка при заданных начальных и конечных параметрах объёма. Для вычисления удельной поверхности и

среднемассового размера частиц используются значения плотности порошка, навески и объёма порошкового слоя в кювете прибора. Устройство автоматически корректирует показания с учётом температуры поступающего воздуха.

Сроки схватывания и структурообразование цементного теста определяли на приборе Вика по ГОСТ 310.3-76. Измерение длины погружения иглы в тесто проводили через каждые 10 мин. Начало схватывания определяли, как период времени от начала взаимодействия минеральной дисперсии с водой затворения и до момента погружения иглы, при котором игла не доходила до основания прибора на 2-4 мм. Конец схватывания определяли, как пройденное время до погружения иглы на стадии структурообразования не более чем на 1–2 мм от поверхности теста.

Пластическую прочность цементного теста определяли с помощью конического пластометра, разработанного П. А. Ребиндером. Для этого брали исследуемую цементную смесь и заливали ее в чашку диаметром 100 мм, сразу опускали туда конус с углом при вершине 45°. Нагрузка на конус одинаковая, равная 470 г. Глубина погружения конуса используется для расчета пластической прочности по формуле:

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h^2}, \quad (2.4)$$

где K_α – константа конуса для угла $\alpha=45^\circ$ (берется из справочных данных); F – сила, необходимая для погружения конуса; h – площадь контакта конуса с цементным тестом.

Прочность на сжатие цементного камня определяли на образцах в виде куба с длинных ребер 2x2x2 см. Образцы твердели в формах при комнатных условиях на протяжении 24 ч, далее образцы извлекали из форм и хранили при комнатных условиях для проведения испытаний. Испытание проводили на автоматическом гидравлическом прессе «ПГМ-100МГ4» от СКБ «Стройприбор» в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 суток.

2.3 Выводы

1. Для синтеза органической части комплексной добавки выбраны мономеры флороглуцин и фурфурол, исходя из следующих причин: флороглуцин является стабильным соединением, который не разлагается под действием щелочи и повышенной температуры, что обеспечивает надежность и стабильность добавки, а фурфурол в свою очередь обладает реакционной способностью, что позволяет синтезировать необходимые олигомерные молекулы с определённой молекулярной массой и строением. А также, исходя из того, что ранее проведенные исследования в БГТУ им. В.Г. Шухова доказали высокоэффективность флороглуцинофурфурольной олигомерной добавки в качестве суперпластификатора в минеральных смесях.

2. В качестве неорганической части комплексной добавки выбран диоксид кремния, так как он позволяет устранять дефектность структуры цементного камня за счет образования центров зародышеобразования в гидросиликатных фазах цементного камня.

3. Для синтеза частиц диоксида кремния использовали золь – гель метод с применением натриевого жидкого стекла, так как это экономически целесообразно, ввиду низкой стоимости и доступности материалов.

4. Для анализа химического состава применялись УФ- и ИК-спектроскопия. Для оценки размеров частиц использовали методы лазерной дифракции света и динамического рассеивания свет. Морфологию частиц определяли микроскопически на СЭМ. Фазовый состав частиц SiO_2 входящих в состав ОМКД определяли по РФА. Электрокинетические свойства (ζ -потенциал) определяли по их электрофоретической подвижности. Адсорбционную активность и пластифицирующую способность изучали с помощью методик, позволяющих оценить влияние добавок на поверхностные свойства частиц. Реологические свойства анализировали с использованием ротационного вискозиметра. Структурообразование оценивали комплексно по пластической прочности теста на пластометре П.А. Ребиндера и срокам схватывания по Вику.

3 УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА

3.1 Разработка автоматического устройства для синтеза

Для получения водного раствора индивидуальной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера использовали два мономера: мономер № 1 – флороглюцин и мономер № 2 – фурфурол, а также щелочной компонент – гидроксид натрия. В качестве растворителя использовали очищенную воду.

Оптимальное мольное соотношение мономера № 1 к мономеру № 2 (флороглюцина к фурфуролу) равнялось 1,07, а массовое соотношение щелочного компонента к мономеру № 1 (флороглюцину) равнялось 0,5, в соответствии с ранее проведенными исследованиями [162].

Для проведения синтеза индивидуальной добавки готовили водно-щелочной раствор, содержащий точное количество флороглюцина и щелочного компонента, рассчитанное исходя из оптимальных соотношений.

Приготовленный водно-щелочной раствор нагревали до 70°C при тщательном перемешивании, затем количественно вносили фурфурол (количество рассчитывали исходя их оптимального соотношения) и продолжали нагревать при заданной температуре в течение 90 мин.

Продолжительность синтеза и оптимальный температурный режим использовали в соответствии, с ранее проведенными исследованиями [89], [90], соизмеримы с результатами, проведенными ранее [91]–[95].

В целом, получение добавки является сложным химическим и технологическим процессом, в котором необходимо контролировать следующие стадии: приготовление водно-щелочного раствора мономера № 1 с точной концентрацией, разогрев раствора до оптимальной температуры синтеза, прибавление мономера № 2 – фурфурола, осуществление синтеза с необходимой продолжительностью и с сохранением оптимальной температуры.

Все эти стадии должны быть точно исполнены, но так как человеческий фактор влияет на все эти процессы, точность и воспроизводимость проводимого синтеза падает, и как следствие получаются олигомеры, обладающие различной пластифицирующей способностью.

Для минимизации факторов, влияющих на синтез, был разработан автоматический блок управления синтезом StarXum 1.0 (рисунок 3.1), который можно подключать к любой электрической лабораторной плитке, для контролирования нагрева реакционной среды и продолжительности синтеза.

Автоматический блок управления синтезом StarXum 1.0 представляет собой программируемый микроконтроллер с мощным электронным реле, который позволяет поддерживать температуру синтеза с погрешность термодатчика $\pm 1^\circ\text{C}$, и контролировать продолжительность синтеза от 10 мин до 1440 мин [163].



Рисунок 3.1 – Автоматический блок управления синтезом StarXum 1.0

В процессе исследовательской работы для автоматизации синтеза было спроектировано и разработано лабораторное устройство StarXum 2.0 для автоматического синтеза оксифенолфурфурольных суперпластификаторов для бетонов, позволяющее повышать точность параметров проводимого синтеза и исключать систематические ошибки, для получения высококачественной добавки определенного состава [164].

На рисунке 3.2 (а) представлен общий вид на устройство StarXum 2.0 в ожидание начала синтеза, а на рисунке 3.2 (б) в процессе синтеза.

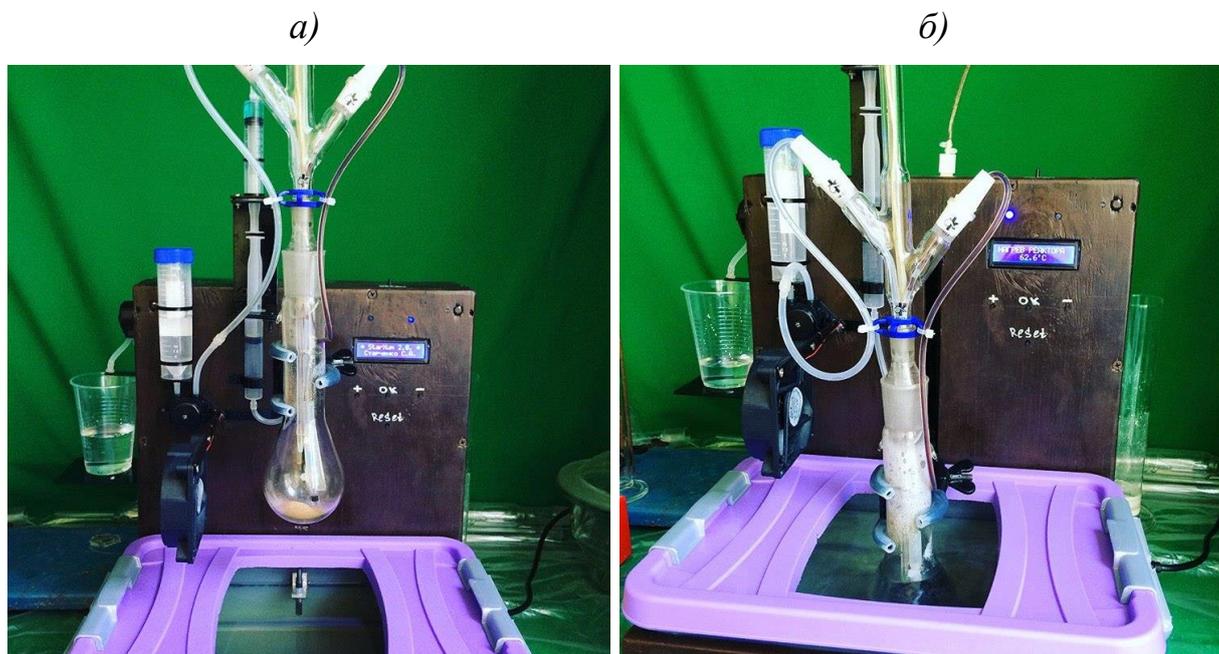


Рисунок 3.2 – Устройство StarXum 2.0 для автоматического синтеза оксифенолфурфурольных суперпластификаторов для бетонов:
а) в ожидание начала синтеза; б) в процессе синтеза

Устройство StarXum 2.0 для автоматического синтеза оксифенолфурфурольных суперпластификаторов для бетонов работает следующим образом — при запуске прибора, на экране появляется информация: название прибора, версия ПО прибора и Ф.И.О. разработчика (рисунок 3.3 а). Далее происходит позиционирование реактора, после чего отображается выбор параметров синтеза: продолжительность синтеза, температура синтеза, а также выбор объёма воды для определения пластифицирующей и водоредуцирующей способности готовой добавки.

После выбора настроек включится нагрев бани с теплоносителем, температура которой была выбрана в параметрах синтеза, после этого произойдет опускания колбы-реактора в баню.

Перед началом синтеза включается дозатор, который наливает в реактор раствор щелочного компонента. Как только колба нагрелась до выбранной

температуры, включается насос, который вливает мономер № 2 в реактор. Одновременно с этим запускается отсчет установленного времени, на экране появляется информация: «синтез начался» (рисунок 3.3 б).

Синтез продолжается выбранное количество времени и поддерживается выбранная температура с погрешностью всего $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. После истечения определенного времени реактор поднимается из бани и на экране появляется информация: «синтез закончился» (рисунок 3.3 в). После этого, полученный олигомер можно перелить в емкость для хранения, а также проверить его пластифицирующие и водоредуцирующие свойства.



Рисунок 3.3 – Информация на экране: а) Ф.И.О. разработчика, б) оповещение о начале синтеза, в) оповещение об окончании синтеза

Таким образом, в процессе работы спроектировано, разработано и запрограммировано устройство StarXum 2.0 для автоматического синтеза оксифенолфурфурольных суперпластификаторов для цементных бетонов, позволяющее повышать точность всех параметров проводимого синтеза, исключать систематические ошибки и промахи, и как следствие получать

высококачественную добавку определенного состава и строения.

На устройство StarXum 2.0 для автоматического синтеза оксифенолфурфурольных суперпластификаторов для бетонов получено свидетельство ноу-хау [164].

3.2 Анализ синтеза методом ИК-спектроскопии

Протекание химической реакции проверяли методом ИК-спектроскопии. Перед синтезом регистрировали ИК-спектры чистых и сухих мономеров в диске калия бромида. Затем готовили сухую гомогенную смесь этих мономеров с оптимальным молярным соотношением и регистрировали ИК-спектр в диске калия бромида. После проведения синтеза, полученную добавку высушивали и тоже регистрировали ИК-спектр в диске калия бромида. Полученные результаты представлены на рисунке 3.4.

На ИК-спектре флороглуцина (рисунок 3.4, *а*) обнаруживаются внутренние межмолекулярные Н-связи и валентные колебания гидроксильных групп в области $3500-3000\text{ см}^{-1}$, характерные для группы фенолов. В области $1700-1400\text{ см}^{-1}$ сосредоточены частоты и обертоны, которые определяют тип замещения в бензольном кольце. Самая энергичная часть поглощения сосредоточена в области $1200-1100\text{ см}^{-1}$, которая ответственна за деформационные колебания С–Н связей в орто, мета или пара положения. В конкретном случае ИК-спектр соответствует трехатомному фенолу.

На ИК-спектре фурфурола (рисунок 3.4, *б*) наблюдается сильная энергетическая зона в области 3400 см^{-1} , характерная для молекул воды. В области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ регистрируются слабые валентные колебания С–Н связи, характерные для гетероциклических соединений. В области $2400-2300\text{ см}^{-1}$ наблюдается резонанс Ферми. Так же обнаруживаются колебания молекулы в области $1500-900\text{ см}^{-1}$, а в области $1700-1600\text{ см}^{-1}$ есть характеризующие для этого соединения валентные колебания группы С=О.

На ИК-спектре сухой гомогенной смеси флороглуцина и фурфурола

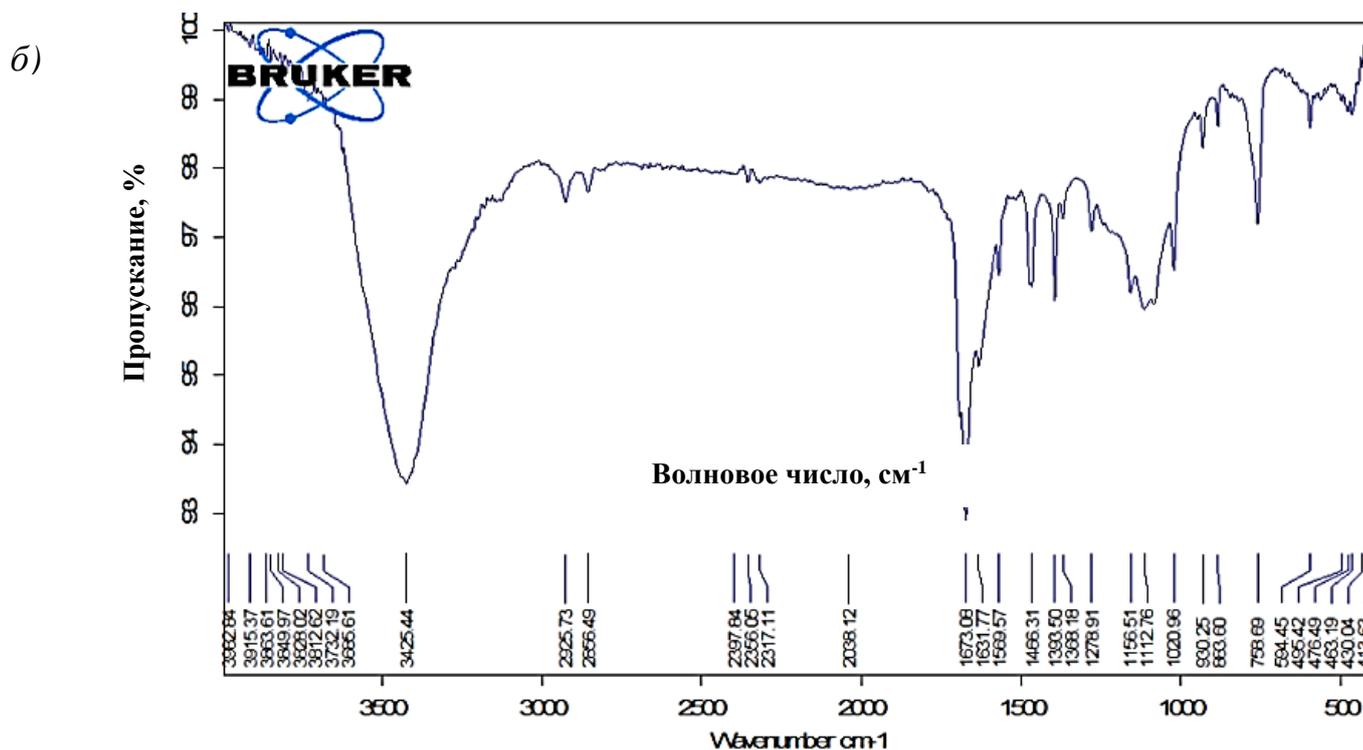
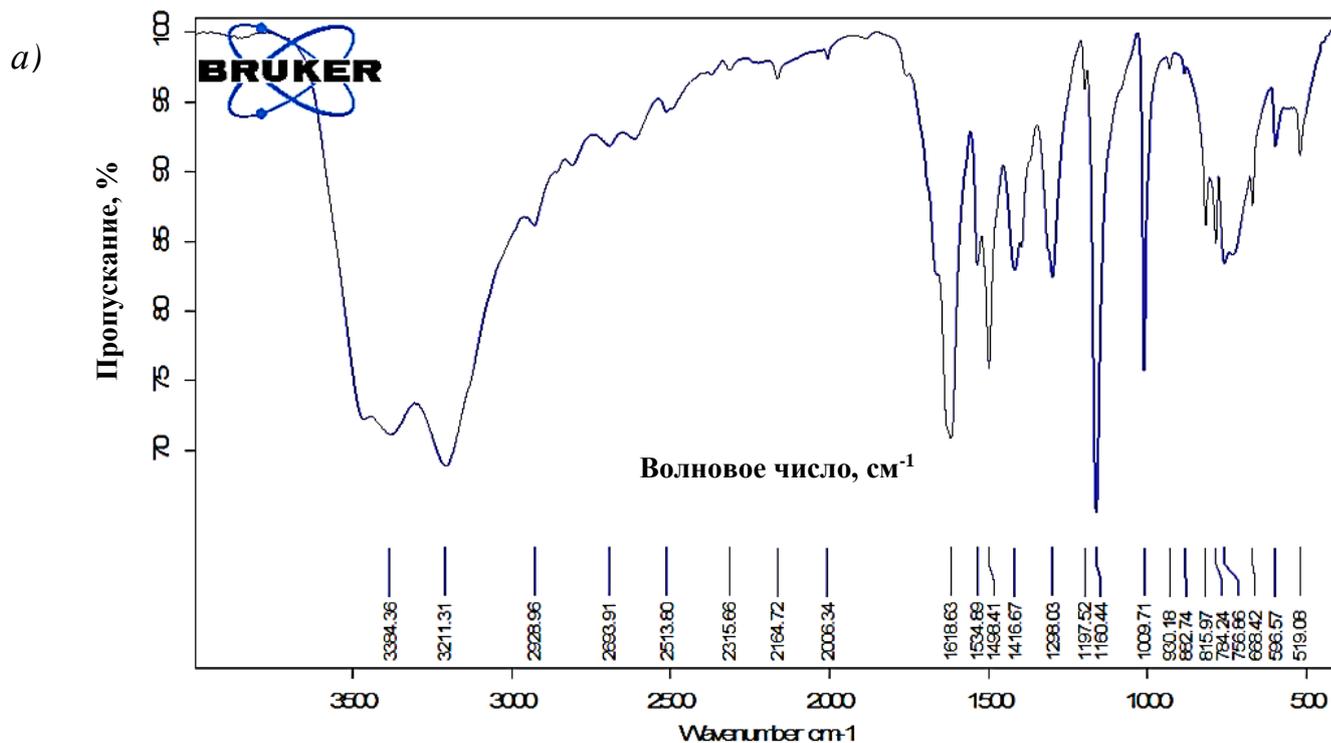
(рисунок 3.4, в) наблюдается наложение колебаний двух мономеров. Следует отметить, что преобладают колебания характерные для флороглюцина, так как в сухой смеси его больше, чем фурфурола. Интерпретируя данный ИК-спектр, понятно, что при простом смешивании не происходит химического взаимодействия между мономерами.

На ИК-спектре синтезированной индивидуальной добавки (рисунок 3.4, з) также наблюдается сильная энергетическая зона в области 3400 см^{-1} , характерная для молекул воды. Это говорит о том, что добавке присутствует вода. Так же обнаруживаются полосы поглощения слабых валентных колебаний С-Н связей в области $2900\text{-}2800\text{ см}^{-1}$, это свидетельствует о том, что произошло присоединение гетероциклического ядра к бензольному кольцу. В области $1200\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ присутствует энергичная часть поглощения ответственная за деформационные колебания С-Н связей в орто, мета или пара положения, также сохранились валентные колебания связей С=О в области $1600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$.

Используя метод ИК-спектроскопии, можно отследить окончание химической реакции, но невозможно отследить тонкие изменения в химических превращениях, так как метод не специфичен. Да и к тому же, метод сложный и требует особой сноровки, так же минусом данного метода является то, что необходимо использовать только сухие вещества для анализа, так как вода, даже в минимальных количествах сильно поглощает инфракрасное излучение в широком диапазоне частот, из-за чего могут искажаться спектральные характеристики веществ.

Поэтому при получении индивидуальной добавки с выполнением необходимых условий (оптимальное соотношение компонентов, точное взвешивание, соблюдение температурного режима и продолжительности синтеза, использование автоматического устройств, контроль методом ИК-спектроскопии) пластифицирующая способность синтезируемых добавок отличается от синтеза к синтезу (расплав цементных смесей при В/Ц равном 0,35 и концентрации вводимой добавки 0,3% по сухому веществу от массы цемента, определённая по

методике НИИЖБ, колеблется от 19 см до 16 см) [163]–[165]. Также отличается и функциональная стабильность синтезируемых добавок, какие-то добавки олигомеризовались за месяц, какие-то за два месяца, что говорит о недоработанной методике синтеза и нестабильном качестве получаемых добавок.



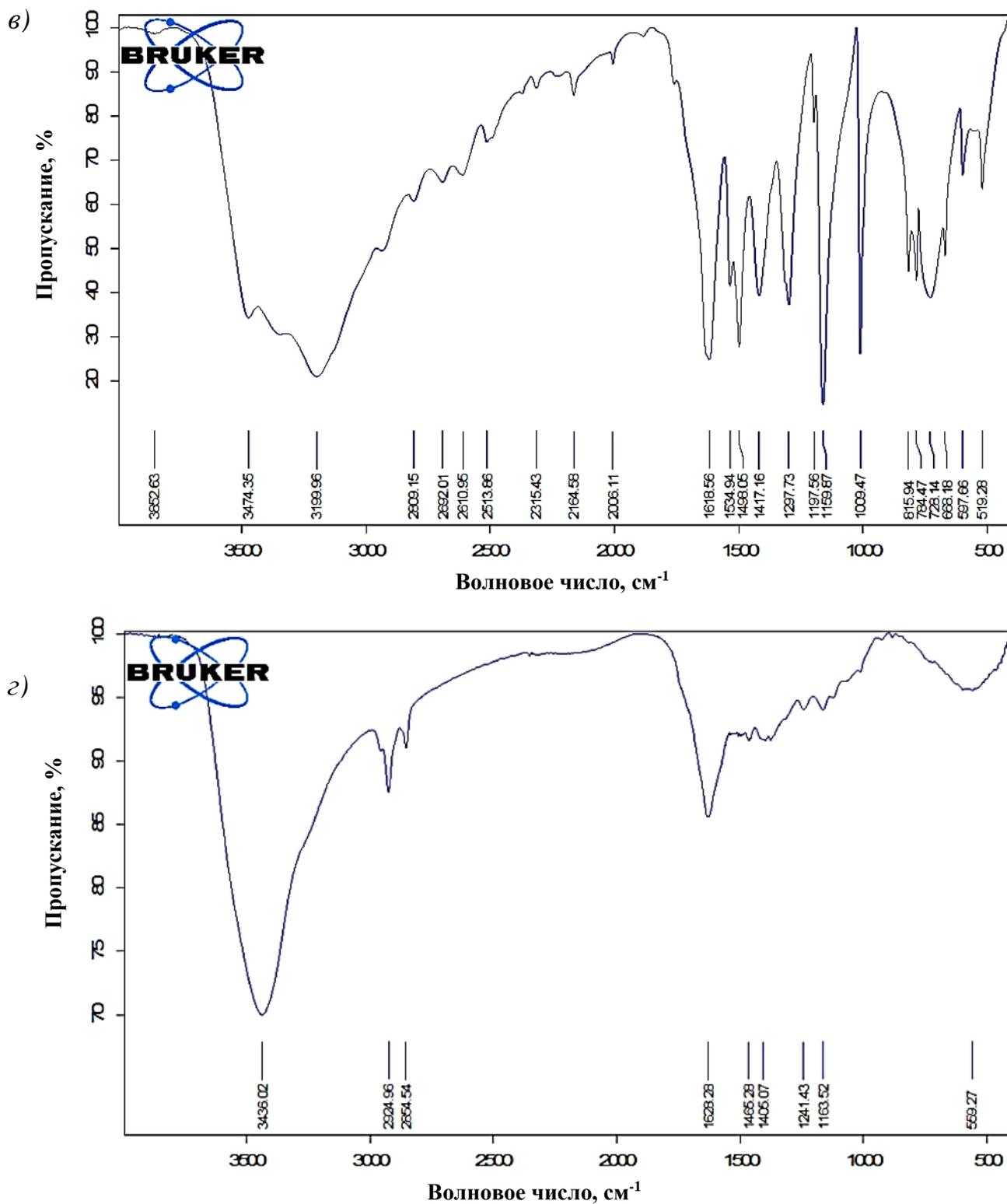


Рисунок 3.4 – ИК-спектры: а) мономера – флороглюцина; б) мономера – фурфурола; в) сухой гомогенной смеси двух мономеров; г) синтезированной индивидуальной добавки

Для решения проблем связанных с получением добавок с разной пластифицирующей способностью и разной функциональной стабильностью было

принято решение провести углубленные исследования процессов и стадий синтеза методом УФ-спектроскопии, с целью получения добавок с идентичной пластифицирующей способностью и одинаковой функциональной стабильностью.

3.3 Взаимодействие мономеров с щелочным компонентом

Ранее, в работе автора [91]–[95] был изучен процесс конденсации между мономерами флороглюцином и фурфуролом в щелочной среде (рисунок 3.5), в результате которого, происходит образование флороглюцинфурфуrolных производных, которые реагируют между собой, образуя олигомер с определённой молекулярной массой и строением.

Также известно [91]–[95], что щелочная среда с водородным показателем среды (рН) равным около 11 позволяет получать растворимую в воде Na-форму молекул олигомера, а изменение водородного показателя среды (рН) меньше 5 способствует образованию нерастворимой H-формы молекулы олигомера (рисунок 3.6). Соответственно, так как H-форма олигомера не растворима в воде, то на практике рекомендуется использовать Na-форму олигомера [163], [165].

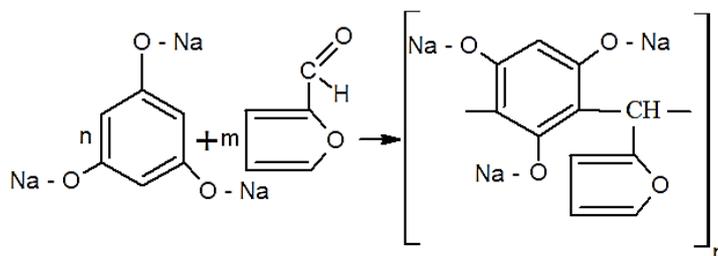


Рисунок 3.5 – Схема конденсации флороглюцина с фурфуролом в присутствии щелочного компонента

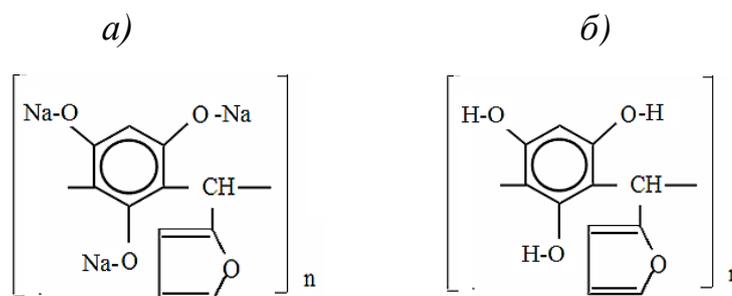


Рисунок 3.6 – Химические формулы разных форм флороглюцинфурфуrolного олигомера: Na-форма (а) и H-форма (б)

В виду того, что не исследованы процессы взаимодействия самих мономеров с щелочным компонентом, это может существенно влиять на выход и качество получаемого олигомера, так как могут образовываться побочные продукты реакции, которые в свою очередь могут изменять молярное соотношение и стехиометрическое равновесие в химической реакции.

Для исследования взаимодействия самих мономеров с щелочным компонентом использовали метод УФ-спектроскопии, так как данный метод простой, точный и дает возможность наблюдать смещение максимумов поглощения веществ при химическом взаимодействии, тем самым предполагать механизм протекания химической реакции.

3.3.1 Взаимодействие флороглюцина с щелочным компонентом

В процессе исследования взаимодействия мономера – флороглюцина с щелочным компонентом, был приготовлен исследуемый водный раствор с концентрацией флороглюцина равной 48,8 мг/мл и концентрацией гидроксида натрия равной 24,4 мг/мл. Данный раствор разделили на два исследуемых образца. Часть исследований проводили при температуре 70 °С в течение 90 мин, так как данные параметры является оптимальными при синтезе индивидуальной добавки [163], [165].

Первый исследуемый образец находился при комнатной температуре, а второй исследуемый образец находился в термостате при температуре 70°С. Образцы выдерживали в течение 90 мин при перемешивании.

После истечения времени выдержки первый образец стал иметь светло-жёлтый цвет, а второй образец – желтый цвет. Далее образцы разбавляли очищенной водой для получения концентрации флороглюцина равной 0,2 мг/мл. После чего регистрировали УФ-спектры этих образцов при длине волны от 190 нм до 350 нм, используя в качестве фона очищенную воду.

На УФ-спектрах первого и второго образцов (рисунок 3.7) обнаруживается основной пик поглощения в области 203 нм и плечо в области от 220 нм до 245 нм,

характерные для данного вещества, так же обнаруживается пологий пик поглощения в области от 260 нм до 280 нм.

Для продолжения исследования, не разбавленные первый и второй образцы, держали в течение 1 суток при комнатной температуре. После хранения образцов их окраска стала более интенсивной.

По прошествии времени образцы разводили очищенной водой для получения концентрации флороглюцина равной 0,2 мг/мл. После чего регистрировали УФ-спектры этих образцов при длине волны от 190 нм до 350 нм, используя в качестве фона очищенную воду.

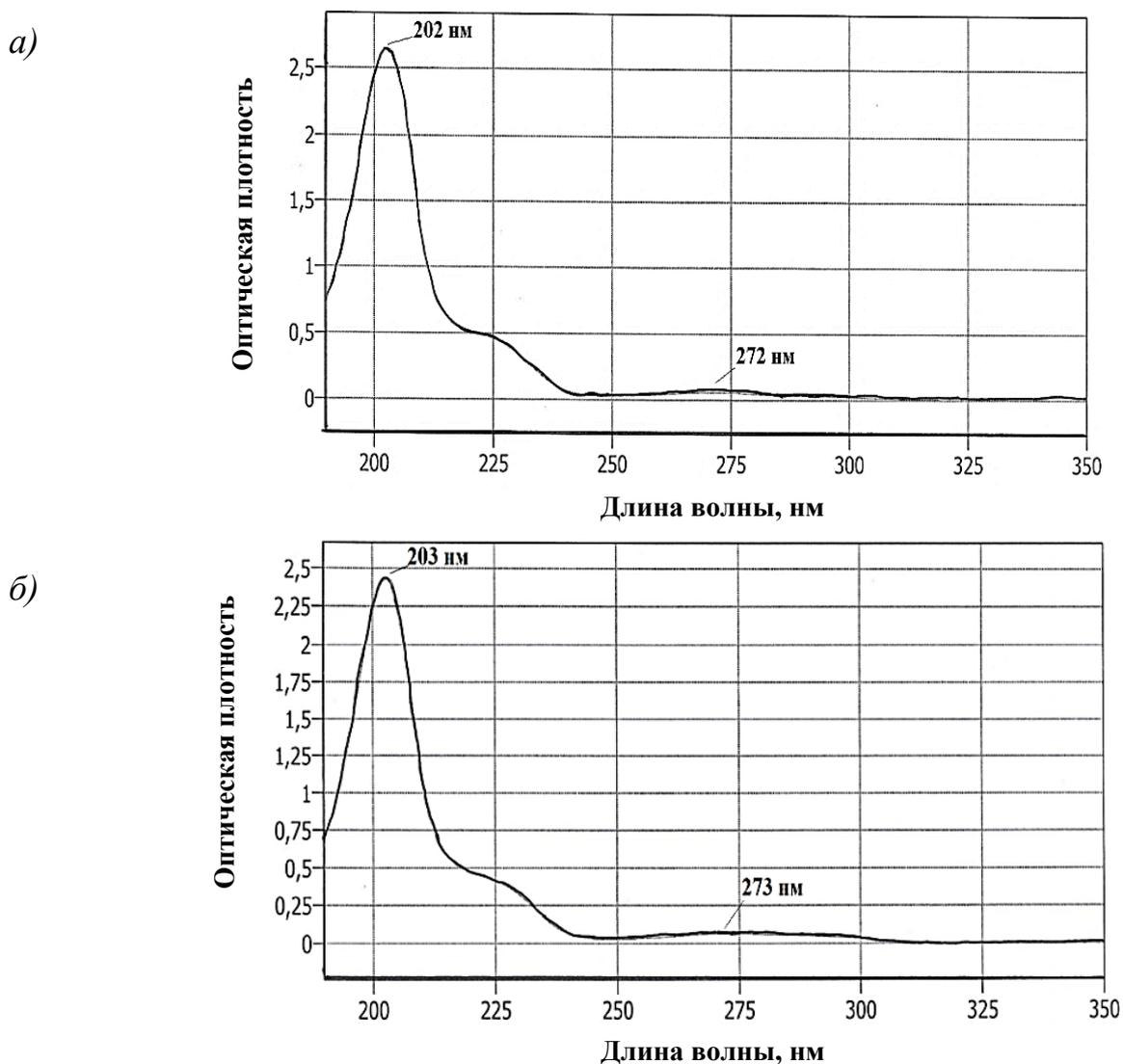


Рисунок 3.7 – УФ-спектры взаимодействия флороглюцина с щелочным компонентом:

a) при комнатной температуре; б) при температуре 70°C

На УФ-спектрах первого и второго образца после хранения (рисунок 3.8) обнаруживается основной пик поглощения в области 203 нм и плечо в области от 220 нм до 245 нм, характерные для данного вещества, так же обнаруживается пик поглощения в области от 260 нм до 280 нм.

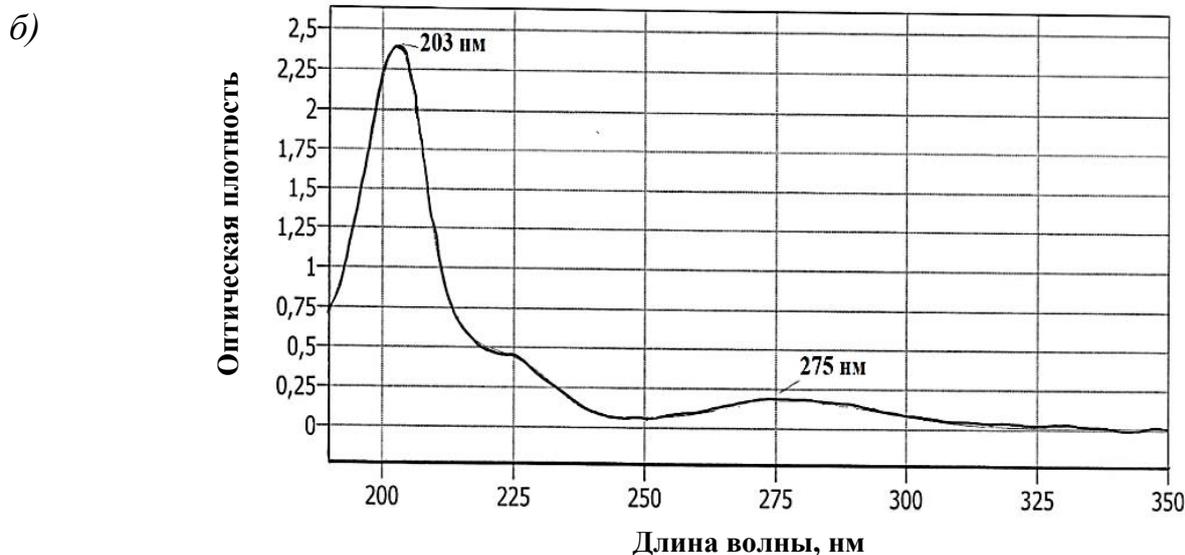
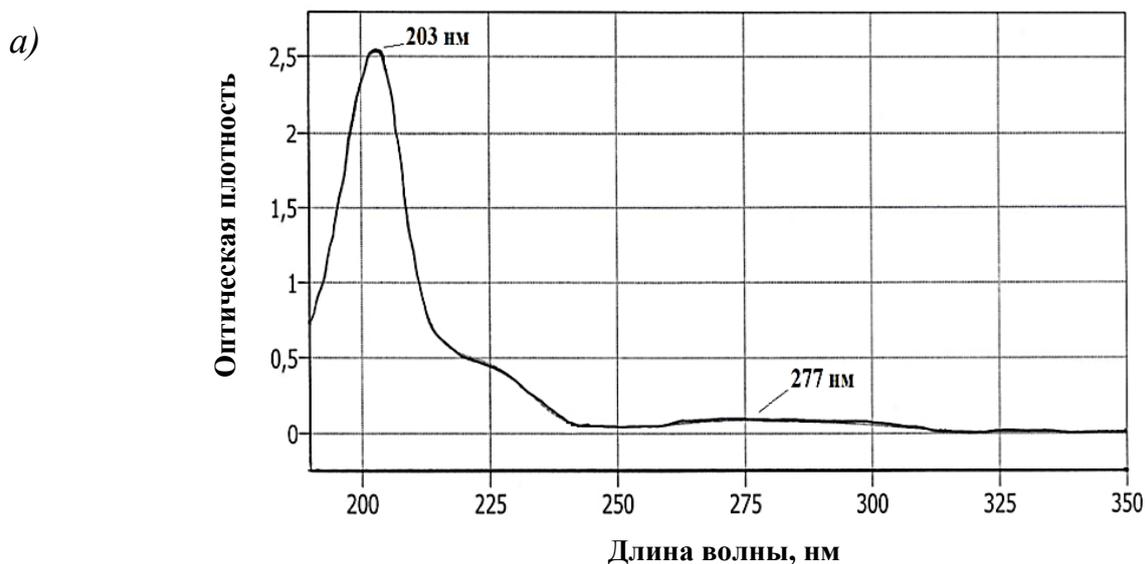


Рисунок 3.8 – УФ-спектры взаимодействия флороглюцина с щелочным компонентом после хранения в течении 24 ч:

а) при комнатной температуре; б) при температуре 70°C

На основании данных УФ-спектроскопии можно утверждать, что мономер – флороглюцин не реагирует с щелочным компонентом и не разлагается даже при температуре 70°C, так как характерные пики поглощения не смещаются и не изменяются. Можно предположить, что изменение цвета растворов обусловлено

батохромным сдвигом и слабым окислением флороглюцина с образованием хромофорных групп. Также можно предположить, что щелочной компонент повышает диссоциацию молекулы флороглюцина в воде.

3.3.2 Взаимодействие фурфурола с щелочным компонентом

В процессе исследования взаимодействия мономера – фурфурола с щелочным компонентом, был приготовлен водный раствор с концентрацией фурфурола равной 40,0 мг/мл и концентрацией гидроксида натрия равной 24,4 мг/мл. Данный раствор делили на четыре исследуемых образца. Также готовили контрольный образец мономера, для этого 2,0 г фурфурола смешивали с 48,0 мл очищенной водой. Часть исследования проводили при температуре 70°C в течение 90 мин, так как данные параметры являются оптимальными при синтезе индивидуальной добавки.

Для проведения следующего этапа испытаний, был принят следующий план эксперимента, представленный в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – План эксперимента по исследованию взаимодействия фурфурола с щелочным компонентом

Название образца	Температура обработки образцов, °C	Время выдержки образцов, мин
Контрольный образец мономера	Комнатная температура	90
Исследуемый образец № 1	Комнатная температура	90
Исследуемый образец № 2	70	45
Исследуемый образец № 3	70	90
Исследуемый образец № 4	70	120

После проведения испытаний получили следующие результаты: в контрольном образце мономера произошла сепарация, из-за которой фурфурол осел на дно. В исследуемом образце № 1 сепарации не обнаружилось, образец имел светло-бурый цвет и был совершенно однородным, при этом присутствовал

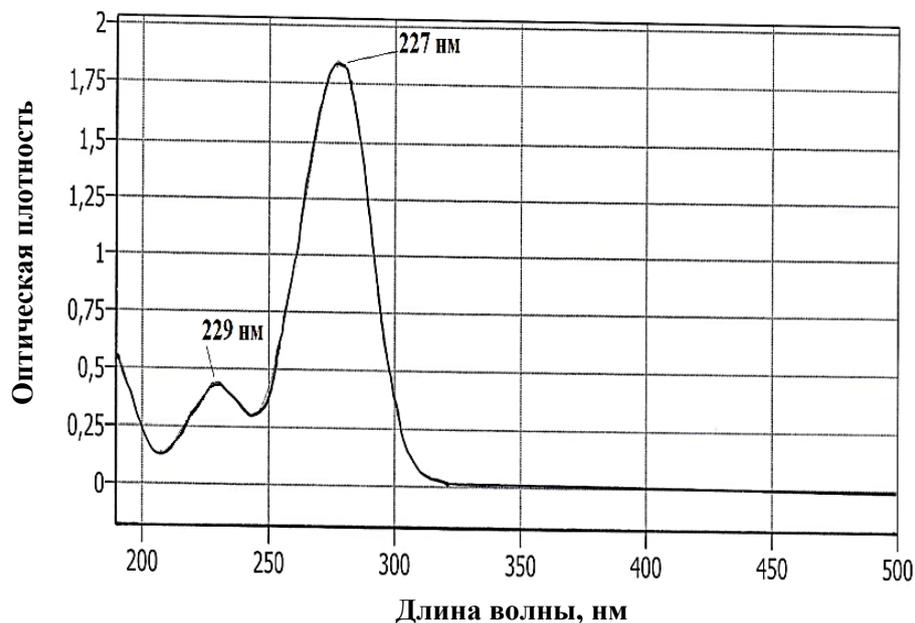
сильный запах исходного мономера. В исследуемых образцах № 2, № 3 и № 4 сепарации не наблюдалось, образцы имели темно-бурый цвет и острый специфический запах не похожий на запах исходного мономера. Образцы охлаждали, разбавляли водой до условной концентрации фурфурола равной 0,2 мг/мл, после чего регистрировали УФ-спектры всех образцов при длине волны от 190 нм до 500 нм, используя в качестве фона очищенную воду (рисунок 3.9).

На УФ-спектре контрольного образца мономера (рисунок 3.9 а) и исследуемого образца № 1 (рисунок 3.9 б) обнаруживается пик поглощения в области 277 нм и пик поглощения в области от 223 до 229 нм.

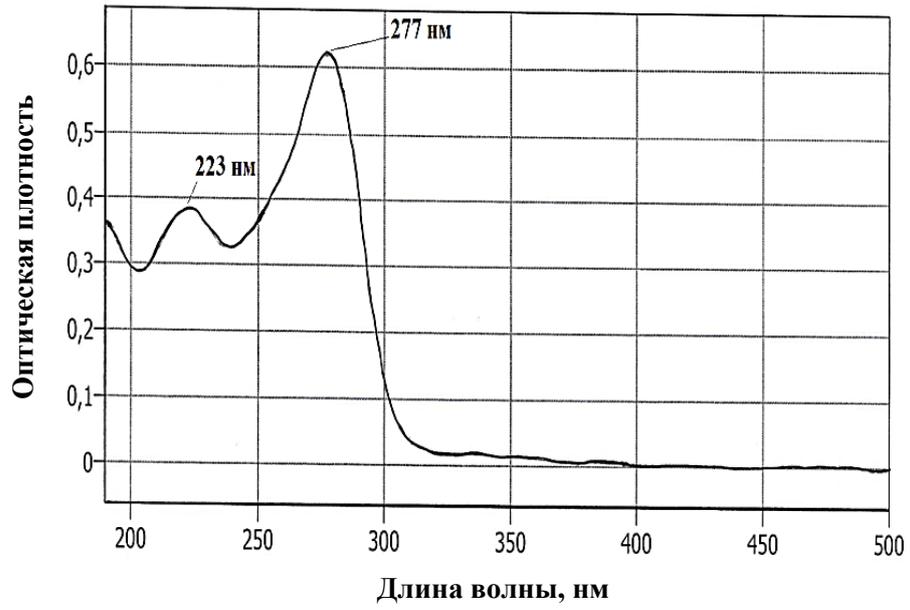
На УФ-спектре исследуемых образцов № 2 (рисунок 3.9 в), № 3 (рисунок 3.9 г) и № 4 (рисунок 3.9 д) возник пик поглощения в области 246 нм. Следует обратить внимание на то, что с продолжительностью обработки образцов при температуре 70°C происходит снижение оптической плотности при длине волны 277 нм.

На основании данных УФ-спектроскопии следует, что мономер – фурфурол реагирует с щелочным компонентом с образованием двух продуктов реакции даже при комнатной температуре, а при температуре 70 °С значительно активно синтезируется фуриловый спирт пик поглощения, которого находится в области длины волны равной 216 нм.

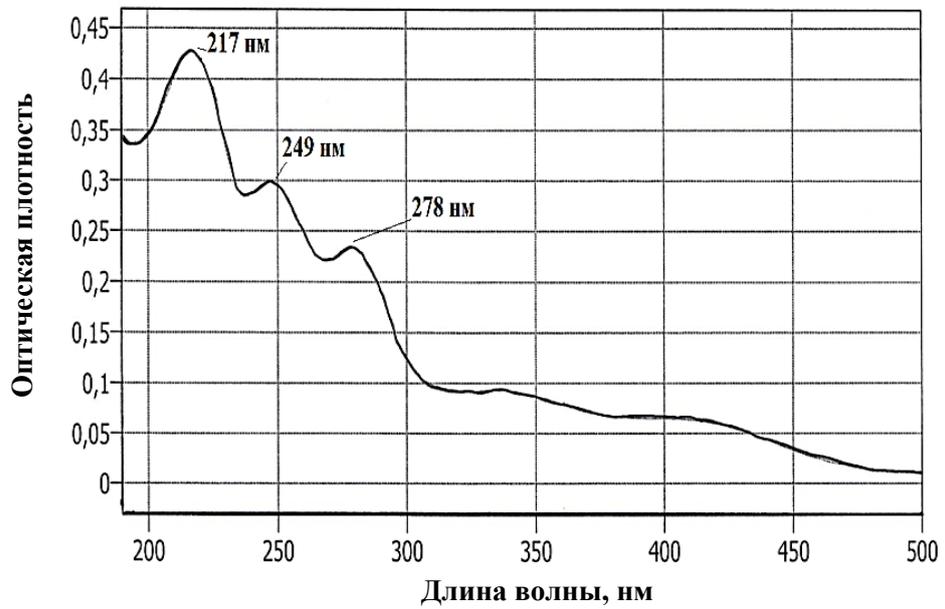
а)



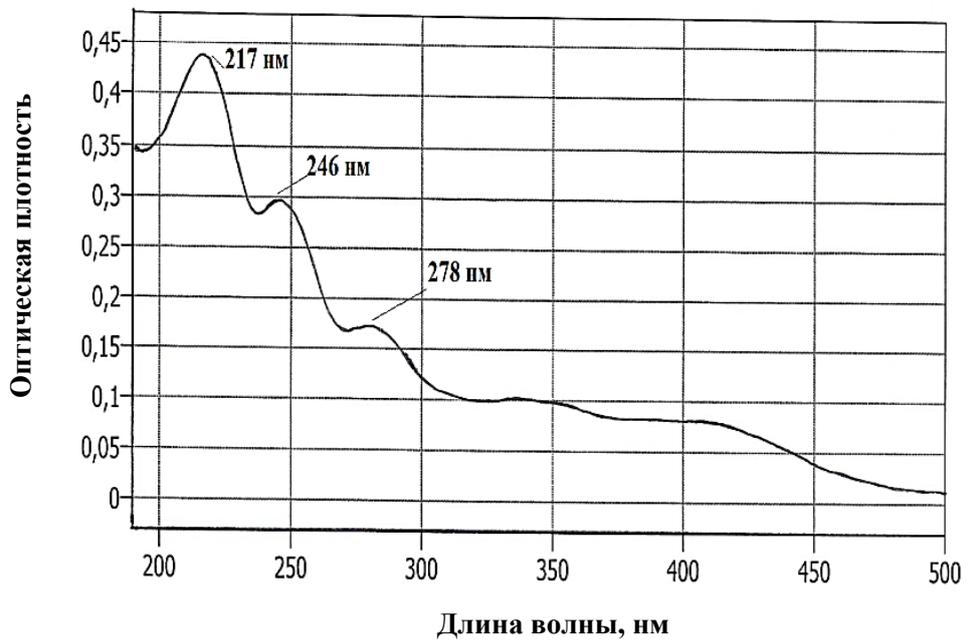
б)



в)



г)



д)

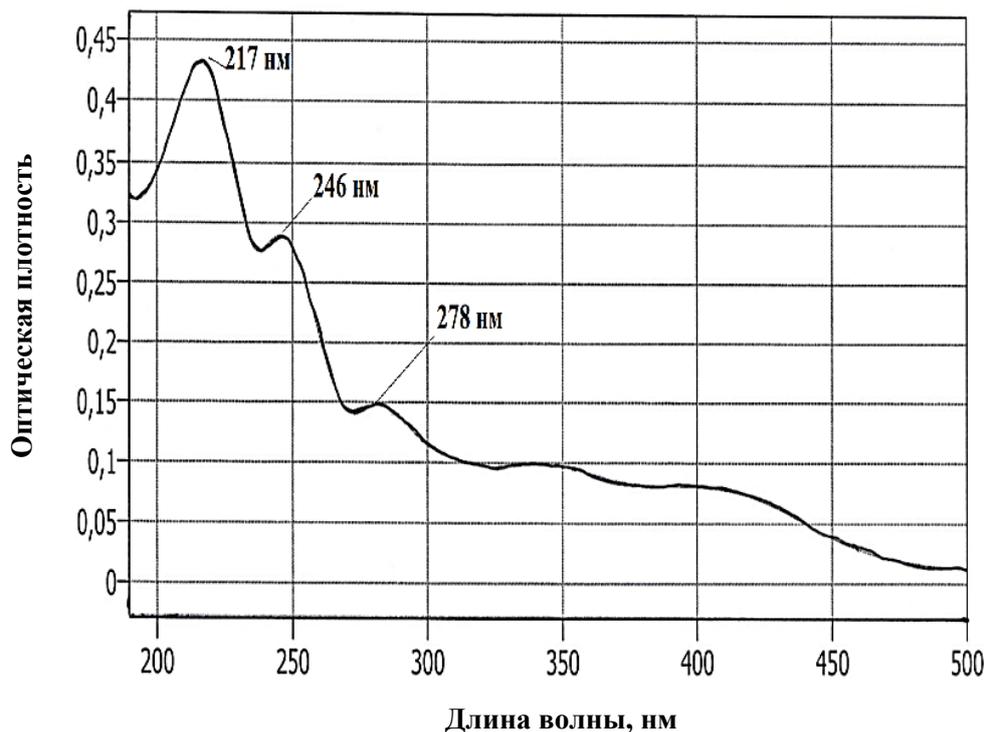


Рисунок 3.9 – УФ-спектры взаимодействия фурфурола с щелочным компонентом:

- а) контрольный образец мономера; б) испытуемый образец № 1;
 в) испытуемый образец № 2; г) испытуемый образец № 3; д) испытуемый образец № 4

В ходе исследования, установлено, что мономер – флороглуцин не реагирует с щелочным компонентом в отличие от мономера – фурфурола, соответственно образуются побочные продукты реакции, которые в свою очередь изменяют молярное соотношение и стехиометрическое равновесие в химической реакции при синтезе индивидуальной добавки, это и объясняет тот факт, что от синтеза к синтезу получают добавки с разной пластифицирующей активностью и разным сроком годности.

Для дальнейшего усовершенствования способа получения индивидуальной добавки необходимо определить побочные продукты реакции взаимодействия мономера – фурфурола с щелочным компонентом.

3.4 Определение побочных продуктов реакции взаимодействия фурфурола с щелочным компонентом

Согласно работам, отечественных и зарубежных ученых [89], [91]–[95], было доказано [166], что в щелочной среде фурфурол частично подвергается побочным

окислительно-восстановительным превращениям по реакции Канницаро (рисунок 3.10) с образованием двух химически активных веществ: натриевой соли пирозлизовой кислоты и фурилового спирта.

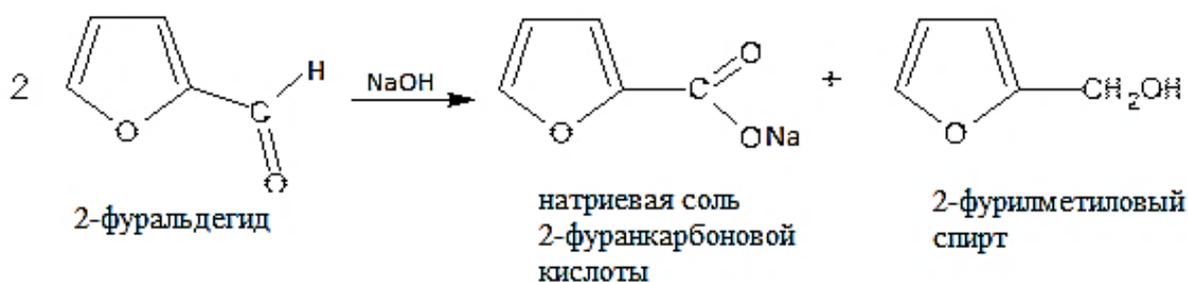


Рисунок 3.10 – Реакция Канницаро [89]

Согласно источнику [167], фурфурол содержит родственные примеси, которые можно идентифицировать методом ВЭЖХ и ГХ, так как примеси разделяются на колонке с сорбентом, выходят в разные промежутки времени с увеличенной концентрацией, которые в дальнейшем и определяются УФ-детектором.

На рисунке 3.11 представлены родственные примеси фурфурола с определенными пиками поглощения, характерными для этих примесей, которые зарегистрированы УФ-детектором системы ВЭЖХ [167].

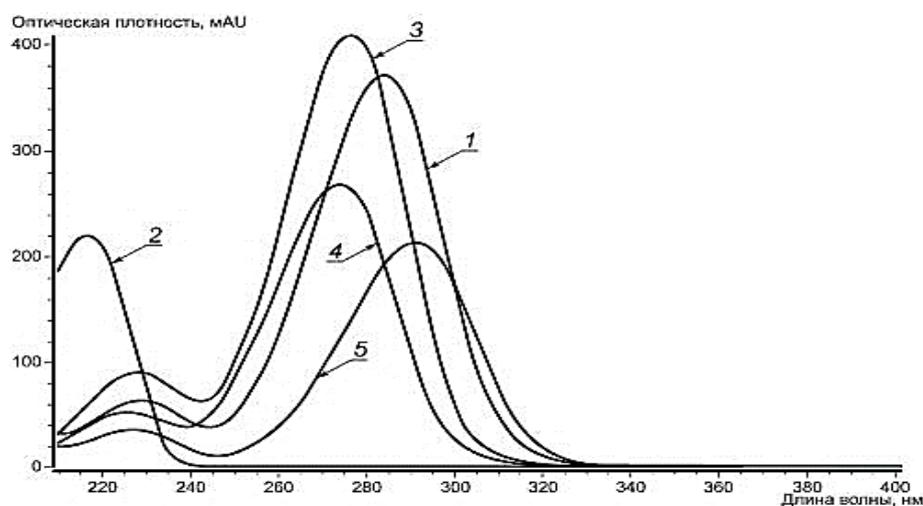


Рисунок 3.11 – Родственные примеси фурфурола [167]:

- 1) гидроксиметилфурфурол (280 нм); 2) фуриловый спирт (216 нм);
 3) фурфурол (274 нм); 4) ацетилфуран (272 нм); 5) метоксисетилфурфурол (288 нм)

Для следующего этапа исследований определяли наличие побочных продуктов, образующихся при протекании реакции взаимодействия мономера – фурфурола со щелочным компонентом, определив тем самым пики поглощения, характерные для этих продуктов методом УФ-спектроскопией, чтобы в дальнейшем точно определять эти продукты как примеси при синтезе индивидуальной добавки.

Чтобы видеть изменения, происходящие с молекулой фурфурола в процессе реакции регистрировали УФ-спектр до реакции (рисунок 3.12).

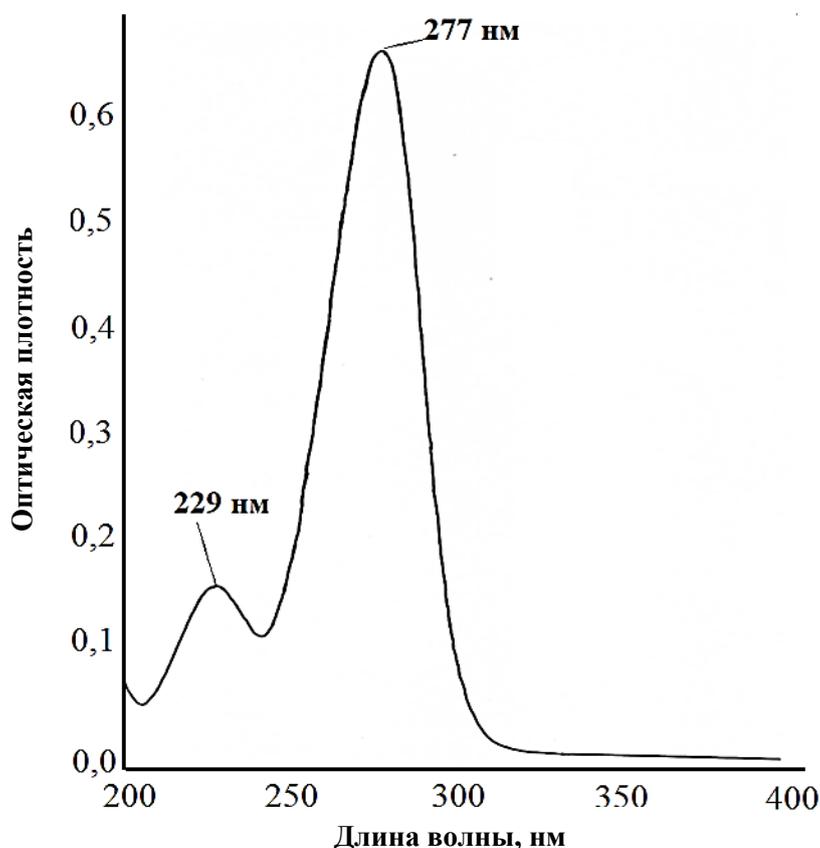


Рисунок 3.12 – УФ-спектр фурфурола до начала реакции

На УФ-спектре фурфурола (рисунок 3.12) обнаруживается пик поглощения в области 277 нм, обусловленный тем, что родственные примеси фурфурола имеют пики поглощения в областях от 272 до 280 нм, которые перекрываются и дают один пик поглощения в области 277 нм, так же наблюдается пик поглощения в области 228 нм. Далее синтезировали пироглизовую кислоту и фуриловый спирт из

фурфурола окислительно-восстановительной реакцией с дальнейшей очисткой разными физико-химическими методами.

В круглодонную колбу помещали 40,0 мл фурфурола, охлажденного до 2°C, затем при тщательном перемешивании из делительной воронки приливали 30,0 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия, охлажденного до 2°C, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°C. После того, как весь щелочной компонент попал в реакционную смесь, смесь выдерживали при комнатной температуре, при перемешивании в течение 1 ч.

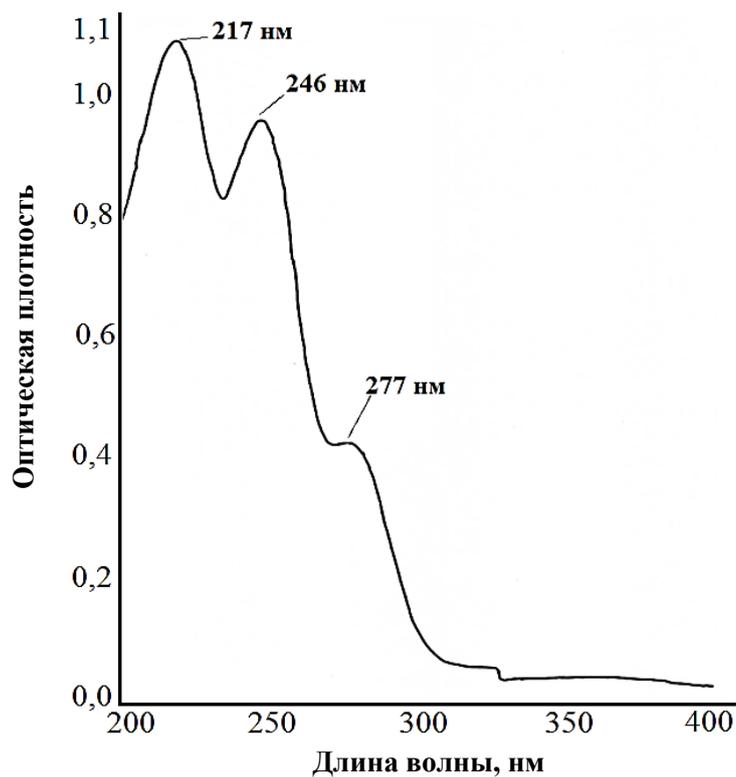
Готовую смесь после реакции охлаждали до температуры минус 15°C, затем центрифугировали со скоростью 8000 об/мин в течение 5 мин. После центрифугирования смесь разделилась на жидкую фазу и твердую фазу. Жидкую фазу декантировали в темную стеклянную емкость, а твердую фазу оставляли.

Предположительно, жидкая фаза состояла из фурилового спирта, а твердая фаза состояла из натриевой соли пирогликолевой кислоты. Для подтверждения и идентификации регистрировали УФ-спектры этих фаз.

На УФ-спектрах жидкой фазы и твердой фазы (рисунок 3.13) обнаруживались основные пики поглощения при трех длинах волн характерные для фурилового спирта (пик поглощения при 217 нм), натриевой соли пирогликолевой кислоты (пик поглощения при 246 нм) и фурфурола (пик поглощения при 277 нм). Основное отличие только в концентрациях образованных веществ. В жидкой фазе (рисунок 3.13 а) превалировал фуриловый спирт, а в твердой фазе (рисунок 3.13 б) превалировала натриевая соль пирогликолевой кислоты, так же стоит отметить, что в обеих фазах содержатся следы не прореагировавшего фурфурола. Следующий этап, это очистка полученных веществ от примесей.

Очистка пирогликолевой кислоты. К твердой фазе приливали 50 мл горячей очищенной воды и растворяли соль, затем количественно переносили в химический стакан и прибавляли 3 г активированного угля. Полученную смесь кипятили в течение 20 мин для очистки от примесей фурилового спирта и фурфурола.

а)



б)

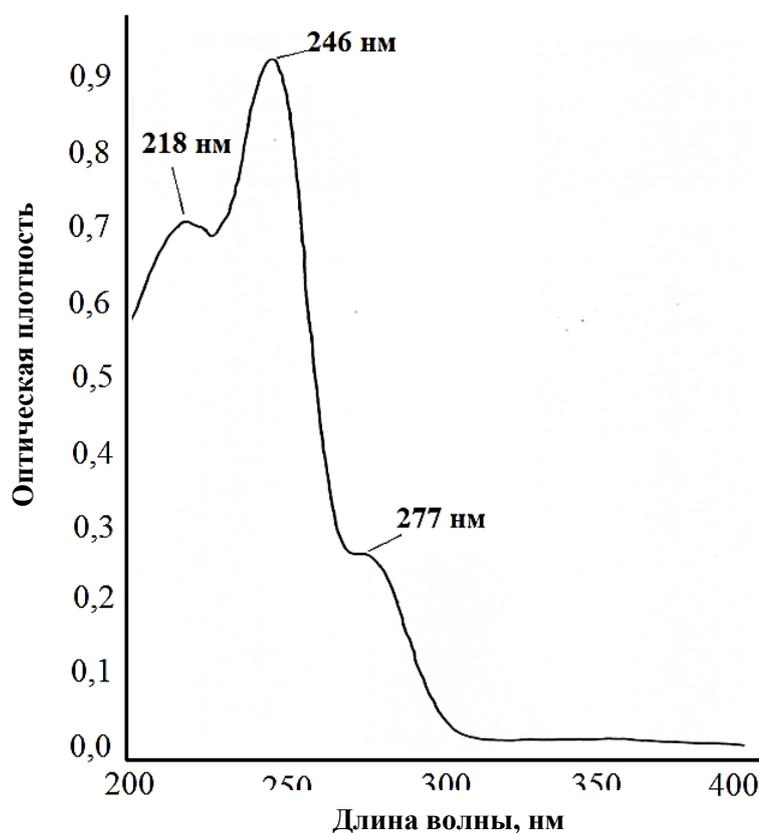


Рисунок 3.13 – УФ-спектры после реакции:

а) жидкой фазы; б) твердой фазы;

После кипячения, горячую смесь центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения 8000 об/мин. Раствор декантировали в коническую колбу,

после чего при перемешивании приливали 10 мл 2М раствора соляной кислоты. Затем к раствору прибавляли 30 мл этилового эфира и встряхивали в течение 10 мин, после чего раствор переливали в делительную воронку и ждали полного разделения фаз.

Верхний эфирный слой содержал пироглизовую кислоту, растворенную в этиловом эфире, а нижний слой содержал разные, не нужные примеси. Нижний слой удаляли и к эфирному слою приливали 50 мл очищенной воды и встряхивали, после чего ждали повторного разделения фаз. Нижний слой удаляли, а в эфирный слой вносили 10 г сульфата натрия (осушителя), встряхивали и ждали полного осаждения осушителя.

Эфирный слой декантировали и «упаривали» при комнатной температуре до полного испарения эфира. Полученные кристаллы пироглизовой кислоты растворяли в 5 мл горячей очищенной воде, фильтровали и помещали в кристаллизатор. Примерно через сутки образовались игольчатые кристаллы с желтоватым оттенком (рисунок 3.14), которые отделяли и сушили в вакуумном шкафу при температуре 40°C.

Для оценки степени очистки пироглизовой кислоты определяли ее температуру плавления, которая составила 132°C, что соответствует справочным данным для данного органического вещества.

а)



б)



Рисунок 3.14 – Кристаллы пироглизовой кислоты:
а) до процесса очистки; б) после процесса очистки

На УФ спектре водного раствора полученной пирослизевой кислоты (рисунок 3.15) обнаруживается пик поглощения при 246 нм, характерный для этой карбоновой кислоты.

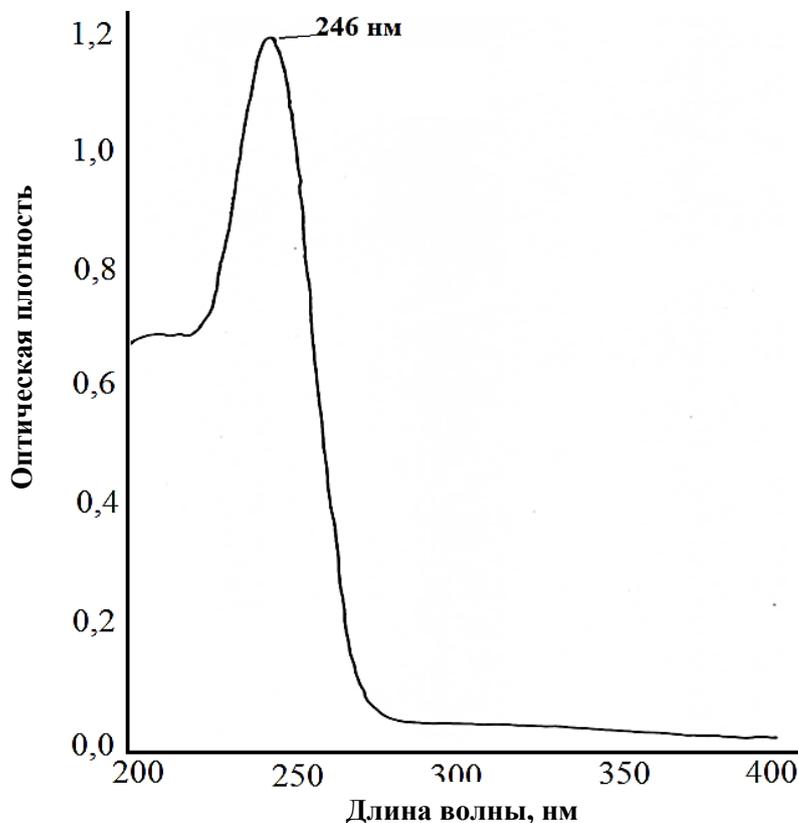


Рисунок 3.15 – УФ-спектр полученной пирослизевой кислоты

Очистка фурилового спирта. Для наилучшей очистки фурилового спирта, раствор охлаждали до температуры минус 15°C и центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения 8000 об/мин, затем фильтровали.

К фильтрату приливали 100 мл этилового эфира и тщательно встряхивали в течение 20 мин, после чего эмульсию помещали в делительную воронку и ожидали полного разделения фаз.

Водный слой удаляли, а в эфирный слой вносили 10 г сульфата натрия (осушителя), встряхивали и ожидали полного осаждения осушителя. В дальнейшем отбирали эфирный слой. В эфир перешёл фуриловый спирт, а натриевая соль пирослизевой кислоты нет, так как она не растворима в эфире. Далее эфир отгоняли, пока температура жидкости не достигла 90°C.

Получившийся фуриловый спирт имел светло-коричневый цвет и своеобразный запах, не похожий на запах фурфурола.

На УФ спектре водного раствора фурилового спирта (рисунок 3.16) обнаруживается пик поглощения при 216 нм, характерный для фурилового спирта, так же наблюдается пик в области 277 нм характерный для фурфурола и пик поглощения в области 360 нм характерный продуктам окисления фурфурола.

Таким образом, можно утверждать, что фурфурол является примесью в фуриловом спирте, так как полученное вещество не подвергалось фракционной перегонке.

В ходе исследования определили подлинность продуктов реакции диспропорционирования фурфурола, а также определили подлинность исходных мономеров. Получили чистые продукты разложения фурфурола для дальнейшей работы. Характерные пики поглощения мономеров, определенные методом УФ-спектроскопией представлены в таблице 3.2.

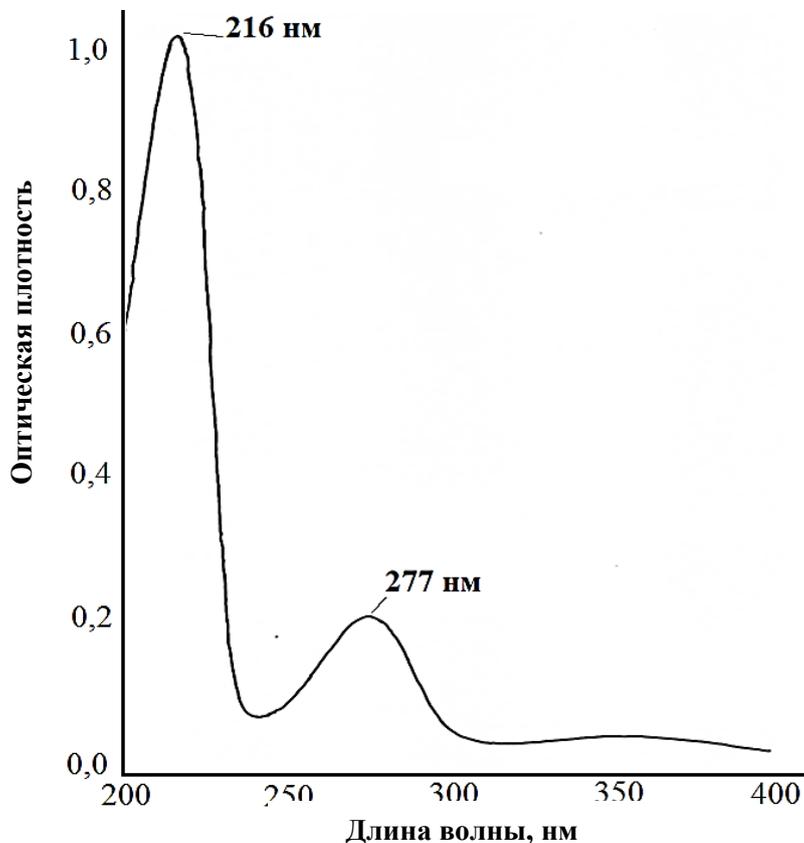


Рисунок 3.16 – УФ-спектр фурилового спирта с примесью фурфурола

Таблица 3.2. –Характерные пики поглощения мономеров

Наименование вещества	Длина волны, при которой образуется характерный пик поглощения, нм
Фурфурол	277
Пироглициевая кислота и ее соль	245
Фуриловый спирт	216
Флороглюцин	203

В ходе проделанной ранее работы установили, что фурфурол реагирует с щелочным компонентом с образованием двух продуктов: натриевой соли пироглициевой кислоты и фурилового спирта, которые могут менять молярное соотношение и стехиометрическое равновесие в химической реакции при синтезе индивидуальной добавки, что может приводить к получению добавок с разной пластифицирующей способностью и разной функциональной стабильностью [163]–[165], [166], [168]. Для предотвращения этого эффекта необходимо найти оптимальный способ внесения фурфурола в реакционную смесь, чтобы данный мономер не успевал прореагировать с щелочным компонентом, а реагировал сразу с флороглюцином в стехиометрическом равновесии.

3.5 Способ введения фурфурола в реакционную смесь при синтезе индивидуальной добавки

Для определения оптимального способа внесения мономера в процессе синтеза проводили два параллельных синтеза индивидуальной добавки одинакового качественного и количественного состава в одинаковых температурно-временных условиях, но с разным способом введения фурфурола.

В круглодонную колбу помещали 2,44 г флороглюцина и следом вносили 1,22 г щелочного компонента, затем приливали 30 мл очищенной воды и тщательно перемешивали. Колбу со смесью веществ разогревали в термостате до температуры 70°C. После того как температура в колбе достигла 70°C, в реакционную смесь

сразу и в полном объёме вводили 2,0 г фурфурола, после чего продолжали перемешивание смеси при заданной температуре в течение 90 мин.

Аналогичную процедуру проводили для другой пробы, но фурфурол вводили в реакционную смесь по каплям, со скоростью примерно 1 капля в минуту.

После истечения времени выдержки, пробы с продуктами конденсации охлаждали до комнатной температуры и из них готовили анализируемые растворы с концентрацией около 0,2 мг/мл по действующему веществу. Далее регистрировали УФ-спектры приготовленных растворов в области от 200 нм до 500 нм, в качестве фона использовали очищенную воду.

На УФ-спектре первого образца (рисунок 3.17) где введение фурфурола было моментальным, обнаруживается пик поглощения в области 216 нм характерный для фурилового спирта и пик в области 280 нм характерный для фурфурола.

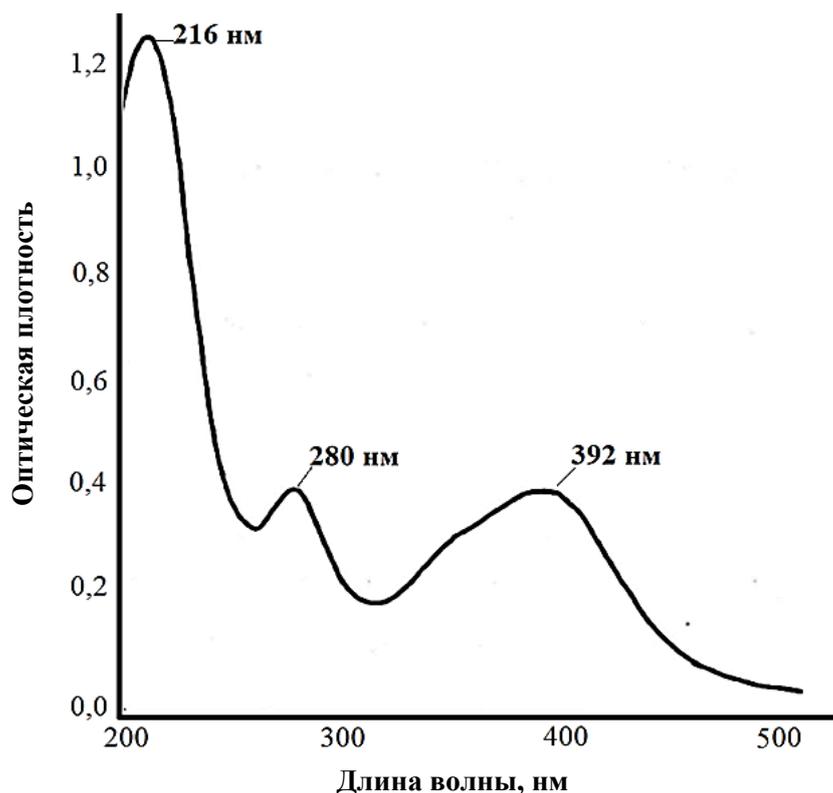


Рисунок 3.17 – УФ-спектр индивидуальной добавки с моментальным введением фурфурола на стадии синтеза

Интерпретируя результаты, можно сделать вывод, что фурфурол частично прореагировал с щелочным компонентом с образованием побочных продуктов и

исходя из этого только часть фурфурола прореагировала с флороглюцином, тем самым нарушилось молярное соотношение и химическое равновесие в химической реакции.

На УФ-спектре второго образца (рисунок 3.18), где введение фурфурола было капельным способом со скоростью 1 капля в минуту, обнаруживаются пики поглощения в области 208 нм и 286 нм, не характерные для фурилового спирта и фурфурола. Интерпретируя результаты, можно утверждать, что фурфурол прореагировал с флороглюцином в правильном молярном соотношении.

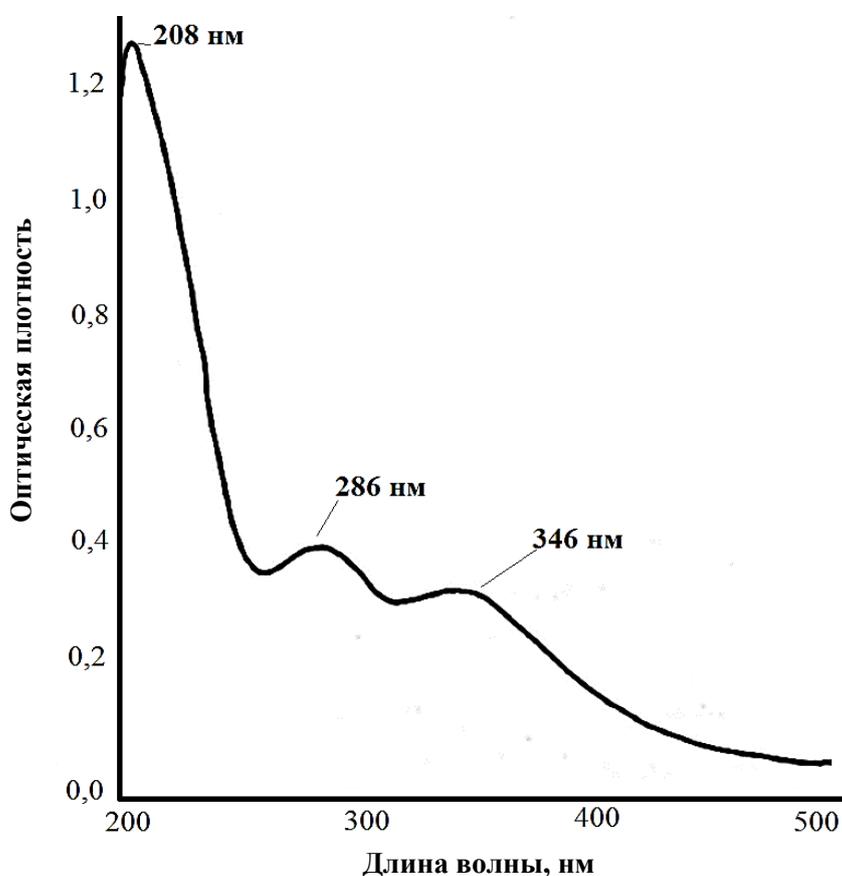


Рисунок 3.18 — УФ-спектр индивидуальной добавки с плавным введением фурфурола на стадии синтеза

Для определения пластифицирующей способности полученных олигомеров от разного способа внесения фурфурола, а также мономеров и синтезированных ранее побочных продуктов реакции использовали метод НИИЖБ [156] с помощью миниконуса.

Приготавливали цементные смеси с водоцементным отношением равным 0,35 и одинаковой концентрацией (0,3% по сухому веществу от массы цемента) полученных олигомеров от разного способа внесения фурфурола, а также мономеров и синтезированных ранее побочных продуктов реакции. Наполняли этими смесями миниконус, после чего поднимали конус и измеряли величину расплыва смесей с точностью до 0,5 см с помощью линейки. Контрольная смесь без внесенных добавок имела расплыв 4,5 см. Полученные данные представлены в таблице 3.3 [169], [170].

Таблица 3.3. – Зависимость расплыва цементной смеси от добавок, полученных при разном способе внесения фурфурола, а также мономеров и побочных продуктов реакции.

Используемый мономер-олигомер	Концентрация добавки, %	Расплыв смеси, см
Флороглюцин	0,3	4,5
Фурфурол		4,6
Na соль пироглизиновой кислоты		4,5
Фуриловый спирт		7,2
Флороглюцинофурфурольный олигомер полученный при мгновенном способе внесения фурфурола		16
Флороглюцинофурфурольный олигомер полученный при капельном способе внесения фурфурола		19

В ходе исследования, установлено, что от скорости введения фурфурола в реакционную смесь зависит стехиометрическое протекание реакции конденсации между мономером – флороглюцином и мономером – фурфуролом.

Установлено, что при мгновенном введении фурфурола, часть фурфурола расходуется на образование побочных продуктов, а оставшаяся часть реагирует

непосредственно с флороглюцином, но при нарушенной молярной концентрации, что ведет к образованию олигомеров другого строения, с более низкой пластифицирующей способностью [169], [170].

Так же установлено, что при капельном способе внесения фурфурола в реакционную смесь, происходит полная реакция конденсации между мономерами, что сказывается на улучшении пластифицирующих свойств получаемого олигомера.

Установлено, что мономеры, используемые в работе, кроме фурилового спирта не имеют пластифицирующих свойств. Очищенный фуриловый спирт обладает слабыми пластифицирующими свойствами.

По ГОСТ 24211-2008 индивидуальная добавка на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера относится к пластифицирующей добавке I группы [13].

3.6 Функциональная стабильность индивидуальной добавки во времени

Важным критерием использования индивидуальной добавки является высокая пластическая способность, которая должна не меняться в процессе хранения добавки (функциональная стабильность). Как установлено ранее, от способа введения фурфурола в реакционную смесь зависит качество и состав получаемой добавки и, как следствие, разная пластифицирующая способность и срок годности. Для подтверждения данной теории, была проведена работа по исследованию пластифицирующей активности синтезированных индивидуальных добавок с разным способом внесения фурфурола.

Пластифицирующую способность и в дальнейшем функциональную стабильность добавок определяли по расплыву цементной смеси в соответствии с методикой НИИЖБ с помощью миниконуса (внешний диаметр конуса у основания равен 4,5 см) [156]. Готовили цементные смеси с В/Ц равным 0,35 и с концентрацией вводимой испытуемой добавки 0,3% по сухому веществу от массы цемента. Заполняли смеси в миниконус и после поднятия конуса измеряли

величину расплыва цементной смеси с точностью до 5 мм с помощью линейки. Данный анализ проводили для свежеприготовленных добавок с разным способом введения фурфурола, а также для этих же добавок, которые хранились в течение 1, 3 и 7 суток при комнатных условия соответственно. Полученные данные представлены на рисунке 3.19.

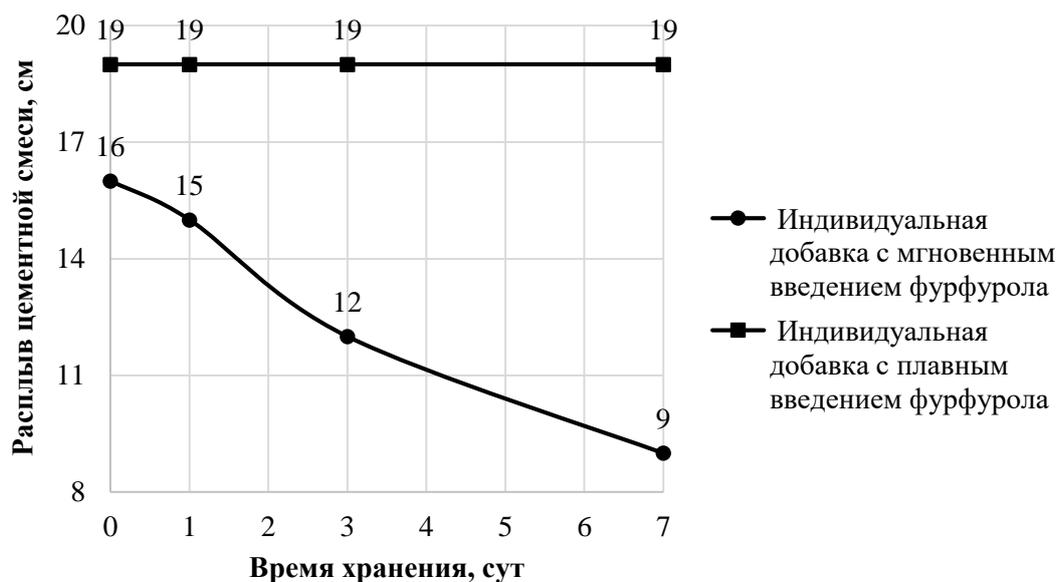


Рисунок 3.19 – Зависимость пластифицирующей способности индивидуальных добавок с концентрацией 0,3% по сухому веществу от разного способа введения фурфурола в процессе синтеза

Как и ожидалось, пластифицирующая способность зависит от способа введения фурфурола на стадии синтеза. При капельном способе введения расплыв цементной смеси составил 19 см, а при мгновенном способе введения, напротив, расплыв цементной смеси снизился до 16 см. Следует отметить, что при измерении расплыва цементных смесей с теми добавками, которые хранились разное количество суток, результаты получились неожиданными, так как предполагалось, что пластифицирующая способность добавок снижаться так быстро не будет, но на основании выше перечисленных данных, видно, что добавка, которая была синтезирована при мгновенном введении фурфурола значительно снизила свою пластифицирующую способность уже через 3 суток, а через 7 суток и вовсе стала

слабоактивной. А добавка, которая была синтезирована с капельным способом введения фурфурола, напротив не изменила свою пластифицирующую способность даже через 1 месяц.

Вероятно, что образованные побочные продукты диспропорционирования фурфурола, могут служить активаторами сшивания флороглюцинфурфурольных олигомеров в растворе, из-за чего и происходит снижение пластифицирующей активности добавок и как следствие снижение их срока годности. Необходимо определить, какой побочный продукт деградации фурфурола: фуриловый спирт или пироглишевая кислота являются такими активаторами. Для этого синтезировали индивидуальную добавку с капельным способом введения фурфурола на стадии синтеза, а после, в данную добавку намеренно вносили примеси. В первом случае вносили фуриловый спирт, во втором случае вносили пироглишевую кислоту. Концентрация примесей была идентичной и составляла 1,0% от массы водного раствора индивидуальной добавки. Затем определяли пластифицирующую активность свежеприготовленных испытуемых добавок и добавок, которые хранились в течение 1, 2, 4 и 6 месяцев при комнатных условиях соответственно (цементные смеси готовили при водоцементном отношении равным 0,35 и с концентрацией вводимой испытуемой добавки 0,3% по сухому веществу от массы цемента). Полученные данные представлены на рисунке 3.20.

Исходя из полученных данных, видно, что примесь пироглишевой кислоты с концентрацией 1,0% в значительной мере снижает пластифицирующую способность индивидуальной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера, соответственно функциональная стабильность добавки тоже значительно уменьшается.

Натриевая соль пироглишевой кислоты в следствии диспропорционирования фурфурола, увеличивает скорость сшивания полученных олигомеров в растворе, что сильно сказывается на длительности хранения и эффективности добавки [169], [170].

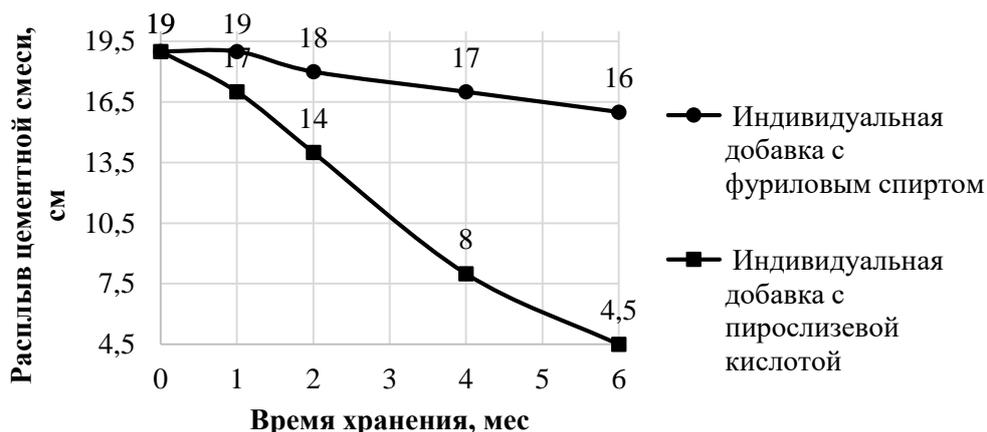


Рисунок 3.20 – Зависимость пластифицирующей способности индивидуальных добавок с концентрацией 0,3% по сухому веществу от введенных примесей

Снижение активности индивидуальной добавки, в которую была добавлена примесь фурилового спирта связана, скорее всего, с наличием примесей пироглизовой кислоты, которая всегда образуется в малых количества при синтезе.

Примесь фурилового спирта не влияет на активность добавки, так как этот спирт обладает слабыми пластифицирующими свойствами, это было определено в работе [169], [170].

3.7 Выводы

1. Методом УФ-спектроскопии определено, что мономер – флороглюцин не реагирует с щелочным компонентом и не деградирует даже при температуре 70°C. Мономер – фурфурол, напротив, реагирует с щелочным компонентом даже при комнатной температуре с образованием двух побочных продуктов реакции. С ростом температуры количество образующихся побочных продуктов увеличивается.

2. Методом УФ-спектроскопии идентифицированы продукты разложения фурфурола. Показано, что из двух молекул фурфурола образуется одна молекула фурилового спирта и одна молекула пироглизовой кислоты, которая реагирует с щелочным компонентом с образованием натриевой соли, что приводит к изменению молярного соотношения при синтезе индивидуальной добавки.

3. Установлено, что от скорости введения фурфурола в реакционную смесь изменяется химическое равновесие при синтезе индивидуальной добавки. При мгновенном способе введения фурфурола часть фурфурола расходуется на образование побочных продуктов, а оставшаяся часть реагирует непосредственно с флороглюцином, но при нарушенной молярной концентрации, что приводит к образованию олигомеров разного строения, с более низкой пластифицирующей способностью.

4. Определён оптимальный способ введения фурфурола в реакционную смесь, при котором значительно снижается количество образующихся побочных продуктов. Оптимальным способом добавления фурфурола в реакционную смесь на стадии синтеза является метод капельного введения. Основными побочными продуктами разложения фурфурола являются натриевая соль пироглишевой кислоты и фуриловый спирт.

5. Установлено, что пироглишевая кислота и ее соль являются активаторами сшивания олигомеров в индивидуальной добавке, что приводит к снижению пластифицирующей способности и функциональной стабильности индивидуальной добавки. Показано, что примесь натриевой соли пироглишевой кислоты в количестве 1,0 % от массы добавки в значительной мере снижает пластифицирующую способность и функциональную стабильность индивидуальной добавки.

6. Установлено, что мономеры, используемые в работе, кроме фурилового спирта не имеют пластифицирующих свойств. Очищенный фуриловый спирт обладает слабыми пластифицирующими свойствами. По ГОСТ 24211-2008 индивидуальная добавка на основе флороглюцинфурфурольного олигомера относится к пластифицирующей добавке I группы.

4 РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

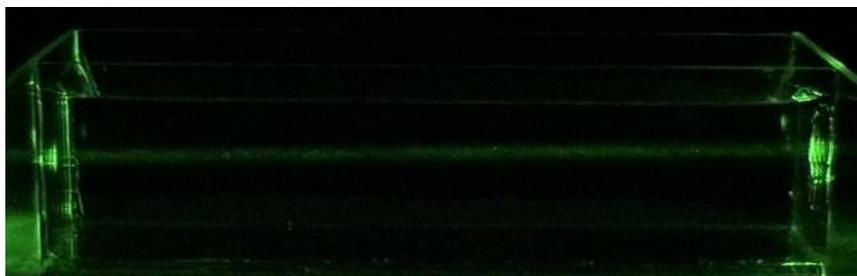
4.1 Получение частиц диоксида кремния методом щелочного и кислотного гидролиза

В работе, для получения частиц диоксида кремния использовали золь – гель метод с применением натриевого жидкого стекла, так как это экономически более целесообразно, ввиду низкой стоимости и доступности материалов.

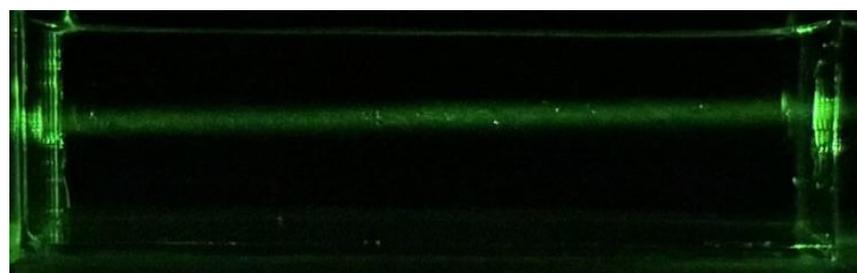
Исходным сырьем для синтеза частиц диоксида кремния являлось стекло натриево жидкое с силикатным модулем 2,6. Первым этапом в получение частиц диоксида кремния было приготовление водных растворов жидкого стекла с разной концентрацией: 1%, 4%, 7% и 10% соответственно. При приготовлении растворов жидкого стекла, было замечено, что растворы имели разную степень опалесценции.

Оценку опалесценции определяли визуальным способом (эффект Тиндаля) по светорассеиванию пучка когерентного источника излучения (лазера с длиной волны около 530 нм) проходящего через растворы с разной концентрацией жидкого стекла. На рисунке 4.1 представлены фотографии водных растворов жидкого стекла разной концентрации и с разной степенью опалесценции.

а)



б)



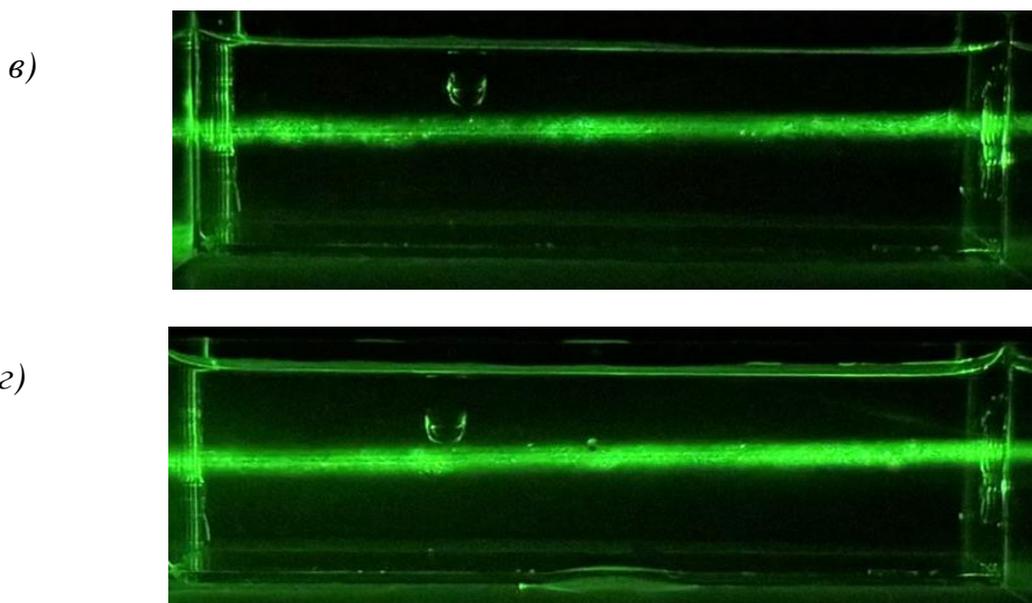


Рисунок 4.1 – Фотографии растворов жидкого стекла с разной степенью опалесценции:
а) 1% раствор жидкого стекла; б) 4% раствор жидкого стекла;
в) 7% раствор жидкого стекла; г) 10% раствор жидкого стекла

На фотографиях видно, что с увеличением концентрации растворов жидкого стекла происходит увеличение интенсивности свечения лазерного луча, соответственно это говорит о увеличении степени опалесценции растворов [171].

Степень опалесценции в растворах зависит от нескольких факторов [172]:

1) размер частиц: чем меньше частицы, тем сильнее проявляется опалесценция. Это связано с тем, что маленькие частицы эффективнее рассеивают свет.

2) концентрация частиц: увеличение концентрации частиц приводит к более интенсивному рассеянию света и, следовательно, к усилению опалесценции.

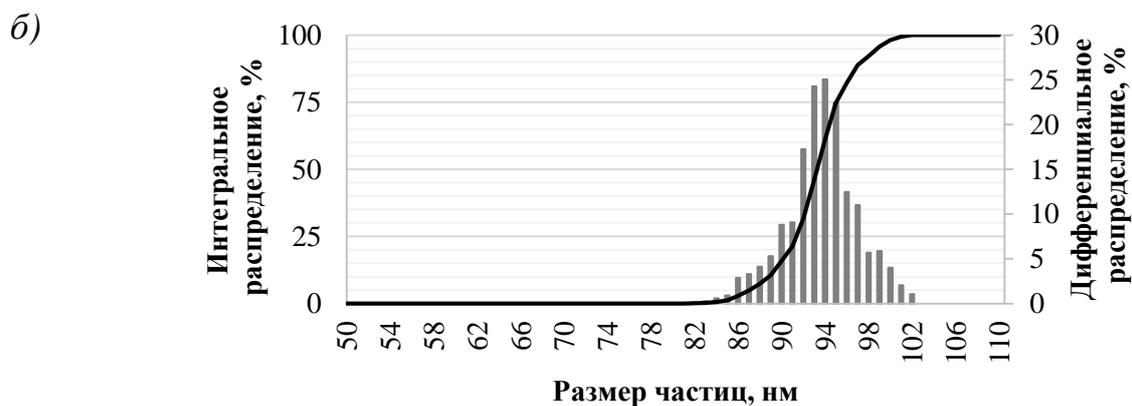
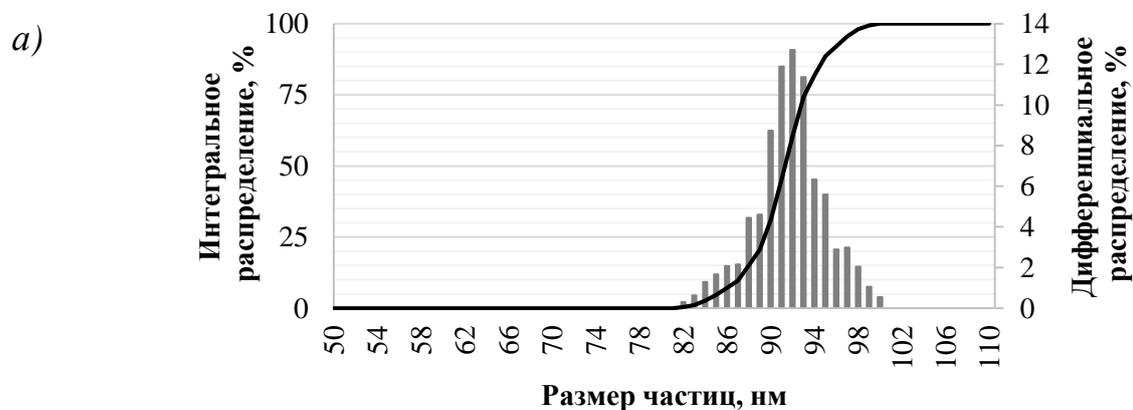
3) длина волны света: опалесценция наиболее заметна для света с длиной волны, близкой к размеру частиц. Например, для синих лучей света, длина волны которых меньше, чем у красных, опалесценция будет более выражена.

4) свойства среды: характеристики среды, такие как её прозрачность и вязкость, также влияют на степень опалесценции. Более прозрачные среды позволяют свету легче проходить через них, что снижает интенсивность опалесценции.

Эти факторы взаимосвязаны и влияют друг на друга, определяя, насколько сильно будет проявляться опалесценция в конкретной системе.

Так как оценку опалесценции проводили в одинаковых условиях: с одной длиной волны источника света и соответственно средой раствора, то изменение опалесценции скорее всего связано с изменением концентрации образованных частиц в растворах и размером этих частиц.

Для подтверждения предположения, были определены размеры частиц в свежеприготовленных растворах жидкого стекла методом лазерной дифракции света на приборе Malvern Mastersizer 3000. В качестве дисперсионной среды использовали очищенную воду, а измерение размера частиц проводили при скорости циркулирования системы 2000 об/мин с использованием красного лазера (длина волны 632,8 нм) и синего источника света (длина волны 470 нм). Статистическая обработка выполнялась программным обеспечением прибора с использованием теории МИ. Результаты представлены на рисунке 4.2.



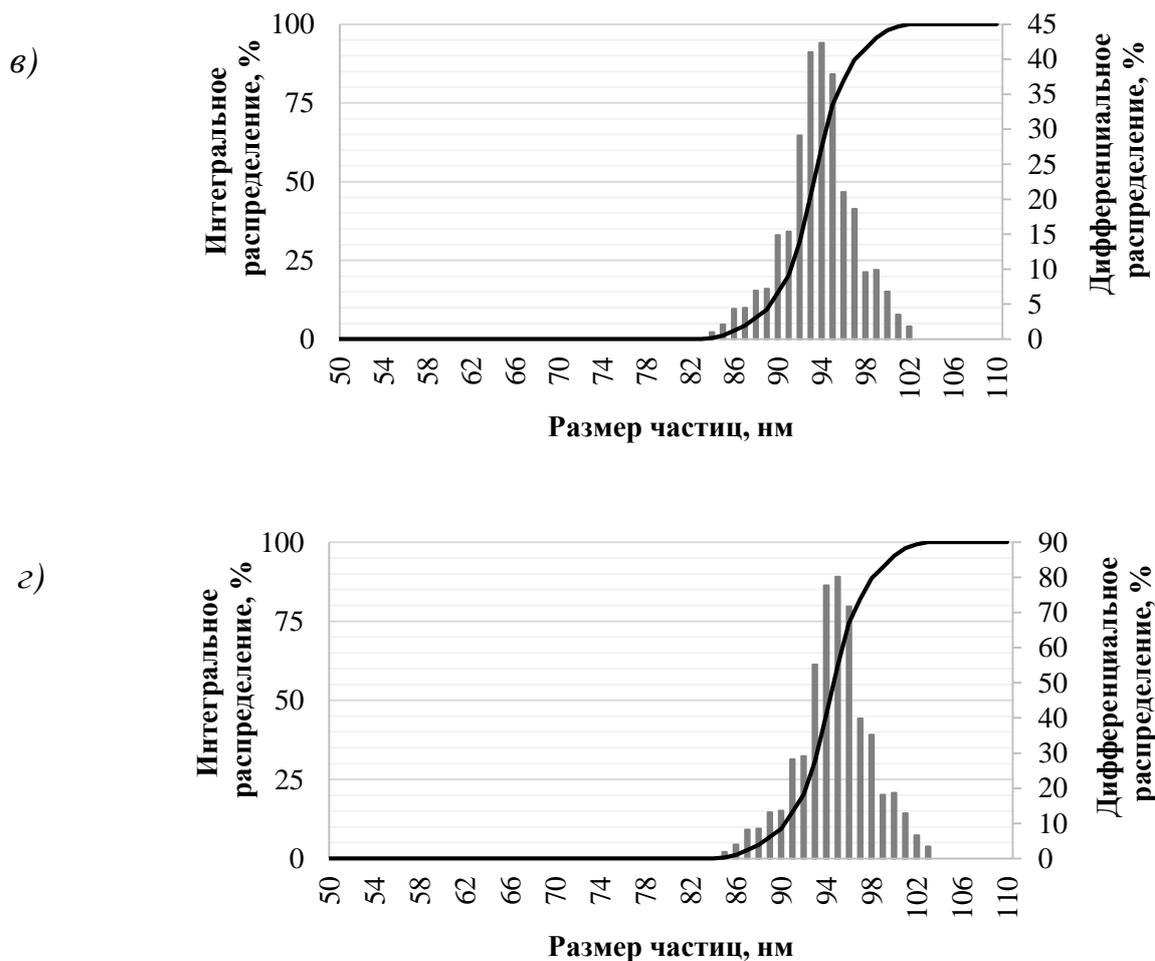


Рисунок 4.2 — Кривые объёмного распределения частиц диоксида кремния:

- а) 1% раствор жидкого стекла; б) 4% раствор жидкого стекла;
 в) 7% раствор жидкого стекла; г) 10% раствор жидкого стекла

Далее проводили изучение кинетики формирования агломератов частиц диоксида кремния в растворах с разной концентрацией жидкого стекла, которые хранились в течение 3, 12 и 24 ч при комнатных условиях. Полученные данные представлены на рисунке 4.3.

Исходя из графика, видно, что с течением времени происходит коагуляция частиц диоксида кремния с образованием крупных агломератов. С увеличением концентрации жидкого стекла, так же увеличивалась скорость коагуляции. Таким образом, можно сказать, что система не обладала агрегативной устойчивостью [171].

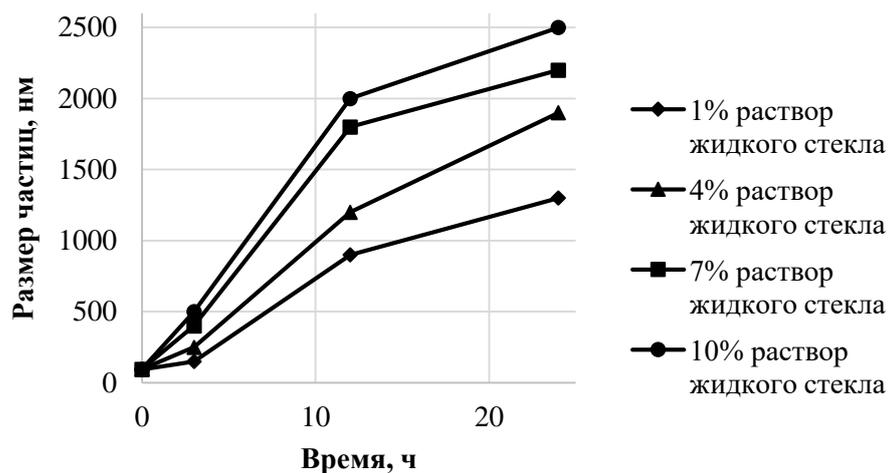


Рисунок 4.3 – Кинетика формирования агломератов частиц диоксида кремния

Далее растворы нагревали на водяной бане при температуре 90°C в течение 2 ч. После истечения времени растворы охлаждали и отстаивали при комнатной температуре в течение 1 суток. По прошествии времени, было обнаружено, что все растворы были прозрачные (без опалесценции), но наблюдался белый осадок. Таким образом, можно подтвердить, что температура нарушала термодинамическую устойчивость системы, и за счет этого происходило образование агломератов со значительной массой, что приводило к потере седиментационной устойчивости, и как следствие происходило разделение системы на две фазы: дисперсионную среду и осадок.

Таким образом, показано, что методом щелочного гидролиза возможно получать частицы диоксида кремния размером более 90 нм. С увеличением концентрации жидкого стекла с 1% до 10% значительно увеличивается количество частиц диоксида кремния, что в свою очередь приводит к более быстрой коагуляции, с образованием крупных агрегатов. Увеличение температуры до 90°C вызывает быстрый рост агломератов, в результате чего они выпадают в осадок.

Согласно работам авторов [103], [173], [174], в лабораторных условиях можно получать частицы диоксида кремния размерами от 2 нм. Для синтеза наноразмерных частиц диоксида кремния авторы [173], [174] применяют

титрование 0,1М раствора силиката натрия 0,1М раствором хлористоводородной кислоты, с дальнейшим созреванием синтезированных частиц.

В качестве среды для роста частиц готовили модифицированный раствор жидкого стекла: в коническую колбу вместимостью 500 мл количественно помещали 11,8 г натриевого жидкого стекла с массовой долей $n\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$ равной 42,5% и приливали 493 мл очищенной воды, после чего перемешивали. Раствор нагревали на водяной бане при температуре 90°C в течение 2 ч. После истечения времени, раствор охлаждали и отстаивали при комнатной температуре в течение 1 суток. По истечению времени, раствор декантировали, фильтровали под разряженным воздухом через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и использовали в дальнейшем.

В качестве раствора нейтрализатора использовали раствор соляной кислоты. Так как соляная кислота является прекурсором, то раствор готовили из фиксаналов.

В целях исследования роста частиц, был принят следующий план эксперимента, представленный в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – План эксперимента по росту частиц диоксида кремния

Параметр	Название образца		
	Испытуемый образец № 1	Испытуемый образец № 2	Испытуемый образец № 3
Скорость перемешивания, об/мин	500		
Скорость добавления соляной кислоты, мл/мин	5		
Объем модифицированного раствора жидкого стекла, мл	100		
Температура синтеза, °С	25		
Объем соляной кислоты, мл	100	50	25
Концентрация соляной кислоты, моль/л	0,1	0,1	0,2
Период измерения размеров частиц	Свежеприготовленные, через 1 сут, 2 сут, 3 сут, 4 сут, 5 сут, 6 сут, 7 сут		

Для получения частиц диоксида кремния собирали установку, которая представлена на рисунке 4.4. Раствор соляной кислоты подавали с заданной скоростью при помощи перистальтического насоса. Концентрация жидкого стекла равнялась 0,1 моль/л. Синтез осуществляли при комнатной температуре. После синтеза полученные растворы хранили до 7 суток.

Ввиду того, что синтезируемые частицы наноразмерные, определение размера частиц проводили методом динамического рассеивания света на лазерном дифрактометре Microtrac S3500.

По окончании синтеза сразу проводили измерение размеров частиц. Согласно данным прибора, во всех образцах сразу после синтеза, частиц обнаружено не было. Далее проводили измерение частиц согласно плану эксперимента по росту частиц диоксида кремния. Результаты представлены на рисунке 4.5.

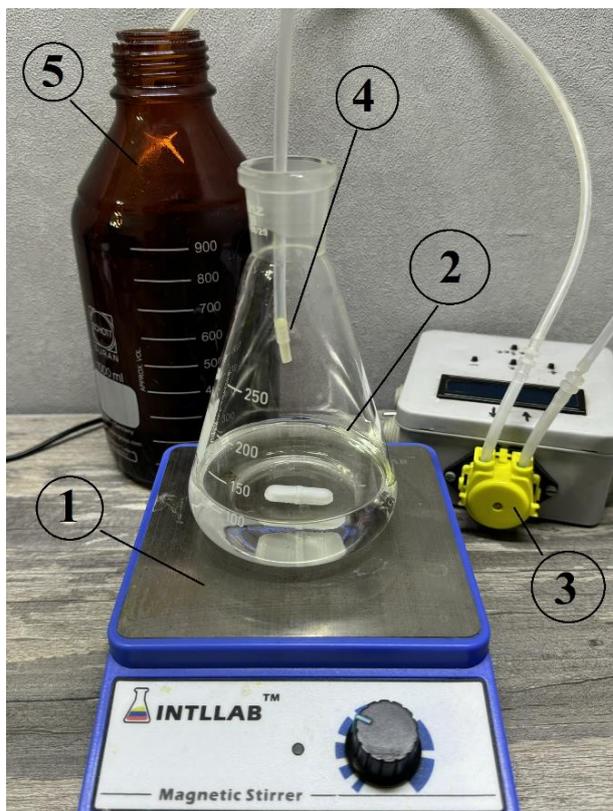
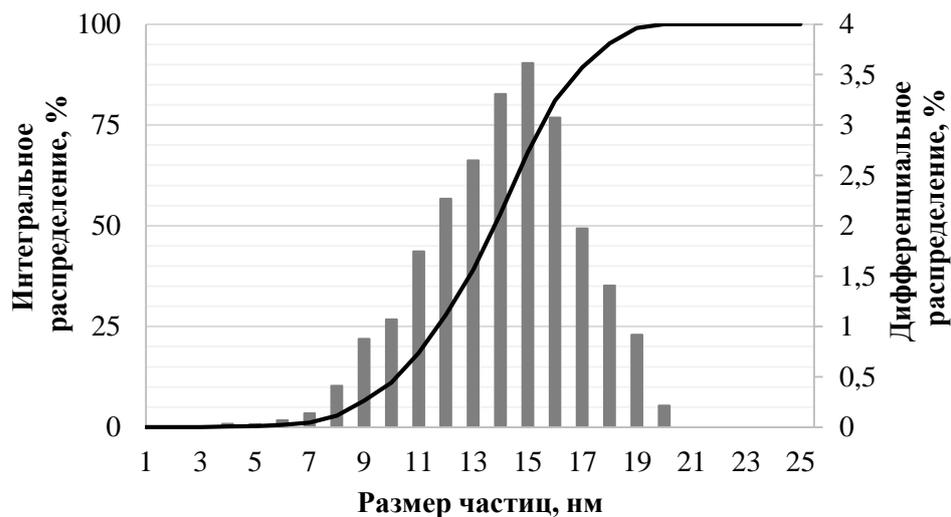


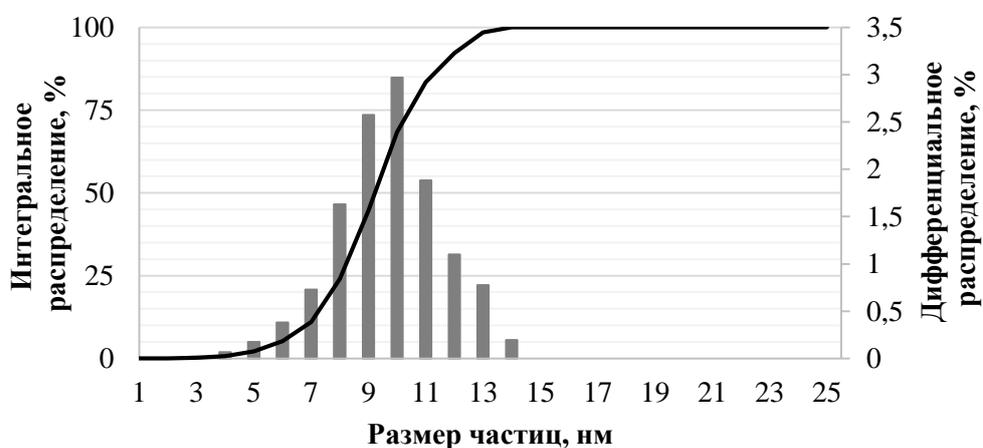
Рисунок 4.4 – Установка для синтеза частиц диоксида кремния:

- 1) магнитная мешалка; 2) коническая колба с раствором жидкого стекла;
- 3) перистальтический насос; 4) трубка подачи соляной кислоты; 5) бутылка с соляной кислотой

а)



б)



в)

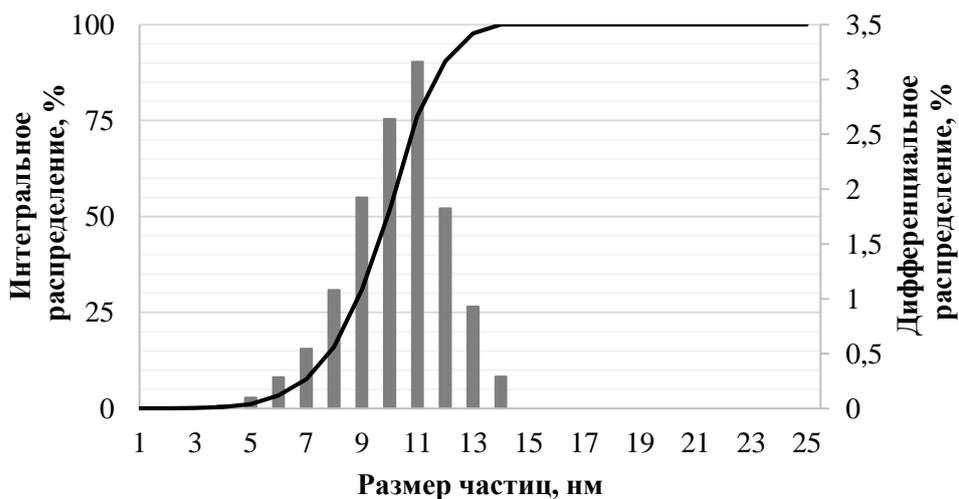


Рисунок 4.5 – Кривые объёмного распределения частиц диоксида кремния через 1 сутки: а) испытываемый образец № 1; б) испытываемый образец № 2; в) испытываемый образец № 3

Исходя из результатов, видно, что через 1 сутки начался рост золь частиц диоксида кремния. В испытуемом образце № 1, где объёмы растворов были смешаны в эквимолярном соотношении (1:1 об/об) средний размер частиц составил 14 нм, в испытуемом образце № 2, где объёмы растворов были смешаны в соотношении 2:1 об/об (жидкое стекло : кислота) средний размер частиц составил 9 нм, а в испытуемом образце № 3, где концентрация кислоты была в 2 раза больше средний размер частиц составил 10 нм. Средний размер частиц определили, как медиану интегрального распределения, а именно D_{x50} .

Далее проводили измерение размера частиц в испытуемых образцах в разные периоды созревания частиц на протяжении 7 суток. Полученные данные представлены на рисунке 4.6.

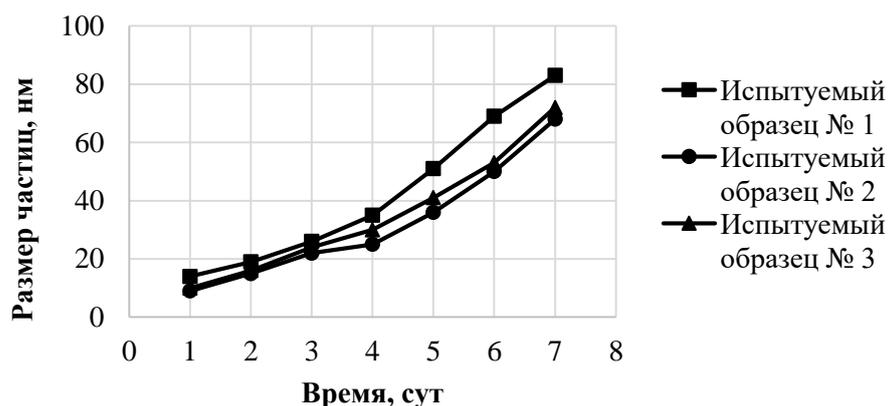


Рисунок 4.6 – График зависимости размера золь частиц диоксида кремния от периода созревания

Исходя из графика, видно, что с увеличением периода созревания, частицы увеличиваются в размерах. В испытуемом образце № 1 средний размер частиц через 1 сутки составлял 14 нм, а через 7 суток составил 83 нм. В испытуемом образце № 2 средний размер частиц через 1 сутки составлял 9 нм, а через 7 суток составил 68 нм. В испытуемом образце № 3 средний размер частиц через 1 сутки составлял 10 нм, а через 7 суток составил 72 нм. Во всех испытуемых образцах после 7 суток созревания наблюдалась легкая опалесценция [171].

Стоит отметить, что на протяжении всего срока созревания частиц, распределение частиц имело мономодальный характер, что говорит о плавности роста частиц.

С помощью программного обеспечения прибора Malvern Mastersizer 3000 статистически определено, что основная часть частиц имеет сферическую форму, что согласуется с литературными данными [175], [176]. Именно поэтому следует проводить расчет размера частиц по теории МИ.

Результаты исследований по определению размеров частиц, проведённые методами лазерной дифракции света и динамического светорассеяния, коррелируют между собой.

Таким образом, показано, что методом кислотного гидролиза можно получать частицы диоксида кремния размером менее 10 нм. В период созревания частиц с 1 сутки до 7 суток происходит увеличение размеров частиц примерно в 7 раз. Оптимальным соотношением для синтеза частиц следует считать соотношение растворов реактивов 2:1 об/об (жидкого стекла к соляной кислоте).

4.2 Влияние индивидуальной добавки на частицы диоксида кремния

На предыдущем этапе установлено, что при щелочном гидролизе образуются агрегаты, которые со временем агломерируют и выпадают в осадок. Необходимо провести исследование влияния индивидуальной добавки на частицы (агрегаты и агломераты) с целью улучшения агрегативной устойчивости системы с частицами диоксида кремния.

Для проведения данного исследования готовили 1% водный раствор жидкого стекла и измеряли распределение размера частиц методом лазерной дифракции света. После этого в раствор вносили аликвоту индивидуальной добавки, чтобы концентрация составляла 0,2% и медленно перемешивали раствор, чтобы исключить механическое воздействие на агломераты. После чего проводили измерение распределения частиц. Результаты представлены на рисунке 4.7.

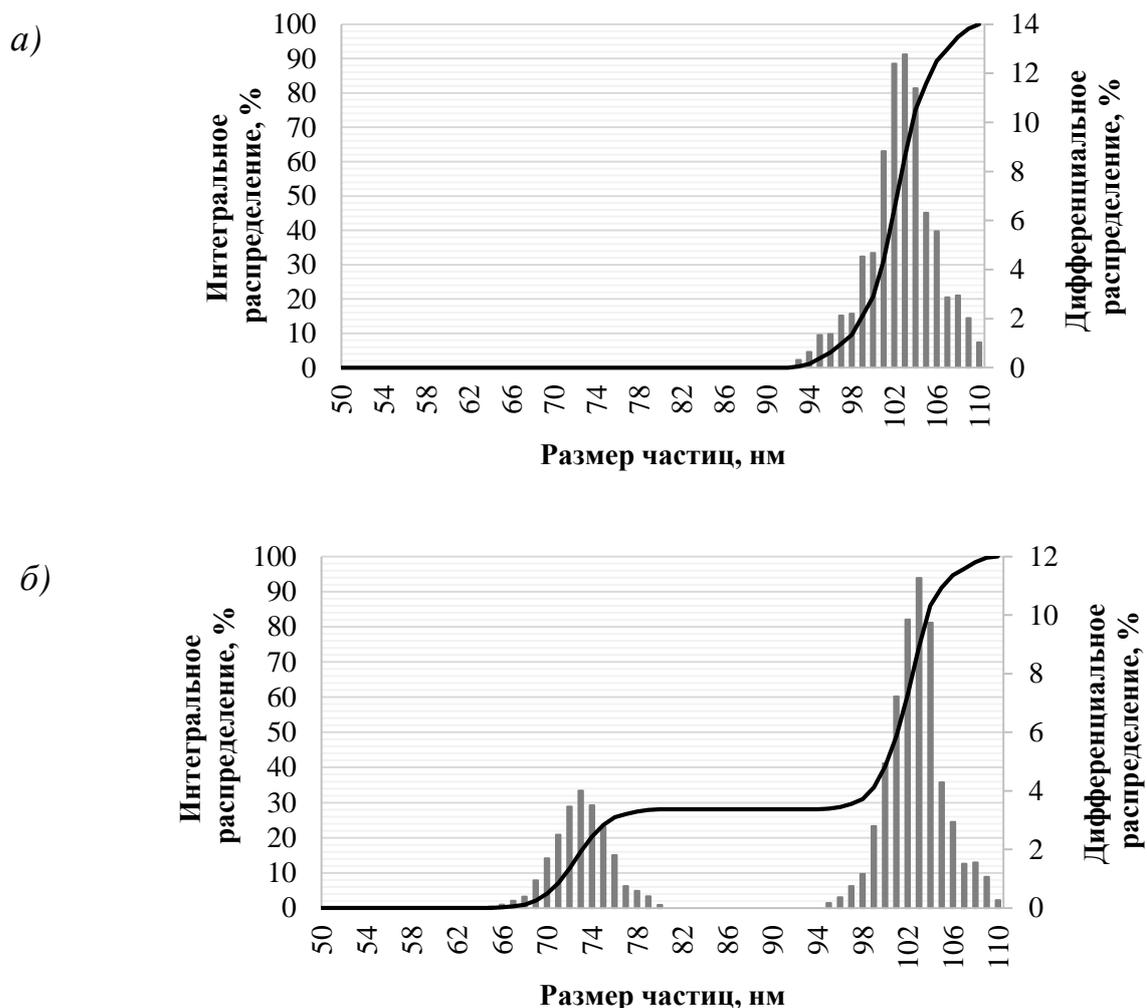


Рисунок 4.7 – Кривые объёмного распределения агломератов диоксида кремния:

а) до внесения индивидуальной добавки; б) после внесения индивидуальной добавки

Результаты показали, что в исходном образце 50% частиц имели размер около 102 нм, а 10% частиц имели размер менее 98 нм. После добавления индивидуальной добавки 50% частиц имели размер около 101 нм, а 10% частиц имели размер менее 71 нм.

Таким образом, добавление индивидуальной добавки (концентрация добавки в растворе составляла 0,2%) вызывало частичную пептизацию агломератов, тем самым разбивая агломераты на более маленькие, что и приводило к образованию бимодального распределения частиц.

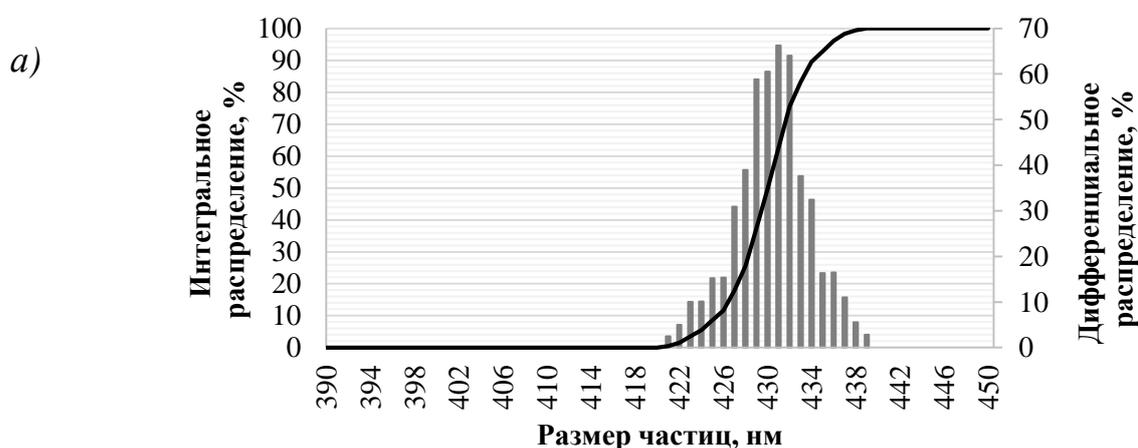
Для последующего изучения влияния индивидуальной добавки на агломераты диоксида кремния в качестве частиц использовали аэросил

(гидрофильный, синтетический диоксид кремния с высокой удельной поверхностью около $200 \text{ м}^2/\text{г}$).

К навеске аэросила массой 100 мг приливали 20 мл очищенной воды, тщательно суспензировали на перемешивающем устройстве вихревого типа и проводили измерение распределение размера частиц методом лазерной дифракции света. После этого в раствор вносили аликвоту индивидуальной добавки, чтобы концентрация составляла 0,2% и медленно перемешивали раствор, чтобы исключить механическое воздействие на агломераты. После чего проводили измерение распределения частиц. После измерения, образец с индивидуальной добавкой обрабатывали ультразвуком на ультразвуковой ванне Elmasonic S150 при частоте 37 кГц в течение одной минуты. Результаты представлены на рисунке 4.8.

Результаты показали, что в исходном образце 50% частиц имели размер около 430 нм, а после добавления индивидуальной добавки 50% частиц имели размер около 117 нм. После обработки ультразвуком, 50% частиц имели размер около 43 нм, причем распределение частиц перешло из бимодального в мономодальное, что говорит о полном диспергировании крупных агломератов и агрегатов [171].

Исходя из проделанной работы, показано, что индивидуальная добавка способствует пептизации частиц, а также их диспергации. Действие ультразвука позволяет проводить полную диспергацию частиц с образованием наноразмерных частиц.



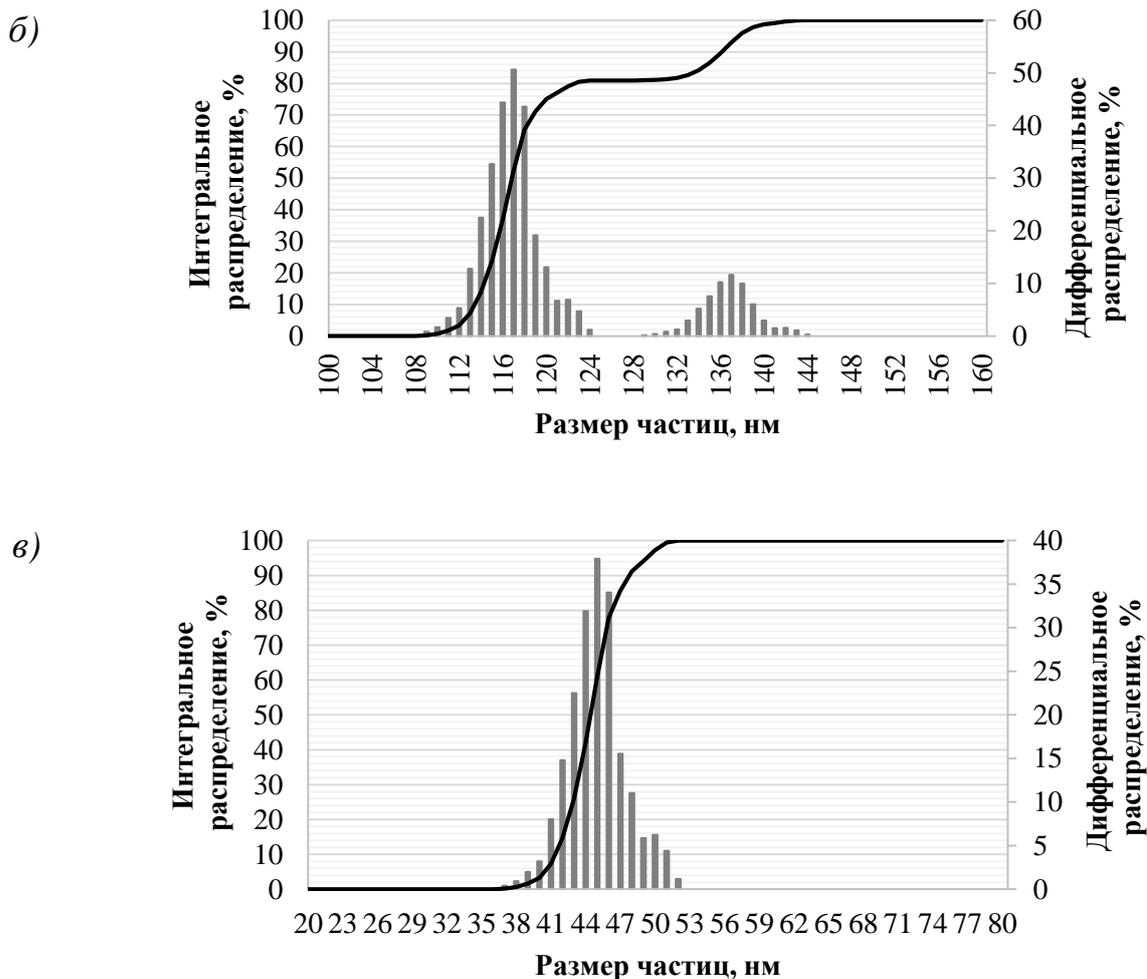


Рисунок 4.8 – Кривые объемного распределения агрегатов аэросила:

а) до внесения индивидуальной добавки; б) после внесения индивидуальной добавки;

в) после обработки ультразвуком

4.3 Кинетика роста частиц диоксида кремния в присутствии индивидуальной добавки

Для проведения исследования кинетики роста размеров частиц диоксида кремния в присутствии индивидуальной добавки применяли следующую концепцию:

Готовили модифицированный раствор жидкого стекла. Для этого в коническую колбу вместимостью 500 мл количественно помещали 11,8 г натриевого жидкого стекла с массовой долей $n\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$ равной 42,5% и приливали 493 мл очищенной воды, после чего перемешивали. Раствор нагревали

на водяной бане при температуре 90°C в течение 2 ч. После истечения времени, раствор охлаждали и отстаивали при комнатной температуре в течение 1 суток. По истечению времени, раствор декантировали, фильтровали под разряженным воздухом через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Готовили растворы индивидуальной добавки с концентрацией 0,2%, 0,5% и 1,0% в модифицированном растворе жидкого стекла. Для приготовления 0,2% раствора брали 99 г модифицированного раствора жидкого стекла и к нему при перемешивании приливали 1 г 20% раствора индивидуальной добавки. Для приготовления 0,5% раствора брали 97,5 г модифицированного раствора жидкого стекла и к нему при перемешивании приливали 2,5 г 20% раствора индивидуальной добавки. Для приготовления 1,0% раствора брали 95 г модифицированного раствора жидкого стекла и к нему при перемешивании приливали 5 г 20% раствора индивидуальной добавки.

Проводили синтез частиц диоксида кремния с разной концентрацией индивидуальной добавки. К приготовленным модифицированным растворам с разной концентрацией индивидуальной добавкой приливали 50 мл 0,1М раствор соляной кислоты со скоростью 5 мл/мин, при перемешивании растворов со скоростью 500 об/мин.

Термостатировали полученные образцы при температуре 25°C в течение 7 суток для созревания частиц.

Проводили измерение распределения размеров частиц методом динамического рассеивания света на лазерном дифрактометре Microtrac S3500, через каждые сутки.

Данные размеров частиц в зависимости от концентрации индивидуальной добавки и времени созревания представлены на рисунке 4.9.

Как видно из графика, индивидуальная добавка с концентрацией от 0,2% до 1,0% стабилизирует рост частиц (частицы медленно увеличиваются в размере). С периодом созревания размер частиц увеличивался в среднем в 2,5 раза, что значительно мало.

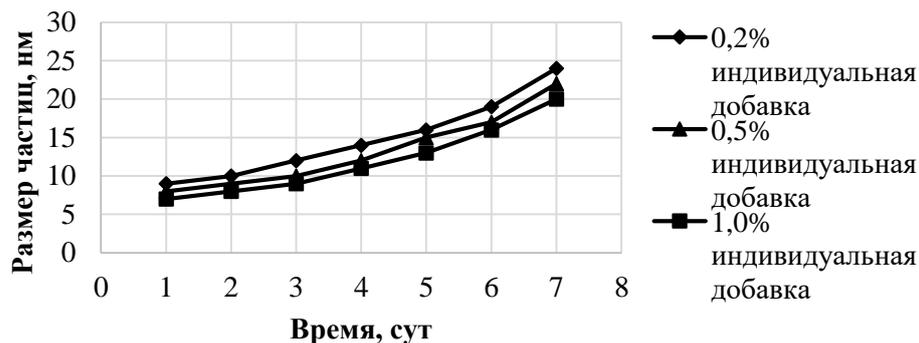


Рисунок 4.9 – Зависимость размера золя частиц диоксида кремния от концентрации индивидуальной добавки и периода созревания

На рисунке 4.10 представлено распределение размеров частиц образца с введённой индивидуальной добавкой с концентрацией 1,0% через сутки созревания и через 7 суток созревания.

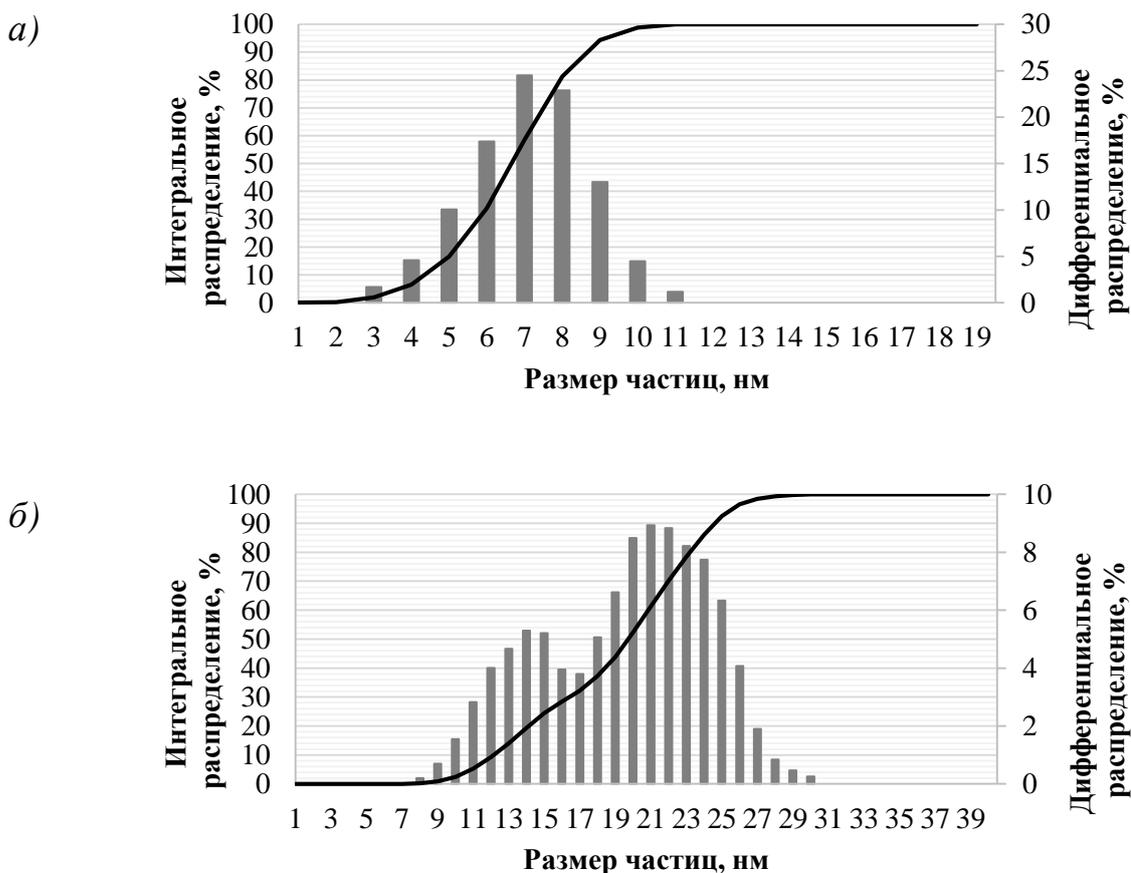


Рисунок 4.10 – Кривые объёмного распределения частиц диоксида кремния в растворе с 1,0% индивидуальной добавкой: а) через 1 сутки созревания; б) через 7 суток созревания

Исходя из данных определения распределения частиц, через одни сутки созревания, основная часть частиц имеет размер 7 нм, это подтверждается мономодальным, узким распределением, а через 7 суток созревания, размер частиц увеличился до 20 нм, при этом распределение частиц имело бимодальный вид, что указывает на образование агрегатов [171].

Исследования показали, что введение индивидуальной добавки на стадии синтеза частиц, позволяет стабилизировать рост частиц, так как они возможно адсорбируются на поверхности микрочастиц, при этом добавка скорее всего снижает поверхностное натяжение на границе твердое тело – дисперсионная среда, что способствует уменьшению тенденции частиц к агрегации.

4.4 Адсорбция индивидуальной добавки на дисперсных веществах

4.4.1 Адсорбция индивидуальной добавки на частицах диоксида кремния (кремнезема)

Для проведения исследования адсорбции индивидуальной добавки на макроразмерных частицах диоксида кремния (кремнезема) готовили растворы индивидуальной добавки объёмом 50 мл со следующими концентрациями: 0,0408 мг/мл (0,0041%); 0,0346 мг/мл (0,0035%); 0,0306 мг/мл (0,0031%); 0,0245 мг/мл (0,0024%); 0,0204 мг/мл (0,0020%); 0,0143 мг/мл (0,0014%); 0,0102 мг/мл (0,0010%); 0,0041 мг/мл (0,0004%); 0,0020 мг/мл (0,0002%); 0,0010 мг/мл (0,0001%). Измеряли оптические плотности растворов на спектрофотометре и строили калибровочный график. Затем во все растворы вносили по 1,0 г кремнезема с удельной поверхностью 102 м²/кг, тщательно перемешивали и оставляли перемешиваться на ротационном перемешивающем устройстве в течение 30 мин. После этого растворы центрифугировали в течение 5 мин при скорости 8000 об/мин. Далее растворы сливали с осадка и фильтровали через мембранный фильтр ПВДФ с размером пор 0,45 мкм, после чего измеряли оптическую плотность растворов после адсорбции. График зависимости

оптической плотности дисперсионной среды до адсорбции и после адсорбции на кремнеземе представлен на рисунке 4.11.

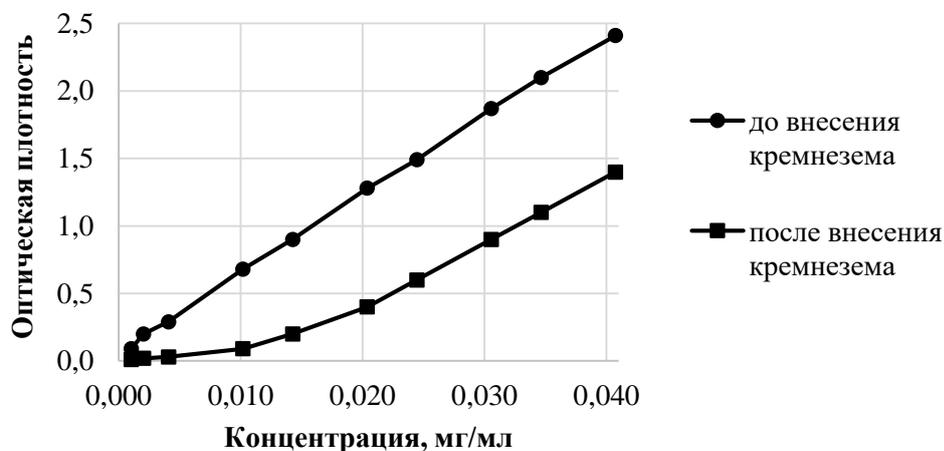


Рисунок 4.11 – Зависимость оптической плотности дисперсионной среды до адсорбции и после адсорбции на кремнеземе

По данному графику определяли равновесную концентрацию ($C_{\text{равн}}$), после чего рассчитывали величину адсорбции (Γ). Изотерма адсорбции индивидуальной добавки на кремнеземе представлена на рисунке 4.12.

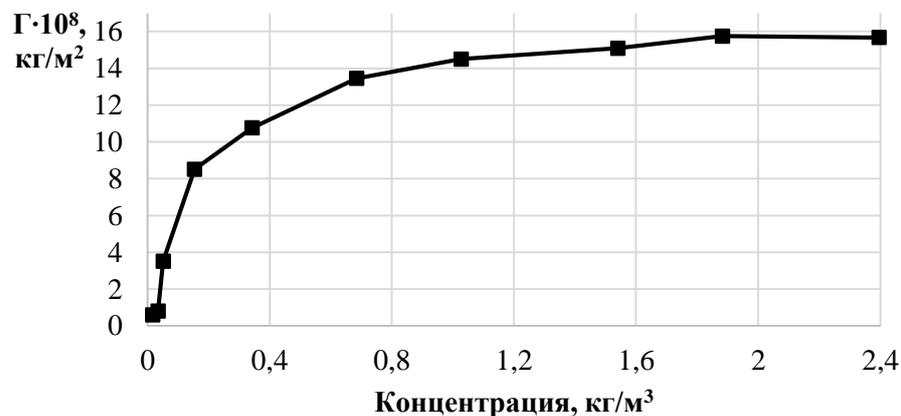


Рисунок 4.12 – Изотерма адсорбции индивидуальной добавки на кремнеземе

На рисунке 4.12 можно увидеть, что изотерма адсорбции индивидуальной добавки на кремнеземе демонстрирует мономолекулярный характер адсорбции и при повышении концентрации добавки выходит на плато.

4.4.2 Адсорбция индивидуальной добавки на частицах диоксида кремния (аэросила)

Для проведения исследования адсорбции индивидуальной добавки на диоксиде кремния (аэросиле) готовили растворы индивидуальной добавки объёмом 50 мл со следующими концентрациями: 0,0408 мг/мл (0,0041%); 0,0346 мг/мл (0,0035%); 0,0306 мг/мл (0,0031%); 0,0245 мг/мл (0,0024%); 0,0204 мг/мл (0,0020%); 0,0143 мг/мл (0,0014%); 0,0102 мг/мл (0,0010%); 0,0041 мг/мл (0,0004%); 0,0020 мг/мл (0,0002%); 0,0010 мг/мл (0,0001%). Измеряли оптические плотности растворов на спектрофотометре и строили калибровочный график. Затем во все растворы вносили по 0,1 г аэросила с удельной поверхностью 2000 м²/кг, тщательно перемешивали и оставляли перемешиваться на ротационном перемешивающем устройстве в течение 30 мин. После этого растворы центрифугировали в течение 20 мин при скорости 8000 об/мин. Далее растворы сливали с осадка и фильтровали через мембранный фильтр ПВДФ с размером пор 0,45 мкм, после чего измеряли оптическую плотность растворов после адсорбции. График зависимости оптической плотности дисперсионной среды до адсорбции и после адсорбции на аэросиле представлен на рисунке 4.13.

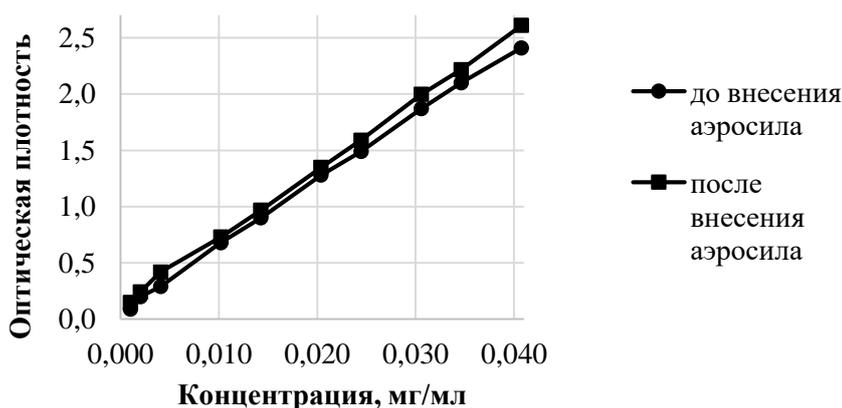


Рисунок 4.13 – График зависимости оптической плотности дисперсионной среды до адсорбции и после адсорбции на аэросиле

Как видно из графика, оптическая плотность растворов после внесения аэросила увеличилась, даже с учетом того, что растворы подвергались

центрифугированию и фильтрованию. Это свидетельствует о том, что в растворе находились сверхмалые частицы, которые и поглощали проходящий свет, тем самым увеличивая оптическую плотность раствора. В соответствии с этим, подтверждается факт того, что индивидуальная добавка способствует пептизации и диспергации частиц.

Соответственно, ввиду получения результатов, невозможно корректно рассчитать величину адсорбции индивидуальной добавки на аэросиле.

4.5 Электрокинетические свойства суспензии диоксида кремния

Электрокинетические свойства частиц диоксида кремния (аэросила) изучали по их электрофоретической подвижности в растворе с использованием лазерного рефрактометра Microtrac S3500. Для предотвращения поляризации электродов, минимизации влияния паразитных токов, флуктуации заряда в процессе измерения электрофоретической подвижности и дальнейшего корректного расчета ζ -потенциала, необходимо поддерживать стабильный pH и ионную силу раствора. Достигается это методом добавления индифферентных электролитов и буферных растворов, благодаря этому значительно повышается точность и корректность результатов.

4.5.1 Влияние ионной силы раствора на ζ -потенциал частиц диоксида кремния

Для подбора оптимальной ионной силы раствора готовили водный раствор суспензии диоксида кремния (аэросила) с содержанием частиц 20 мг/мл. Далее к 1 мл готовой суспензии добавляли 1 мл раствора индифферентного электролита - калия хлорида с такой концентрацией, чтобы в итоговом растворе суспензии, концентрация хлорида калия была равна 0,001 моль/л, 0,005 моль/л и 0,01 моль/л соответственно (при этом содержание частиц диоксида кремния в суспензиях составляло 10 мг). В качестве контрольного образца использовали водный раствор суспензии аэросила с содержанием частиц диоксида кремния равным 10 мг. Все

растворы суспензий тщательно перемешивали, термостатировали при температуре 25°C, затем производили измерение удельной электропроводности растворов суспензий и электрофоретическую подвижность частиц. Расчет ζ -потенциала производился из данных по электрофоретической подвижности в программном обеспечении «Microtrac FLEX».

По полученным данным строили график зависимости удельной электропроводности раствора суспензии диоксида кремния от ионной силы раствора (рисунок 4.14) для определения корректности измерений с постоянной электрофорезной ячейкой прибора и график зависимости ζ -потенциала частиц диоксида кремния от ионной силы раствора (рисунок 4.15) для определения оптимальной концентрации индифферентного электролита, при которой происходит уравнивание толщины диффузного слоя частиц.

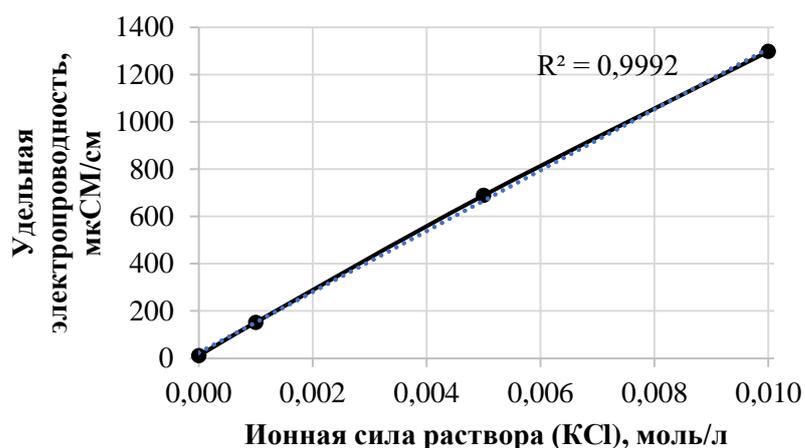


Рисунок 4.14 – График зависимости удельной электропроводности раствора суспензии диоксида кремния от ионной силы раствора

Как видно на рис. 4.14 удельная электропроводность раствора суспензии диоксида кремния от ионной силы раствора имеет линейную зависимость с высокой корреляцией ($R^2 = 0,9992$), что свидетельствует о корректности измерений и воспроизводимости результатов внутри электрофорезной ячейки прибора.

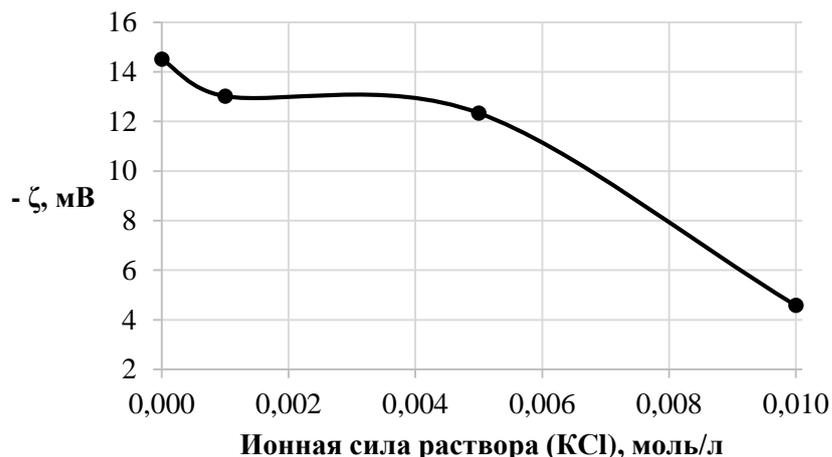


Рисунок 4.15 – График зависимости ζ -потенциала частиц диоксида кремния от ионной силы раствора

В соответствии с рис. 4.15 видно, что при отсутствии ионной силы раствора имеется небольшое завышение значения ζ -потенциала частиц равное -14,5 мВ, так как электропроводность системы низкая, а при увеличении ионной силы раствора до 0,005 моль/л ζ -потенциал немного снижается и держится на уровне около -12,7 мВ, что свидетельствует о стабилизации электропроводности системы, и как следствие стабилизации электрофоретических свойств частиц. При дальнейшем увеличении ионной силы раствора ζ -потенциал резко снижается, достигая значений менее -5 мВ, что свидетельствует об интенсивном сжатии двойного электрического слоя.

Таким образом, для корректных измерений ζ -потенциала необходим баланс между достаточной ионной силой раствора для стабилизации электропроводности системы и предотвращения сильного сжатия двойного электрического слоя. Ввиду этого, в дальнейшей работе необходимо поддерживать оптимальную ионную силу раствора на уровне около 0,002 моль/л (концентрация хлорида калия в растворе должна быть около 0,002 моль/л).

4.5.2 Влияние pH раствора на ζ -потенциал частиц диоксида кремния

Для исследования влияния pH раствора на электрокинетические свойства частиц диоксида кремния готовили водный раствор суспензии диоксида кремния

(аэросила) с содержанием частиц 20 мг/мл с постоянной ионной силой раствора равной около 0,002 моль/л (в качестве индифферентного электролита использовали хлорид калия). Следует отметить, что рН данной суспензии равнялся 4,6. Далее к 2 мл готовой суспензии добавляли по каплям 0,1М раствор соляной кислоты для смещения рН в кислую сторону до значения около 3,5 и 0,1М раствор гидроксида калия для смещения рН в щелочную сторону до значения около 6,7; 7,5 и 8,5 соответственно. В качестве контрольного образца использовали водный раствор суспензии аэросила с содержанием частиц диоксида кремния равным 20 мг с постоянной ионной силой раствора равной около 0,002 моль/л. Все растворы суспензий тщательно перемешивали и термостатировали при температуре 25°C. Затем производили измерение рН растворов и электрофоретическую подвижность частиц. Расчет ζ -потенциала производился из данных по электрофоретической подвижности в программном обеспечении «Microtrac FLEX».

По полученным данным строили график зависимости ζ -потенциала частиц диоксида кремния от рН раствора (рисунок 4.16).

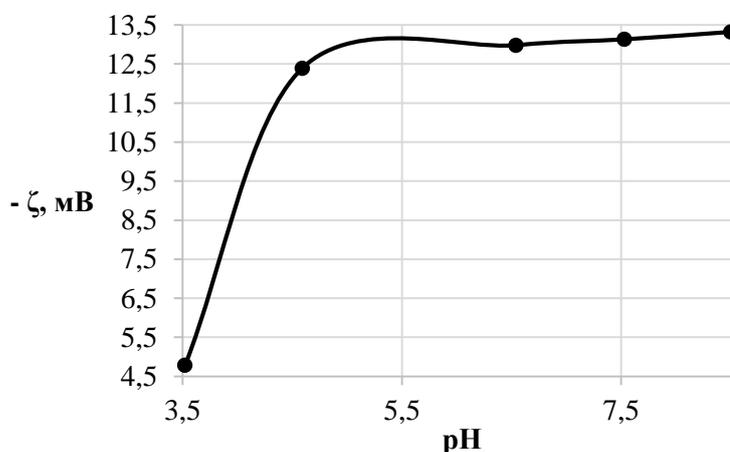


Рисунок 4.16 – График зависимости ζ -потенциала частиц диоксида кремния от рН раствора

Как видно из графика, ζ -потенциал частиц диоксида кремния стабилен при рН от 4,5 до 8,5, что указывает о равновесии реакции диссоциации поверхностных гидроксильных групп на частицах, и как следствие, формирования устойчивого электрического двойного слоя. Однако, при смещении рН в кислую сторону (с 4,5 до 3,5) происходит резкое снижение ζ -потенциала частиц, что свидетельствует о

значительном изменении зарядового состояния поверхности частиц диоксида кремния, ввиду возможной десорбцией протонированных групп Si-OH_2^+ и увеличения числа групп Si-O^- . Так, если продолжить смещать рН в более кислую сторону (менее 3), ζ -потенциал частиц будет близок к точке изоэлектрического состояния, что согласуется с литературными данными [177], [178].

Исходя из проделанной работы, показано, что рН растворов в диапазоне от 4,5 до 8,5 не сказывается на результате измерения ζ -потенциала частиц диоксида кремния, однако следует избегать низкого значения рН, так как при этом результаты будут не корректны для данной системы.

4.5.3 Влияние индивидуальной добавки на ζ -потенциал частиц диоксида кремния

Электрокинетические свойства модифицированных частиц диоксида кремния (аэросила) изучали по их электрофоретической подвижности в стабильной ионной среде раствора при введении индивидуальной добавки в количестве 0%; 0,04%; 0,10%; 0,14%; 0,20%; 0,24%; 0,31%; 0,35%; 0,41% от массы частиц аэросила.

Для этого готовили водный раствор суспензии диоксида кремния (аэросила) с содержанием частиц 20 мг/мл с постоянной ионной силой раствора равной около 0,002 моль/л (в качестве индифферентного электролита использовали хлорид калия). Далее к 1 мл готовой суспензии добавляли по 1 мл индивидуальной добавки со следующими концентрациями: 0,0408 мг/мл (0,0041%); 0,0346 мг/мл (0,0035%); 0,0306 мг/мл (0,0031%); 0,0245 мг/мл (0,0024%); 0,0204 мг/мл (0,0020%); 0,0143 мг/мл (0,0014%); 0,0102 мг/мл (0,0010%); 0,0041 мг/мл (0,0004%). В качестве контрольного образца использовали водный раствор суспензии аэросила с содержанием частиц диоксида кремния равным 10 мг с постоянной ионной силой раствора равной около 0,002 моль/л. Все растворы суспензий тщательно перемешивали и термостатировали при температуре 25°C. Затем производили измерение электрофоретической подвижности частиц и рН растворов. Расчет

ζ -потенциала производился из данных по электрофоретической подвижности в программном обеспечении «Microtrac FLEX».

Результаты измерения pH растворов и ζ -потенциала частиц диоксида кремния от разной концентрации индивидуальной добавки представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – pH растворов и ζ -потенциал частиц диоксида кремния от разной концентрации индивидуальной добавки

Концентрация добавки, мг/мл	Концентрация добавки в пересчете на массу частиц аэросила, %	pH раствора добавки	pH суспензии аэросила	pH смеси добавки с суспензией аэросила	$-\zeta$, мВ
0,0408	0,41	9,1	4,59	7,84	47,57
0,0346	0,35	8,82		7,65	48,25
0,0306	0,31	8,41		7,43	47,59
0,0245	0,24	8,02		7,11	47,37
0,0204	0,20	7,74		6,89	46,06
0,0143	0,14	7,32		6,57	41,35
0,0102	0,10	7,24		6,39	32,09
0,0041	0,04	7,16		6,24	21,17
0	0	7,02		4,59	12,48

В соответствии с полученными данными, видно, что при смешивании частиц аэросила с разной концентрацией индивидуальной добавки значение pH суспензий менялось незначительно с 6,24 до 7,84, таким образом ζ -потенциал частиц диоксида кремния изменялся не из-за воздействия pH растворов, а именно от воздействия анионоактивной части индивидуальной добавки. По этим данным строили график зависимости ζ -потенциала частиц диоксида кремния от разной концентрации индивидуальной добавки (рисунок 4.17).

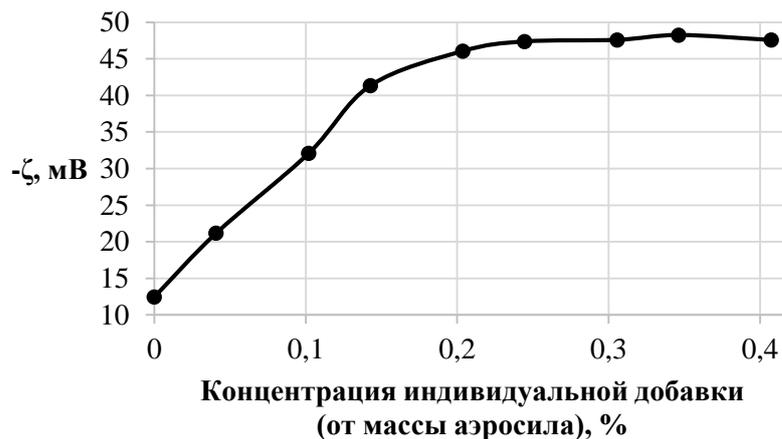


Рисунок 4.17 – График зависимости ζ -потенциала частиц диоксида кремния от разной концентрации индивидуальной добавки

Из графика видно, что с увеличением концентрации индивидуальной добавки (от массы аэросила, %) наблюдается значительный рост отрицательного значения ζ -потенциала частиц диоксида кремния. В начальной части графика, при концентрации добавки до 0,1%, ζ -потенциал увеличивается линейно. Это свидетельствует о постепенной адсорбции молекул добавки на поверхности частиц, что приводит к изменению их электрического заряда и усилению отталкивающих сил между частицами. Однако, после достижения концентрации добавки около 0,24%, рост ζ -потенциала увеличивается до своего максимального значения (-48 мВ соответственно) и достигает плато. Это указывает на то, что поверхностные группы частиц уже полностью насыщены анионоактивной частью добавки, и добавление большего количества добавки не приводит к дальнейшему увеличению потенциала.

Данный результат подтверждает, что адсорбция добавки на поверхности частиц диоксида кремния имеет необратимый мономолекулярный характер и происходит при концентрации добавки около 0,24%, после чего система выходит на плато, и достигает стабильного состояния, что коррелируется с данными по адсорбции индивидуальной добавки на макроразмерных частицах диоксида кремния (кремнезема) (глава 4.5.1).

В результате проведённых исследований было установлено, что введение индивидуальной добавки с оптимальной концентрацией 0,2% в суспензию (от массы аэросила, %) увеличивает ζ -потенциал частиц диоксида кремния до -48 мВ, тем самым снижая вероятность коагуляции частиц, улучшая диспергирующие свойства системы и значительно усиливая эффект пептизации.

Именно из-за этого эффекта и не получилось определить адсорбцию индивидуальной добавки на аэросиле методом УФ-спектрофотометрией (глава 4.5.2).

4.6 Агрегативная устойчивость частиц диоксида кремния по теории ДЛФО

На устойчивость коллоидных систем оказывают влияние различные факторы, среди которых выделяют электростатический, адсорбционно-сольватный, энтропийный, структурно-механический и гидродинамический [106].

Структурно-механический фактор устойчивости реализуется при адсорбции на поверхности частиц молекул, обладающих поверхностно-активными свойствами. В результате на границе раздела фаз формируется гелеобразный упорядоченный слой, выполняющий роль пространственного барьера. Согласно литературным данным [106], толщина такого слоя должна составлять порядка 5–10 нм, чтобы эффективно препятствовать сближению частиц на расстояния, при которых начинают преобладать силы молекулярного притяжения. Из анализа изотерм адсорбции индивидуальной добавки на поверхности диоксида кремния следует, что на частицах формируется лишь мономолекулярный слой (глава 4.4.1). Толщина такого адсорбционного покрытия не превышает 2 нм [91-95], что является недостаточным для проявления выраженного стерического эффекта отталкивания.

Гидродинамический фактор устойчивости связан с уменьшением скорости движения частиц и частоты их столкновений при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды. Введение добавки приводит лишь к незначительным изменениям вязкостных характеристик раствора, вследствие чего роль данного фактора в обеспечении устойчивости системы не является определяющей.

Адсорбционно-сольватный механизм стабилизации в исследуемой системе обусловлен снижением поверхностного натяжения на границе раздела твёрдая фаза – раствор (было исследовано в работе [91-92]) и образовании гидратных слоёв. При сближении частиц эти слои начинают перекрываться, вызывая увеличение осмотического давления и формирование силы отталкивания, препятствующей коагуляции. Однако в системах с лиофобной дисперсной фазой образование устойчивых гидратных оболочек затруднено из-за слабого энергетического взаимодействия между частицами и дисперсионной средой. При адсорбции добавки на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров, содержащей значительное количество ионогенных гидрофильных групп, межфазное взаимодействие усиливается, что способствует снижению поверхностного натяжения и формированию гидратных слоёв.

Для количественной оценки агрегативной устойчивости частиц диоксида кремния (аэросила) с индивидуальной добавкой проводили расчёт потенциальной энергии взаимодействия частиц по теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО). В модели учитывали два основных фактора: дисперсионное (ван-дер-ваальсово) притяжение и электростатическое отталкивание.

Энергию дисперсионного притяжения вычисляли по формуле:

$$U_M = -\frac{A^*r}{12h}, \quad (4.1)$$

где U_M – энергия молекулярного притяжения, Дж; A^* – константа Гамакера, Дж; h – расстояние между частицами, м; r – радиус частиц, м.

Константу Гамакера для частиц диоксида кремния в воде принимали равной $6 \cdot 10^{-20}$ Дж [91-95]. Радиус частиц в соответствии с данными главы 4.2 принимали равными $r_0 = 2,15 \cdot 10^{-7}$ м (для частиц аэросила без добавки) и $r_1 = 5,85 \cdot 10^{-8}$ м (для частиц аэросила с индивидуальной добавкой).

Энергию электростатического отталкивания вычисляли по формуле:

$$U_\varepsilon = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 r \tanh^2\left(\frac{ze\varphi_\delta}{4k_B T}\right) e^{-\chi h} \quad (4.2)$$

где $U_{\text{Э}}$ – энергия электростатического отталкивания, Дж; h – расстояние между частицами, м; r – радиус частиц, м; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ – диэлектрическая постоянная, Ф/м; $\epsilon = 78,5$ (при 25°C) – относительная диэлектрическая постоянная воды; $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ – постоянная Больцмана, Дж/к; $T = 298$ (при 25°C) – температура, К; $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ – заряд электрона, Кл; ϕ_{δ} – потенциал диффузного слоя, принимаемый равным ζ – потенциалу, В; z – валентность иона (для 1:1 электролита $z = 1$); χ – величина, обратная толщине диффузного слоя, м⁻¹.

Значение электрокинетического потенциала в соответствии с данными раздела 4.5.3 принимали равными $\zeta_0 = -12,48 \cdot 10^{-3}$ В (для частиц аэросила без добавки) и $\zeta_1 = -47,57 \cdot 10^{-3}$ В (для частиц аэросила с индивидуальной добавкой). Величину, обратной толщине диффузного слоя принимали равной $k = 6,8 \cdot 10^9$ м⁻¹, для ионной силы равной $I = 0,002$ моль/л.

Результаты расчетов U_M , $U_{\text{Э}}$ и $U_M + U_{\text{Э}}$ для различных расстояний между частицами диоксида кремния представлены в таблице 4.3.

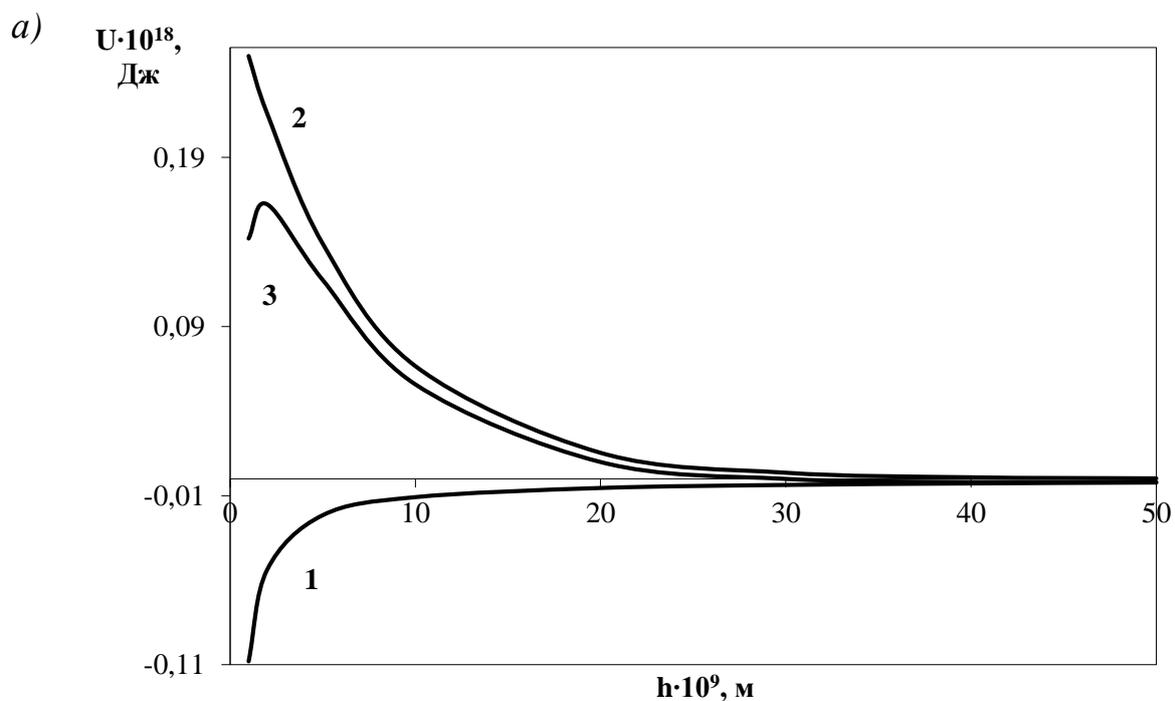
Таблица 4.3 – Зависимость энергии взаимодействия между частицами диоксида кремния от расстояния

Энергия взаимодействия, 10^{18} Дж		Расстояние между частицами, нм					
		1	2	5	10	20	30
Для частиц аэросила без добавки	U_{M0}	-0,108	-0,0538	-0,0215	-0,0108	-0,00538	-0,00358
	$U_{\text{Э}0}$	0,250	0,216	0,139	0,0666	0,0153	0,00352
	$U_{M0}+U_{\text{Э}0}$	0,142	0,1622	0,1175	0,0558	0,00992	-0,00006
		Расстояние между частицами, нм					
		40	50	60	70	80	90
	U_{M0}	-0,00269	-0,00215	-0,00179	-0,00154	-0,00134	-0,00119
	$U_{\text{Э}0}$	0,00081	0,00019	0,00004	0,00001	0,00000	0,00000
	$U_{M0}+U_{\text{Э}0}$	-0,00188	-0,00196	-0,00175	-0,00153	-0,00134	-0,00119

Окончание табл.4.3

Энергия взаимодействия, 10^{18} Дж		Расстояние между частицами, нм						
		1	2	5	10	20	30	
Для частиц аэрозоля с индивидуальной добавкой	U_{M1}	-0,00585	-0,00293	-0,00117	-0,00059	-0,00029	-0,00020	
	$U_{Э1}$	0,48400	0,23200	0,05330	0,01230	0,00533	0,00123	
	$U_{M1}+U_{Э1}$	0,47815	0,22907	0,05213	0,01172	0,00504	0,00104	
	Расстояние между частицами, нм							
		40	50	60	70	80	90	
	U_{M1}	-0,00015	-0,00012	-0,00010	-0,00008	-0,00007	-0,00007	
	$U_{Э1}$	0,00028	0,00006	0,00001	0,00000	0,00000	0,00000	
	$U_{M1}+U_{Э1}$	0,00014	-0,00005	-0,00008	-0,00008	-0,00007	-0,00006	

По полученным данным U_M , $U_{Э}$ и $U_M + U_{Э}$ строили кривые потенциальной энергии (рисунок 4.18).



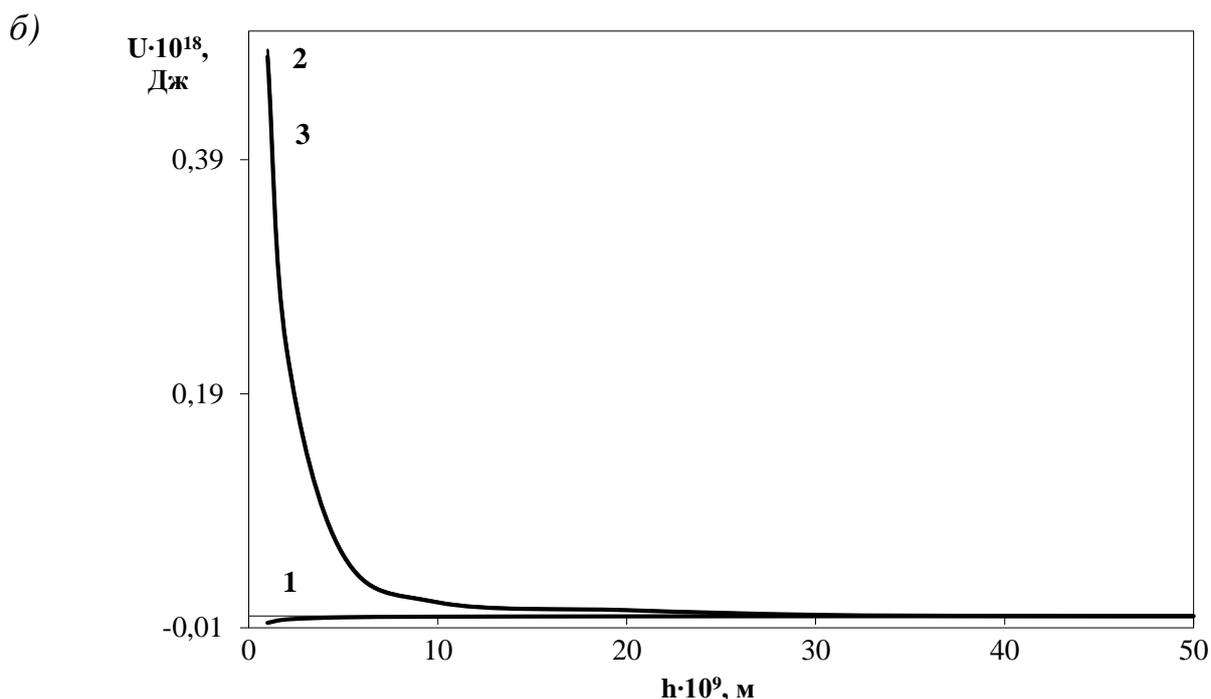


Рисунок 4.18 — Потенциальные кривые для частиц аэросила без добавки (а) и с индивидуальной добавкой (б): 1 - потенциальная кривая притяжения; 2 - потенциальная кривая отталкивания; 3 - суммарная потенциальная кривая

Из анализа полученных графических зависимостей следует, что введение индивидуальной добавки приводит к существенному увеличению потенциального барьера взаимодействия между частицами (формируется устойчивый положительный энергетический барьер до $0.48 \cdot 10^{-18}$ Дж). Максимум результирующей потенциальной кривой смещается в область малых межчастичных расстояний ($h < 0,5$ нм), что свидетельствует о высокой агрегативной стабильности и замедления процессов коагуляции. Второй минимум потенциала, соответствующий области коагуляционного взаимодействия, для исходной суспензии наблюдается при расстояниях порядка 25 нм (суммарная энергия взаимодействия частиц не превышает $0.16 \cdot 10^{-18}$ Дж), тогда как в присутствии индивидуальной добавки он практически исчезает, поскольку величина потенциальной энергии становится ниже энергии теплового движения молекул.

Сопоставление данных таблицы 4.3 и рисунка 4.18 показывает, что влияние сил дисперсионного (молекулярного) притяжения эффективно компенсируется электростатическим отталкиванием, что обуславливает высокую агрегативную устойчивость системы.

Таким образом, анализ по модели ДЛФО показал, что индивидуальная добавка повышая ζ -потенциал частиц диоксида кремния, увеличивает потенциальный барьер взаимодействия и устраняет вторичный минимум на потенциальной кривой. Коллоидная система переходит из неустойчивой в агрегативно устойчивую, что теоретически обосновывает возможность синтеза органоминеральной комплексной добавки. Анализ вклада факторов агрегативной устойчивости показал, что стабилизация исследуемой системы обеспечивается совместным действием электростатического и адсорбционно-сольватного факторов.

4.7 Получение комплексной органоминеральной добавки

С учетом полученных результатов, был разработан способ получения комплексной органоминеральной добавки, основные этапы которого описаны ниже:

Перед проведением синтеза индивидуальной добавки, к раствору флороглюцина с щелочным компонентом добавляли модифицированный раствор жидкого стекла в количестве 50% от массы флороглюцина в пересчете на сухое вещество. Затем проводили синтез индивидуальной добавки с оптимальными условиями.

Проводили подкисление синтезированной индивидуальной добавки для смешения равновесия системы методом внесения раствора соляной кислоты с оптимальной скоростью, для последующего зарождения частиц диоксида кремния.

Проводили созревание частиц диоксида кремния при тщательном перемешивании в течение 3 суток при температуре 25°C.

Контроль химического строения полученной комплексной органоминеральной добавки определяли методом УФ и ИК спектроскопией сразу после синтеза. Результаты представлены на рисунке 4.19.

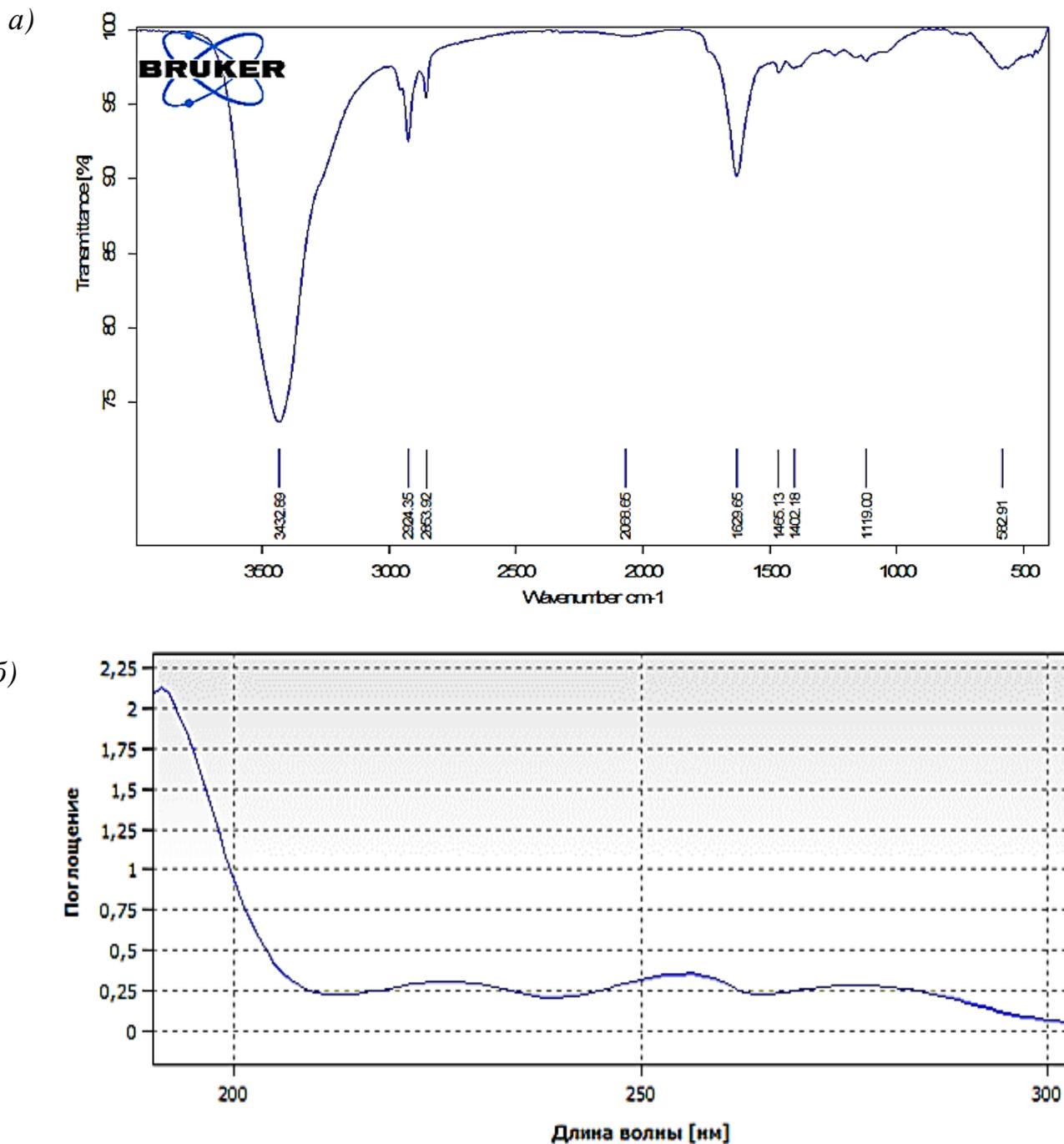


Рисунок 4.19 – Спектры синтезированной комплексной органоминеральной добавки:

а) ИК-спектр; б) УФ-спектр

Исходя из результатов УФ- и ИК-спектроскопии следует, что добавление жидкого стекла на стадии синтеза не влияет на химическую структуру индивидуальной добавки [171].

Размер частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке через 3 суток созревания частиц составил в среднем около 7 нм [171]. Результаты представлены на рисунке 4.20.

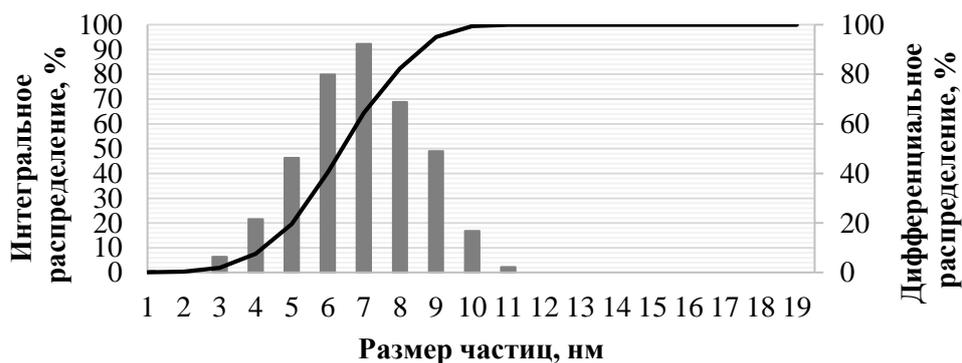


Рисунок 4.20 — Кривая объёмного распределения частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке через 3 суток созревания

Для визуализации частиц диоксида кремния в синтезированной комплексной органоминеральной добавке, добавку наносили на токопроводящую пластинку в тонком слое и сушили при температуре 105°C, после чего делали микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (рисунок 4.21).

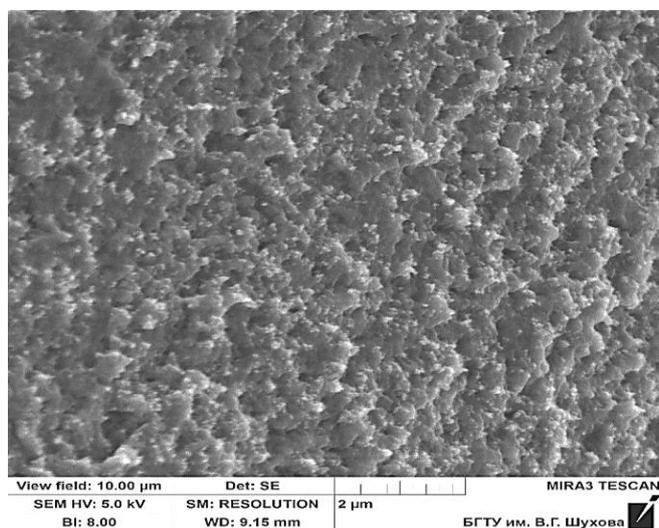


Рисунок 4.21 — Микрофотография комплексной органоминеральной добавки

На микрофотографии отчетливо видно большое количество белых вкраплений, которые состоят из частиц диоксида кремния, что подтверждается по локальному элементному спектру, сделанному на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (рисунок 4.22).

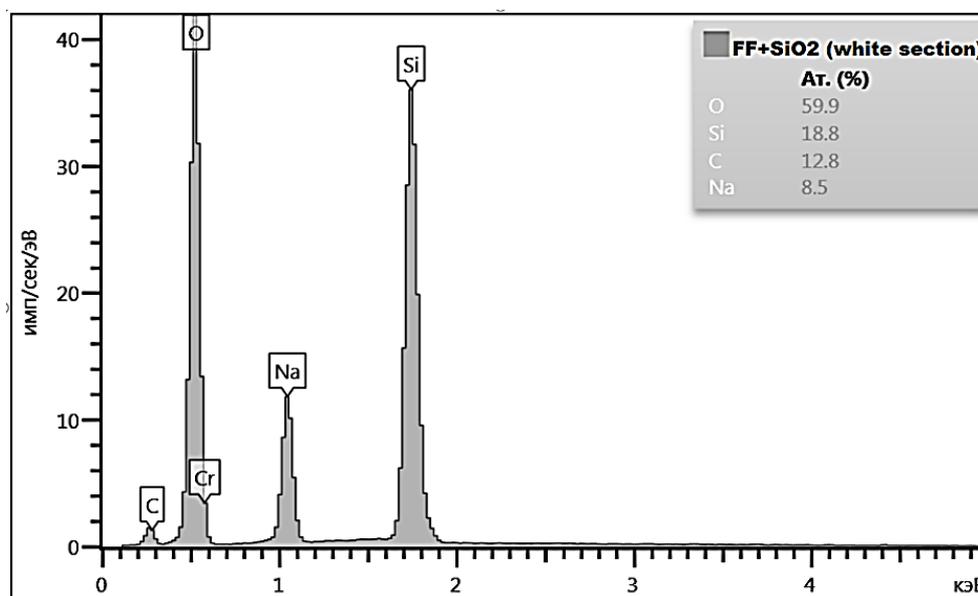


Рисунок 4.22 – Локальный элементный спектр комплексной индивидуально добавки

Таким образом, показано, что в комплексной органоминеральной добавке содержатся наноразмерные частицы диоксида кремния, а индивидуальная добавка выполняет две важные функции: обеспечивает агрегативную устойчивость частиц, стабилизируя рост коллоидных частиц диоксида кремния, что доказано по теории ДЛФО (глава 4.6) и решает технологическую проблему равномерного распределения частиц диоксида кремния в комплексной добавке.

В результате проделанной работы был получен патент на изобретение № 2806395 «Комплексная добавка для бетонов строительной 3D-печати» [179].

4.8 Разработка технологии сушки индивидуальной и комплексной добавок

Согласно опубликованным работам [163], [165], [180] известно, что способ сушки влияет на пластифицирующую способность индивидуальной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера.

При хранении 20% раствора индивидуальной добавки (Na-формы олигомера) срок годности (жизнедеятельности) уменьшается, из-за того, что происходит сшивка олигомерных звеньев, вследствие чего молекулярная масса увеличивается, а водоредуцирующие и пластифицирующие свойства уменьшаются. Срок годности (жизнедеятельности) добавки составляет 1 месяц. Чтобы ингибировать процесс сшивки, нужно относительно быстро обезводить полученные олигомеры путем сушки. Особенности процесса сушки флороглюцинфурфурольного олигомера представляет экономический и практический интерес [180].

Для улучшения хранения добавки, были исследованы 4 способа сушки добавки: конвективный при комнатной температуре; конвективный при температуре 105°C; сушка в вакууме при низкой температуре, так называемая сублимационная, где жидкость переходит из твердой фазы в газообразную, минуя жидкую фазу и сушка в вакууме при температуре 40°C.

Результаты исследований сушки индивидуальной добавки представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты обезвоживания индивидуальной добавки от разных способов сушки.

Способ сушки	Время сушки 1 грамма 20% добавки до полного обезвоживания, мин.	Водоредуцирующие и пластифицирующие свойства
Конвективный при комн. температуре	63	пропали
Конвективный при 105°C	25	пропали
Сублимационный	186	не изменились
Вакуумный при 40°C	17	не изменились

Результаты исследования показали, что высушивание индивидуальной добавки конвективным способом не эффективно, так как все равно протекает

сшивка олигомеров, вследствие чего, добавка не работает. При сублимационной и вакуумной сушке сшивка олигомеров не происходит, водоредуцирующие и пластифицирующие свойства не изменяются, что очень важно для использования, хранения и транспортировки. Сублимационную сушку экономически не выгодно использовать, так как расходуется большое количество электроэнергии, а также долгое время сушки [180].

В процессе работы были получены лабораторные образцы обезвоженных Н-формы и Na-формы флороглюцинфурфуrolьного олигомера представленные на рисунке 4.23. Также были сделаны микрофотографии этих обезвоженных двух форм на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (рисунок 4.24).

На микрофотографиях (рисунок 4.24) видно, что у Н-формы олигомера не очень плотная упаковка частиц и сильно шероховатая поверхность, а у Na-формы олигомера упаковка частиц плотная и поверхность гладкая.

Таким образом, изучив особенности сушки индивидуальной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера, выявлен самый эффективный и рабочий метод сушки индивидуальной добавки в вакууме при температуре 40°C, позволяющий сохранить высокую пластифицирующую способность добавки [180].



Рисунок 4.23 – Лабораторные образцы обезвоженных Н-формы и Na-формы флороглюцинфурфуrolьного олигомера высушенных в вакууме при температуре 40°C

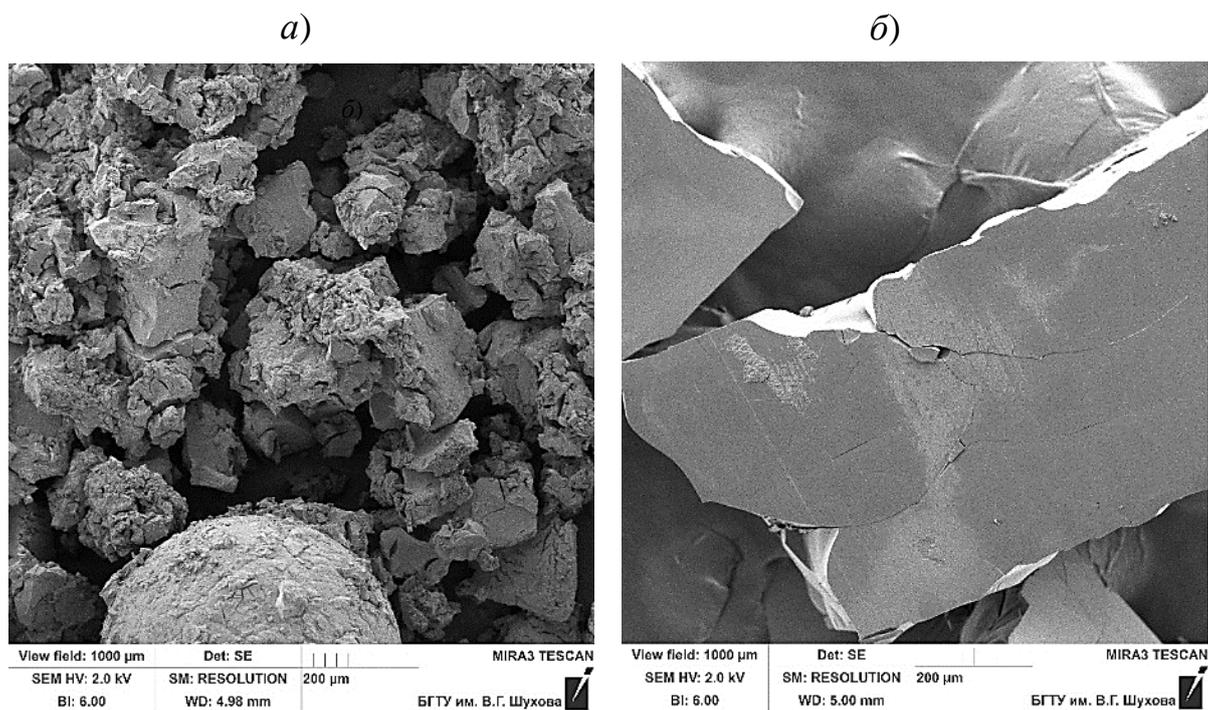


Рисунок 4.24 – Микрофотографии обезвоженных р форм флороглюцинфурфурольного олигомера: Na-форма (а) и H-форма (б)

Для сушки комплексной органоминеральной добавки был опробован метод сушки в вакууме при температуре 40°C. Результаты представлены на рисунке 4.25.

Как видно, в слое комплексной добавки наблюдаются крупные частицы диоксида кремния, это обусловлено тем, что в процессе сушки медленно испарялась влага, тем самым увеличивалась концентрация и как следствие происходил активный рост частиц (время сушки было около 2 ч).

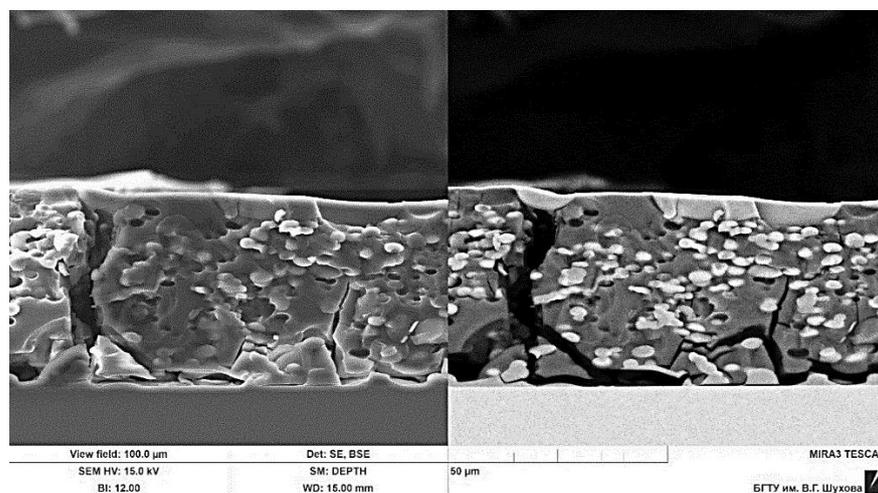


Рисунок 4.25 – Микрофотографии комплексной органоминеральной добавки, высушенной в вакууме при температуре 40°C

В дальнейшей работе проводили сушку методом распыления добавки в сушильном шкафу при температуре 60°C. Результаты представлены на рисунке 4.26.

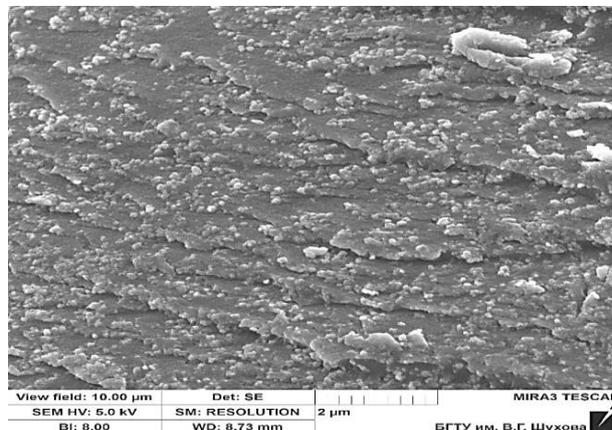


Рисунок 4.26 – Микрофотография комплексной органоминеральной добавки, высушенной методом распыления при температуре 60°C

Видно, что частицы не укрупнились и имеют малый размер. Следует отметить, что данный способ технически сложный для реализации в лабораторных условиях, так как образующаяся пыль из частиц высушенной добавки сложно поймать и собрать.

Высушивание комплексной органоминеральной добавки в вакууме оказалось не эффективным, вследствие значительного укрупнения частиц диоксида кремния. При сушке комплексной органоминеральной добавки методом распыления значительного роста частиц не происходило, пластифицирующая способность и активность добавки не изменилась. Ввиду этого, эффективным способом можно считать сушку способом распылением при температуре 60°C.

4.9 Рентгенофазовый анализ частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке

Исследование фазового состава частиц диоксида кремния входящих в состав комплексной органоминеральной добавки проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) высушенной ОМКД (применяли метод сушки распылением при

температуре 60°C). Съемку дифрактограмм проводили в излучении CuK α в диапазоне углов 2 θ от 4° до 64° с шагом 0,02° и времени накопления 1 с на точку.

На полученной дифрактограмме (рисунок 4.27) отсутствуют рефлексы характерные для кристаллического диоксида кремния, что свидетельствует о крайне высокой дисперсности частиц или их аморфном состоянии. Наличие широких и невыраженных дифракционных признаков подтверждает сохранение высокодисперсного состояния частиц в органоминеральной матрице, что является ключевым фактором, обеспечивающим структурообразующие и реологические свойства добавки. Также на дифрактограмме наблюдаются отдельные рефлексы в диапазоне углов 2 θ равных 31,6°, 45,3° и 56,4°, соответствующие кристаллической фазе хлорида натрия, согласно картотеке JCPDF [181]. Образование этой кристаллической фазы логично, так как хлорид натрия образуется как побочный продукт при синтезе частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке, более того он не влияет на дисперсность частиц диоксида кремния.

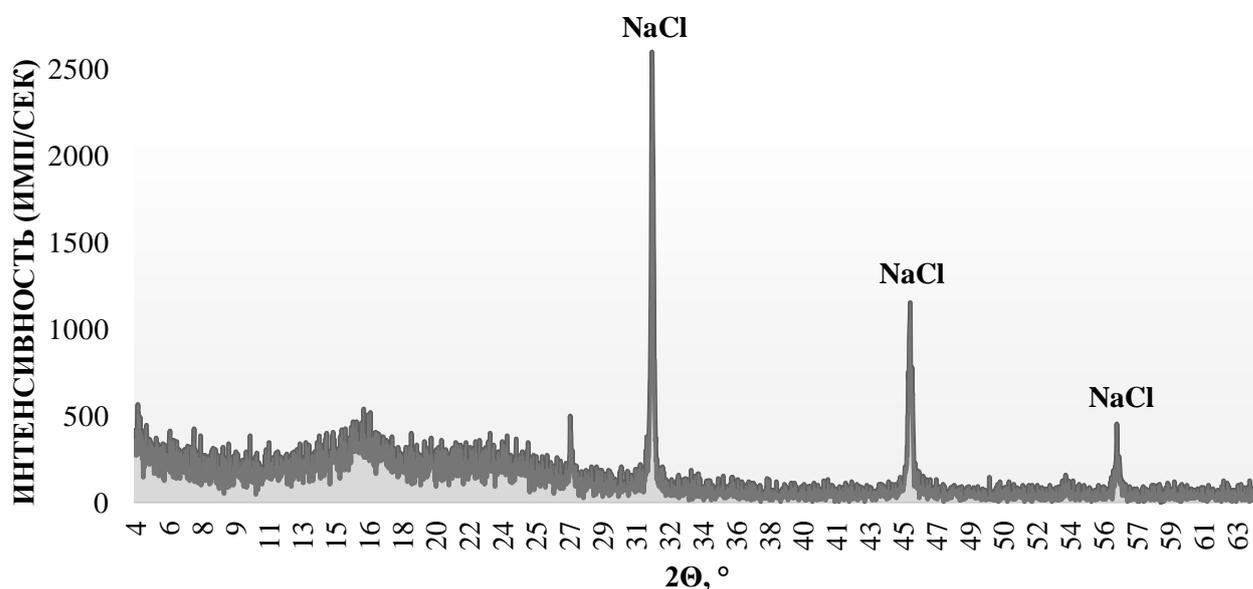


Рисунок 4.27 – Дифрактограмма высушенной комплексной органоминеральной добавки

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что наночастицы диоксида кремния в составе синтезированной комплексной органоминеральной добавки сохраняют крайне высокую дисперсность и, вероятно, находятся в нанокристаллическом или аморфном состоянии. Отсутствие характерных

рефлексов для кристаллической фазы SiO_2 и аморфное гало указывает на то, что частицы хорошо стабилизированы в органоинеральной матрице. Побочный продукт синтеза хлорид натрия формируется отдельно и не влияет на структурные свойства наночастиц диоксида кремния.

4.10 Выводы

1. Методом щелочного гидролиза возможно получать наноразмерные частицы диоксида кремния. С увеличением концентрации жидкого стекла значительно увеличивается количество частиц диоксида кремния, что в свою очередь приводит к более быстрой коагуляции, с образованием крупных агрегатов. Увеличение температуры вызывает быстрый рост агломератов, в результате чего они выпадают в осадок. Методом кислотного гидролиза можно получать частицы диоксида кремния размером менее 10 нм. В период созревания частиц с 1 сутки до 7 суток происходит увеличение размеров частиц примерно в 7 раз. Оптимальным соотношением для синтеза частиц следует считать соотношение растворов реактивов 2:1 об/об (жидкого стекла к соляной кислоте).

2. Методом электрофореза определена максимальная величина ζ -потенциала модифицированных частиц диоксида кремния, равная -48 мВ. Показано, что введение индивидуальной добавки с оптимальной концентрацией 0,2% в суспензию от массы аэросила усиливает электростатические силы отталкивания, что приводит к повышению агрегативной устойчивости суспензий.

3. Получена комплексная органоинеральная добавка на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния. Показано, что введение индивидуальной добавки в концентрации от 0,2% до 1,0% на стадии синтеза частиц, позволяет стабилизировать рост частиц (частицы медленно увеличиваются в размере), так как добавка адсорбируется на поверхности частиц, что способствует уменьшению тенденции частиц к агрегации. В 7-ми дневный период созревания размер частиц увеличивался в среднем в 2,5 раза (с 7 нм до 20 нм).

4. Установлено, что введение индивидуальной добавки увеличивает абсолютное значение ζ -потенциала частиц диоксида кремния до -48 мВ, тем самым усиливает электростатические силы отталкивания, что приводит к повышению агрегативной устойчивости суспензий. Показано, что при оптимальной концентрации индивидуальной добавки равной $0,2\%$ от массы частиц диоксида кремния, происходит полная и необратимая мономолекулярная адсорбция добавки. Подтверждено, что индивидуальная добавка способствует пептизации частиц, а воздействие ультразвука позволяет добиться полной диспергации с образованием наноразмерных частиц.

5. Количественный анализ по модели ДЛФО показал, что индивидуальная добавка повышает ζ -потенциал частиц диоксида кремния, увеличивает потенциальный барьер взаимодействия и устраняет вторичный минимум на потенциальной кривой. Система переходит из неустойчивой в агрегативно устойчивую. Это подтверждает, что стабилизация минеральных суспензий обеспечивается совместным действием электростатического и адсорбционно-сольватного факторов.

6. Определен эффективный способ обезвоживания индивидуальной добавки в вакууме при температуре 40°C , позволяющий сохранить высокую пластифицирующую способность добавки. Так же определен эффективный способ обезвоживания комплексной органоминеральной добавки методом распыления при температуре 60°C , благодаря которому не происходит значительного роста частиц диоксида кремния и не изменяется пластифицирующая способность и активность добавки.

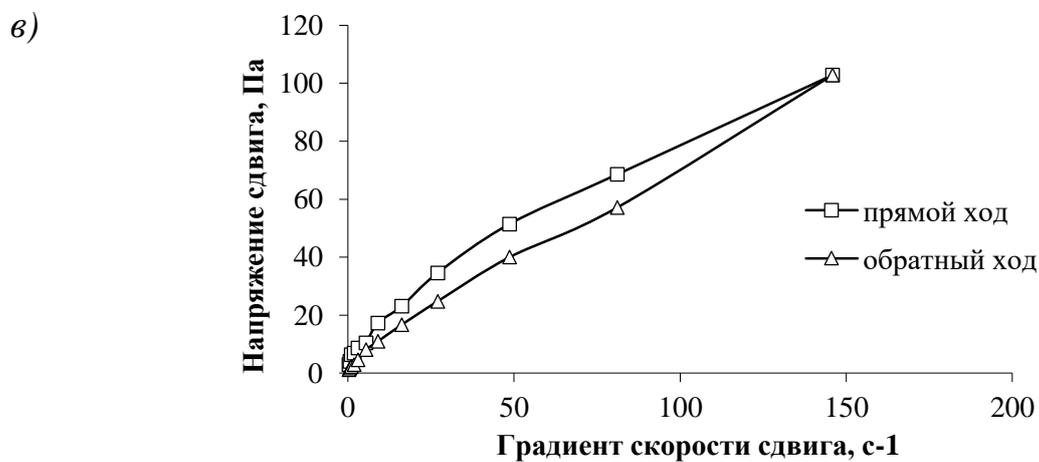
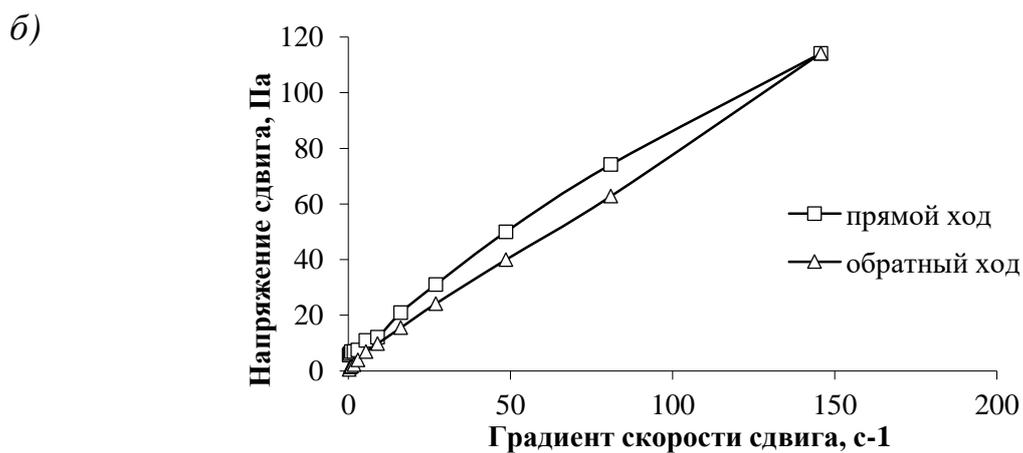
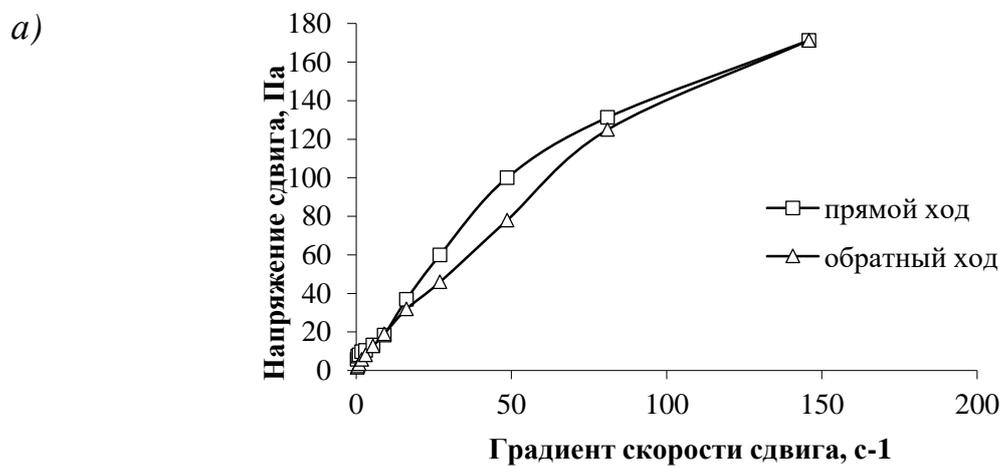
7. Методом РФА установлено, что частицы диоксида кремния, входящие в состав комплексной органоминеральной добавки находятся в очень высокодисперсном состоянии, так как на дифрактограмме отсутствует аморфное гало, что указывает на то, что частицы хорошо стабилизированы в органоминеральной матрице, соответственно это подтверждает коллоидное состояние частиц в добавке.

5 ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

5.1 Влияние добавок на реологические свойства минеральной суспензии

Реологические свойства суспензий определяли с помощью коаксиально-цилиндрического ротационного вискозиметра безредукторного типа «Реотест-2.1». Для исследования готовили минеральные высококонцентрированные суспензии на основе бездобавочного Новороссийского портландцемента 500-Д0-Н. Водоцементное соотношение для дисперсий подбирали по расплыву миниконуса в соответствии с методикой НИИЖБ [156]. Для исследования использовали подобранное водоцементное соотношение равное 0,35, соответствующее ранее проведенным исследованиям [182], [183]. Для сравнения реологических свойств суспензий готовили суспензии без добавки и с добавками: индивидуальной добавкой, комплексной органоминеральной добавкой и смеси индивидуальной добавки с аэросилом. В минеральные суспензии вводили одинаковую концентрацию флороглюцинфурфурольного олигомера равную 0,2% по сухому веществу. Концентрация частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке и в смеси индивидуальной добавки с аэросилом составляла 3 мг/мл. При приготовлении минеральных суспензий добавки вводили в воду затворения, после чего смешивали с минеральной дисперсной фазой и тщательно перемешивали. В процессе проведения исследования высококонцентрированную минеральную суспензию помещали в цилиндр прибора и плавно изменяли скорость вращения коаксиального цилиндра в диапазоне от $0,33 \text{ с}^{-1}$ до 146 с^{-1} и по полученные данным строили полные реологические кривые (зависимость значения сдвигающего напряжения τ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$). Полные реологические кривые высоконцентрированных минеральных суспензий представлены на рисунке 5.1.

Исходные суспензии представляли собой типичные вязкопластичные модели, при модифицировании наблюдался переход к ньютоновскому режиму течения [183]–[185].



г)

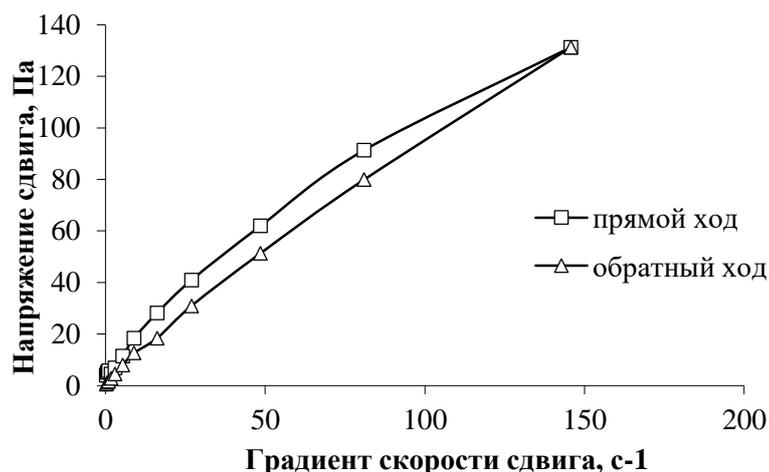


Рисунок 5.1 – Реологические кривые минеральных высококонцентрированных суспензий: а) без добавки; б) с индивидуальной добавкой; в) с комплексной органоминеральной добавкой; г) с индивидуальной добавкой и аэросилом

С индивидуальной добавкой и комплексной органоминеральной добавкой наблюдалось увеличение линейной части кривых и их течение описывали уравнениями Ньютона $\tau = \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}$ и Бингама $\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}$, где τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, Па·с.

По полученным полным реологическим кривым находили предельное динамическое напряжение сдвига τ_0 (рисунок 5.2) и величину пластической вязкости $\eta_{пл}$ (рисунок 5.3) применяя метод интерполяции для построения трендов в зависимости от наклона кривых с максимально приближенной величиной достоверности R^2 к числовой единице.

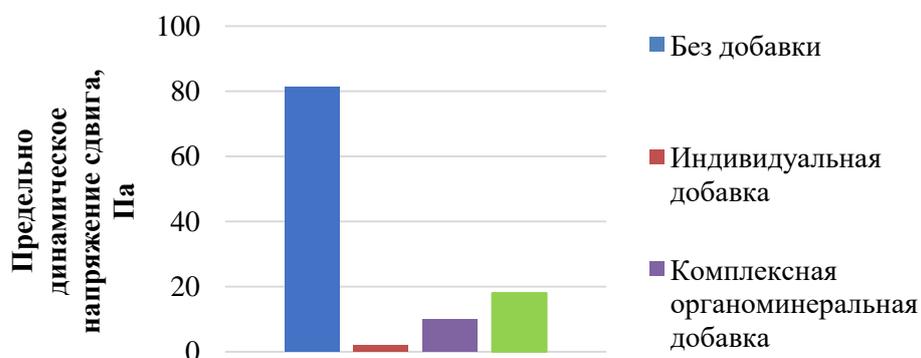


Рисунок 5.2 – Влияние добавок на предельное динамическое напряжение сдвига минеральных смесей

Предельно динамическое напряжение сдвига цементной смеси без добавки соответствует 81 Па. При добавлении к цементу раствора индивидуальной добавки с концентрацией 0,2% по сухому, τ_0 снижается до 2 Па. Цементная смесь с добавлением комплексной органоминеральной добавки с концентрацией флороглюцинфурфуrolьного олигомера 0,2% по сухому веществу и с концентрацией наночастиц диоксида кремния 3 мг/мл, имеет τ_0 равное 10 Па. В тоже время при добавлении к цементной смеси индивидуальной добавки с концентрацией флороглюцинфурфуrolьного олигомера 0,2% по сухому веществу и частиц аэросила с концентрацией 3 мг/мл, τ_0 возрастает до 18 Па, при этом смесь становится менее подвижной.

Пластическая вязкость цементной смеси без добавки равна 1,7 Па·с. При добавлении к цементу раствора индивидуальной добавки с концентрацией 0,2% по сухому, $\eta_{пл}$ снижается до 1,0 Па·с. Цементная смесь с добавлением комплексной органоминеральной добавки с концентрацией флороглюцинфурфуrolьного олигомера 0,2% по сухому веществу и с концентрацией наночастиц диоксида кремния 3 мг/мл, имеет $\eta_{пл}$ равную 0,9 Па·с. А при добавлении к цементной смеси индивидуальной добавки с концентрацией флороглюцинфурфуrolьного олигомера 0,2% по сухому веществу и частиц аэросила с концентрацией 3 мг/мл, $\eta_{пл}$ равно 1,1 Па·с.

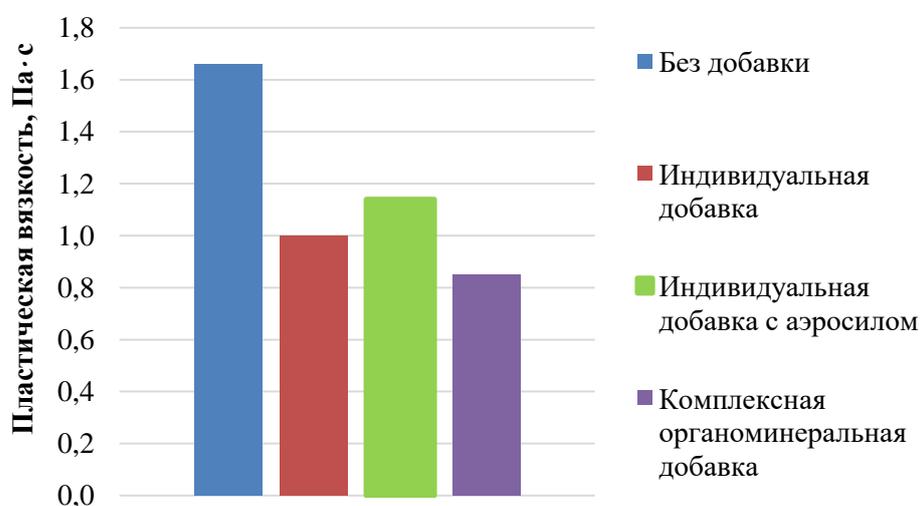


Рисунок 5.3 – Влияние добавок на пластическую вязкость минеральных смесей

Реологический анализ показал, что все смеси обладают тиксотропными свойствами и во всех модифицированных минеральных суспензиях наблюдается переход режима течения от ярко выраженного вязко-пластичного ближе к ньютоновскому. Так, введение добавок с флороглюцинфурфуrolьным олигомером приводит к снижению предельного динамического напряжения сдвига практически до нуля, а пластической вязкости до 1 Па·с. Стоит отметить, что в сравнении с индивидуальной добавкой предельное динамическое напряжение сдвига практически не изменяется. Наночастицы диоксида кремния входящие в состав комплексной органоминеральной добавки не значительно влияют на реологические свойства системы в начальный период, в отличии от частиц Аэросила, которые увеличивают предельное динамическое напряжения сдвига смеси.

Таким образом, наноразмерные частицы диоксида кремния в составе комплексной органоминеральной добавки не значительно влияют на реологические свойства минеральных суспензий по сравнению с индивидуальной флороглюцинфурфуrolьной добавкой при этом повышая выраженность тиксотропных свойств, что важно для аддитивных технологий при подаче смеси по рукаву.

5.2 Влияние добавок на структурообразование высококонцентрированной минеральной суспензии

«Сроки схватывания и структурообразование высококонцентрированных минеральных дисперсий определяли на приборе Вика по ГОСТ 310.3-76» [92]. Для исследования использовали подобранное водоцементное соотношение равное 0,35. Для сравнения сроков схватывания и структурообразования дисперсий готовили дисперсии без добавки и с добавками: индивидуальной добавкой, комплексной органоминеральной добавкой и смеси индивидуальной добавки с аэросилом. В минеральные дисперсии вводили одинаковую концентрацию флороглюцинфурфуrolьного олигомера равную 0,2% по сухому веществу.

Концентрация частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке и в смеси индивидуальной добавки с аэросилом составляла 3 мг/мл. При приготовлении минеральных дисперсий добавки вводили в воду затворения, после чего смешивали с минеральной дисперсной фазой и тщательно перемешивали. «Измерение глубины погружения иглы в цементное тесто проводили через каждые 10 мин. Начало схватывания определяли, как период времени от начала взаимодействия цемента с водой затворения и до момента погружения иглы, при котором игла не доходила до основания прибора на 2-4 мм. Конец схватывания определяли, как пройденное время до погружения иглы на стадии структурообразования не более чем на 1–2 мм от поверхности дисперсии» [92].

Результаты исследования влияния добавок на сроки схватывания цементных смесей при постоянном водоцементном отношении представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Сроки схватывания цементных смесей при постоянном водоцементном отношении с разными добавками

Параметр	Без добавки	Индивидуальная добавка	Комплексная органоминеральная добавка	Индивидуальная добавка с аэросилом
Начало схватывания, через, мин	180	378	350	205
Конец схватывания, через, мин	288	552	489	284

Результаты исследования показали, что начало схватывания смеси с индивидуальной добавкой происходит на 378 мин, а с комплексной органоминеральной добавкой на 350 мин, в то время как смесь с индивидуальной добавкой и аэросилом начинает схватываться на 205 мин. Стоит отметить, что подвижность смесей практически одинакова. Можно сказать, что индивидуальная и комплексная органоминеральная добавка увеличивают индукционный период твердения цементной смеси.

Удлиненный индукционный период твердения цементной смеси значительно влияет на её структурообразование. В течение этого периода происходит гидратация цемента и начало формирования структуры. Более продолжительный индукционный период способствует формированию более однородной микроструктуры за счет создания новых центров зародышеобразования и равномерного роста кристаллических фаз. Это повышает тиксотропность смеси и влияет на конечные прочностные характеристики цементного камня.

«Процесс замедления схватывания обусловлен адсорбцией флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на исходных негидратированных клинкерных минералах цемента, а также на продуктах гидратации ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)» [91]–[95], [183], [184].

На рисунке 5.4 представлено время схватывания цементных смесей (дельта между началом и концом схватывания) при введении разных добавок. Время схватывания цементной смеси оказывает значительное влияние на структурообразование цементного камня. Начальное схватывание обозначает начало формирования кристаллической структуры цементного камня. Длительность этого периода позволяет смеси оставаться удобоукладываемой, обеспечивая время для перекачки и экструзии. Конечное время схватывания завершает процесс формирования структуры коагуляционной стадии и обозначает переход к формированию конденсационно-кристаллизационной структуры, сопровождающийся быстрым набором прочности.

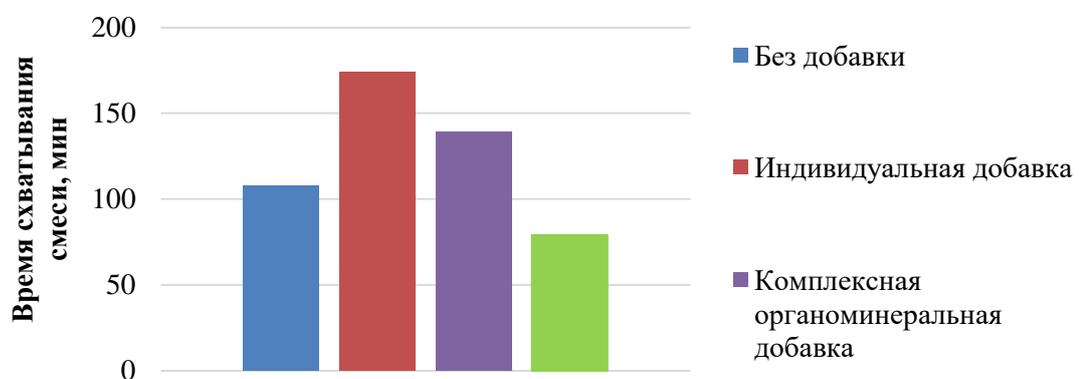


Рисунок 5.4 – Влияние добавок на время схватывания цементных смесей

На рисунке 5.4 видно, что время схватывания цементной смеси существенно зависит от состава используемых добавок. Время схватывания контрольного бездобавочного состава составляет 108 мин, так как процесс идет в стандартных условиях, определяемых типом и видом цемента, и водоцементным отношением. При добавлении индивидуальной добавки время схватывания увеличивается до 174 мин, так как она замедляет процесс гидратации цемента на начальной стадии за счёт адсорбции флороглюцинфурфурольных олигомеров на исходных негидратированных минералах.

Комплексная органоминеральная добавка замедляет схватывание до 139 мин обеспечивая баланс между замедлением процессов гидратации и ускорением перехода к формированию конденсационно-кристаллизационной структуры за счет введения в систему дополнительных центров зародышеобразования и направленного формирования консолидированных надмолекулярных структур силиката кальция, которые структурируют цементную матрицу [184].

В случае использования индивидуальной добавки и аэросила, время схватывания сокращается до 79 мин, в виду того, что аэросил способствует ускорению гидратации цемента на ранних сроках за счет увеличения площади взаимодействия между частицами и образования дополнительных гидратированных силикатов кальция (C-S-H).

5.3 Влияние добавок на пластическую прочность высококонцентрированной минеральной суспензии

Готовили суспензии без добавки и с добавками: индивидуальной добавкой, комплексной органоминеральной добавкой и смеси индивидуальной добавки с аэросилом. В минеральные суспензии вводили одинаковую концентрацию флороглюцинфурфурольного олигомера равную 0,2% по сухому веществу. Концентрация частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке и в смеси индивидуальной добавки с аэросилом составляла 3 мг/мл. При приготовлении минеральных суспензий добавки вводили в воду затворения, после

чего смешивали с минеральной дисперсной фазой и тщательно перемешивали [184], [185].

После чего измеряли глубину погружения конуса в высококонцентрированные смеси через каждые 60 мин в течение 6 ч и рассчитывали пластическую прочность. Результаты представлены на рисунке 5.5.

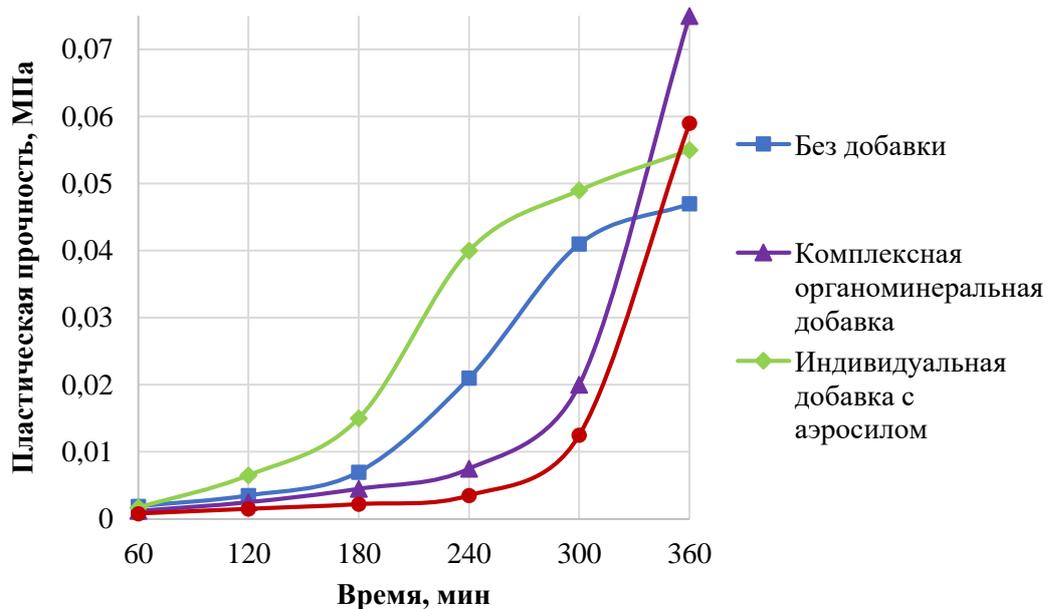


Рисунок 5.5 – Кинетика изменения пластической прочности цементных смесей

Пластическая прочность цементной смеси без добавки на начальной стадии равняется 0,0019 МПа, а через 360 мин соответствует 0,045 МПа. Пластическая прочность смеси с индивидуальной добавкой и аэросилом на начальной стадии равняется 0,0017 МПа, а через 360 мин соответствует 0,051 МПа. Пластическая прочность для смесей с индивидуальной добавкой и комплексной органоминеральной добавкой на начальной стадии равняется 0,0008 МПа и 0,0012 МПа соответственно, а через 360 мин соответствует 0,054 МПа и 0,071 МПа соответственно. Исходя их результатов видно, что в смесях с индивидуальной добавкой и комплексной органоминеральной добавкой наблюдается и подтверждается увеличение индукционного периода твердения, что коррелируется с данными по срокам схватывания (глава 5.2).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что добавление индивидуальной добавки и комплексной органоминеральной добавки к цементной смеси экспоненциально увеличивает пластическую прочность после индукционного периода гидратации цемента, благодаря чему смесь будет иметь необходимую пластичность для экструзии и последующее сохранение формы слоя под нагрузкой последующих слоев.

5.4 Влияние добавок на прочность цементного камня

Для исследования готовили высококонцентрированные цементные суспензии без добавки и с добавками: индивидуальной добавкой, комплексной органоминеральной добавкой и смеси индивидуальной добавки с аэросилом. Водоцементное соотношение использовали 0,35 во всех смесях. В минеральную дисперсную фазу вводили одинаковую концентрацию флороглюцинфурфурольного олигомера равную 0,2% по сухому веществу от массы цемента. Концентрация частиц диоксида кремния в комплексной органоминеральной добавке и в смеси индивидуальной добавки с аэросилом составляла 3 мг/мл. При приготовлении минеральных суспензий добавки вводили в воду затворения, после чего смешивали с минеральной дисперсной фазой и тщательно перемешивали. Затем суспензии заливали в формы в виде куба с длинных ребер 2x2x2 см. Распределение высококонцентрированных суспензий в формах проводили методом штыкования стеклянной палочкой, после чего проводили обработку форм вибрацией. Испытание проводили на автоматическом гидравлическом прессе «ПГМ-100МГ4» от СКБ «Стройприбор» в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 суток. Результаты определения прочности на сжатие представлены на рисунке 5.6.

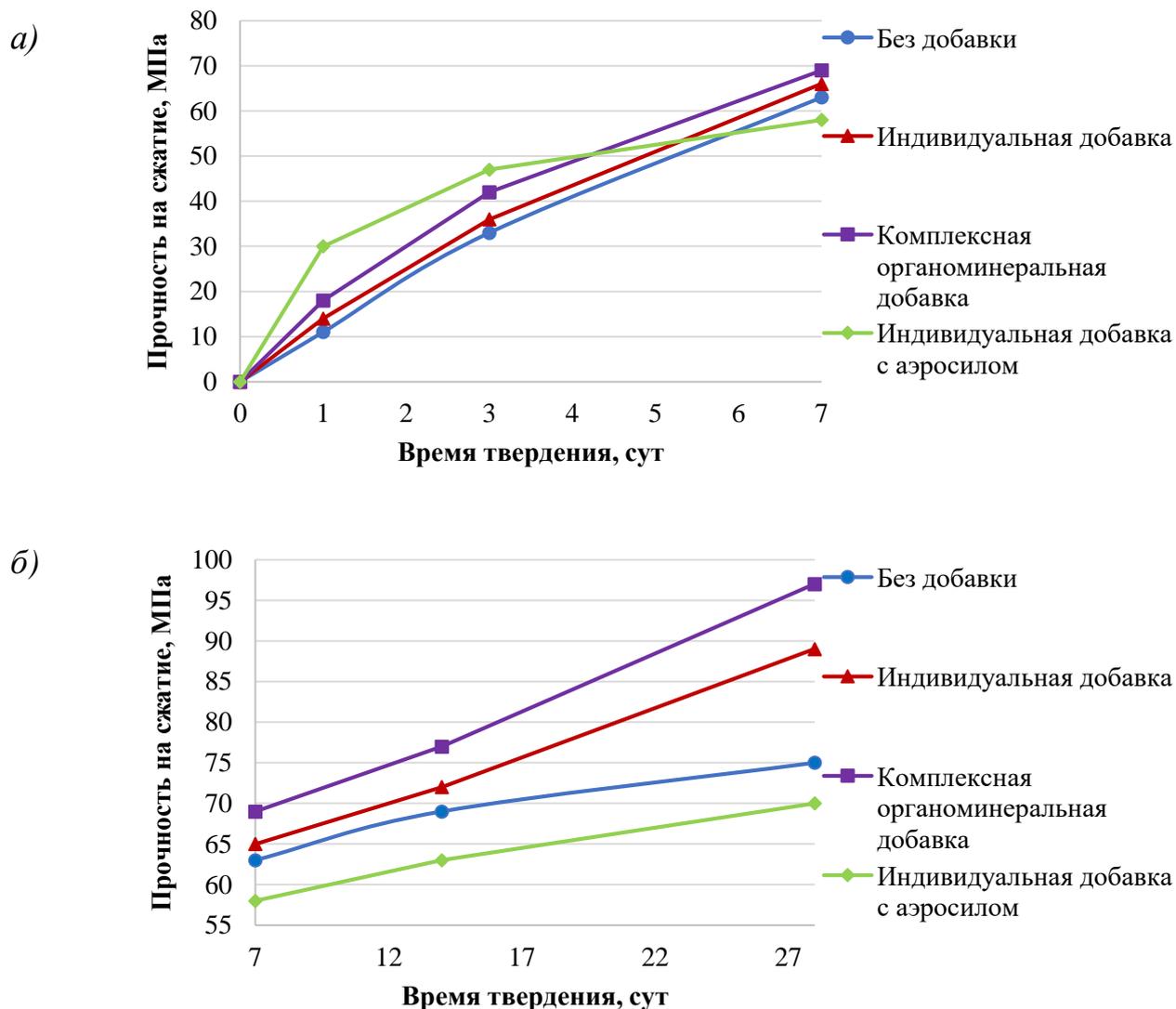


Рисунок 5.6 — Кинетика набора прочности цементного камня от вводимых добавок в возрасте от 1 суток до 7 суток (а) и от 7 суток до 28 суток (б)

Исходя из результатов видно, что при введении в высококонцентрированную суспензию индивидуальной добавки с концентрацией 0,2% по сухому веществу, ранняя прочность цементного камня снизилась на 21% по сравнению с цементным камнем без добавки. Скорее всего, это связано с тем, что часть добавки адсорбировалась на новообразованных кристаллах и затрудняла их рост. Марочная прочность цементного камня увеличилась на 19%.

При введении в высококонцентрированную суспензию комплексной органоминеральной добавки с концентрацией флороглюцинфурфурольного олигомера 0,2% по сухому веществу и с концентрацией наночастиц диоксида

кремния 3 мг/мл, ранняя прочность цементного камня возросла на 29 % по сравнению с цементным камнем без добавки, а марочная прочность увеличилась на 35%. А при введении в высококонцентрированную суспензию смеси индивидуальной добавки с аэросилом с концентрацией флороглюцинфурфуrolьного олигомера 0,2% по сухому веществу и с концентрацией частиц аэросила 3 мг/мл, ранняя прочность цементного камня возросла на 114 %, а марочная прочность цементного камня при этом снизилась на 7% [184].

Таким образом, установлено, что наночастицы диоксида кремния в составе комплексной органоминеральной добавки повышают прочность цементного камня как по сравнению с бездобавочным составом, так и по сравнению с индивидуальной добавкой. Анализируя процессы гидратации и твердения, можно сказать, что влияние органоминеральной добавки с nano-SiO_2 на цементные суспензии носит комбинированный характер. Во-первых, адсорбция олигомера на частицах SiO_2 и клинкерных фазах формирует гидратированный (адсорбционно-сольватный) слой, обеспечивающий электростатическую стабилизацию дисперсии и снижая вероятность коагуляционных контактов, что проявляется уменьшением предельного напряжения сдвига (τ_0) и изменением площади тиксотропной петли. Во-вторых, nano-SiO_2 участвует в пуццолановом взаимодействии с Ca(OH)_2 , приводя к раннему образованию C–S–H низкой базичности (низкого соотношения Ca/Si), уплотнению геля и росту прочности при оптимальных дозировках. В-третьих, поверхность SiO_2 может служить центром (подложкой) гетерогенного зародышеобразования продуктов гидратации. И как следствие этих процессов, комплексная органоминеральная добавка позволяет регулировать увеличение индукционного периода твердения с последующей интенсификацией периода ускорения набора прочности.

5.5 Выводы

1. Комплексная органоминеральная добавка снижает предельное динамическое напряжения сдвига цементных смесей на 88% по сравнению со смесями без добавок. Стоит отметить, что в сравнении с индивидуальной добавкой предельное динамическое напряжения сдвига практически не изменяется. Наночастицы диоксида кремния, входящие в состав комплексной органоминеральной добавки, не влияют на реологические свойства системы в начальный период, в отличие от частиц аэросила, которые увеличивают предельное динамическое напряжения сдвига смеси.

2. Комплексная органоминеральная добавка сокращает срок схватывания до 139 мин, обеспечивая баланс между замедлением и развитием прочности за счет направленного формирования консолидированных надмолекулярных структур силиката кальция, которые структурируют цементную матрицу. В случае использования индивидуальной добавки и аэросила, время схватывания сокращается до 79 мин ввиду того, что аэросил действует как ускоритель схватывания, ускоряя структурное образование цементного камня и увеличивая площадь взаимодействия между частицами, что ускоряет гидратацию на ранних сроках.

3. Добавление комплексной органоминеральной добавки к цементной смеси уменьшает пластическую прочность в начальный период, благодаря чему можно дополнительно снижать количество воды затворения, регулируя повышение пластической прочности смеси при сохранении необходимой пластичности для экструзии и сохранения формы слоя под нагрузкой последующих слоев.

4. Наночастицы диоксида кремния в составе комплексной органоминеральной добавки повышают раннюю прочность цементного камня на 29 %, а марочную прочность на 35% вследствие направленного формирования консолидированных надмолекулярных структур силиката кальция, которые структурируют цементную матрицу. Что крайне необходимо для строительной аддитивной технологии.

5. Комплексная добавка обладает высокой пластифицирующей способностью в цементных смесях, что позволяет получать пластическую прочность смеси равной около 0,07 МПа, требуемую для аддитивных технологий. Наночастицы диоксида кремния, входящие в состав комплексной добавки, способствуют формированию кристаллических сростков низкоосновных гидросиликатов кальция вместо первичных кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция, что способствует увеличению плотности и прочности цементного камня за счет заполнения структуры кристаллическими сростками на всех стадиях твердения.

6. Таким образом, влияние органоминеральной добавки с нано-SiO₂ на цементные суспензии носит комбинированный характер. Во-первых, адсорбция олигомера на частицах SiO₂ и клинкерных фазах формирует гидратированный (адсорбционно-сольватный) слой, обеспечивающий электростатическую стабилизацию дисперсии и снижая вероятность коагуляционных контактов, что проявляется уменьшением предельного напряжения сдвига (τ_0) и изменением площади тиксотропной петли. Во-вторых, нано-SiO₂ участвует в пуццолановом взаимодействии с Ca(OH)₂, приводя к раннему образованию C-S-H низкой базичности (низкого соотношения Ca/Si), уплотнению геля и росту прочности при оптимальных дозировках. В-третьих, поверхность SiO₂ может служить центром (подложкой) гетерогенного зародышеобразования продуктов гидратации.

6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ

6.1 Технология производства комплексной органоминеральной добавки

В рамках диссертационной работы была разработана технологическая схема полупромышленного производства комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния (рисунок 6.1) для апробации методики синтеза на предприятии ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол) и промышленного производства периодического действия (рисунок 6.2) для масштабирования производства комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния, на основании разработанного способа получения в лабораторных условиях.

Описание технологической схемы полупромышленного производства: в реактор 2 через отверстие 8, подается определенный объем раствора жидкого стекла при помощи перистальтического насоса 10, затем в реактор 2 подают щелочной компонент через отверстие 7, далее включают мешалку 3, после чего в рубашку 1 подается теплоноситель из термостата 5 для обогрева реактора 2. Температура раствора в реакторе 2 поддерживается с помощью термостата 5, которая контролируется цифровым термометром 4 и регулируется электронным контроллером 6. Раствор в реакторе 2 нагревают до 100°C в течение 2 часов, после истечения времени раствор охлаждают до 40°C. Затем в реактор 2 подают флороглюцин через отверстие 7 и нагревают реакционную смесь 70°C. Затем через отверстие 9, подается определенный объем фурфурола со скоростью 1 мл/мин при помощи перистальтического насоса 11. Синтез индивидуальной добавки происходит в течение 90 мин. Затем реакционную смесь охлаждают до 40°C и через отверстие 8, подается определенный объем раствора соляной кислоты со скоростью 10 мл/мин при помощи перистальтического насоса 10. Синтез комплексной

добавки происходит в течение 2 ч. После синтеза готовую комплексную добавку сливают через отверстие *14* в реакторе *2* по трубопроводу в накопительную емкость (на рисунке не обозначено).

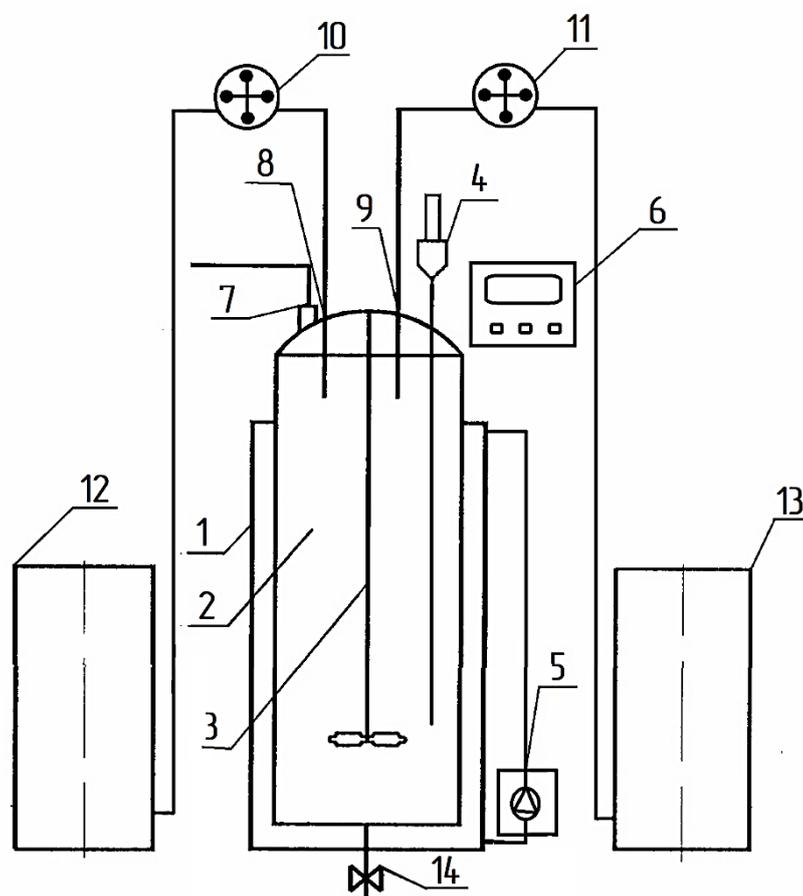


Рисунок 6.1 – Технологическая схема полупромышленного производства комплексной органоминеральной добавки:

1 – рубашка реактора; *2* – реактор, *3* – пропеллерная мешалка из фторопласта;
4 – цифровой термодатчик; *5* – термостат; *6* – электронный контроллер;
7–9 – загрузочные отверстия; *10–11* – перистальтические насосы; *12* – емкость для водного раствора; *13* – емкость для неводного раствора; *14* – сливной кран

Описание технологической схемы промышленного производства периодического действия [165], [186]: на первой стадии готовят раствор жидкого стекла для этого из объёмного дозатора *4* в реактор *5* поступает раствор жидкого стекла согласно рецептуре, затем в реактор *5* поступает очищенная вода согласно рецептуре. Полученный раствор нагревают в реакторе *5* до 100°C при помощи

паровой рубашки при перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки. В качестве теплоносителя в контуре реактора используется водяной пар. По истечению времени нагрев отключают и раствор охлаждают до 40°C.

На второй стадии проводят синтез индивидуальной добавки, для этого щелочной компонент транспортируется из склада сухого сырья 2 в массовый дозатор 3, там он дозируется согласно рецептуре и после открытия шибера массового дозатора поступает в реактор 5, где он растворяется в приготовленном модернизированном растворе жидкого стекла при перемешивании верхнеприводной мешалкой. Затем флороглюцин из склада сухого сырья 1 транспортируется по конвейеру в дозатор 3, где взвешивается его масса согласно рецептуре, после чего открывается шибер дозатора и реагент поступает в реактор 5, где он растворяется в реакционной смеси при перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки. Далее реакцию смесь нагревают в реакторе 5 до 70°C при помощи паровой рубашки. После выхода реакционной смеси на рабочую температуру синтеза, из склада жидкого сырья 6 перекачивается фурфурол в объёмный дозатор 4, где определяется его точный объём согласно рецептуре. Как только температура в реакторе 5 достигнет рабочей температуры 70°C, фурфурол перекачивают в реактор 5 со скоростью 100 мл/мин при тщательном перемешивании. При поступлении первой порции фурфурола начинается отсчет времени синтеза, который идет в течение 90 мин при поддержании целевой температуры в реакторе 5. После истечения времени синтеза реакционную смесь охлаждают до 70°C.

На третьей стадии проводят синтез комплексной добавки, для этого в реакционную смесь вводят из объёмного дозатора 4 раствор соляной кислоты согласно рецептуре, со скоростью 100 мл/мин при перемешивании верхнеприводной мешалкой. После завершения синтеза раствор комплексной добавки поступает в сушилку распылительного типа 7, где происходит полное обезвоживание комплексной добавки. Далее обезвоженная комплексная добавка

транспортируют на склад готовой продукции 9, после чего продукт упаковывается и отгружается потребителю.

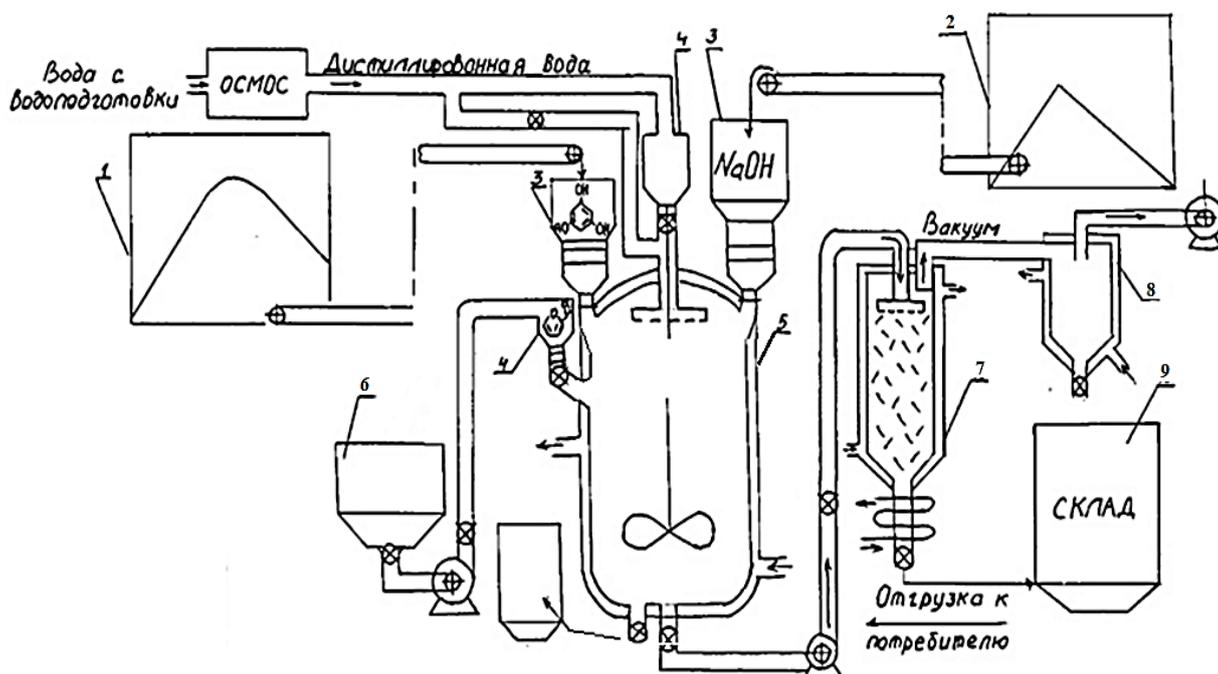


Рисунок 6.2 – Технологическая схема промышленного производства периодического действия комплексной органоминеральной добавки:

- 1–2 – склад сухого сырья; 3 – массовый дозатор; 4 – объёмный дозатор;
 5 – реактор; 6 – склад жидкого сырья; 7 – сушилка распылительного действия;
 8 – циклон; 9 – склад готовой продукции

Для апробации и внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство комплексной органоминеральной добавки (приложение А). Апробация разработанной технологии полупромышленного синтеза была проведена на предприятии ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол) при выпуске опытной партии комплексной органоминеральной добавки, изготовленной в отделе разработок (приложение Б). На основании проведенных испытаний подписан протокол о намерениях по производству комплексной органоминеральной добавки по разработанному регламенту при наличии заказа на продукцию (приложение В). Теоретические положения, результаты научно-квалификационной работы используются в подготовке студентов по направлению

бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология, магистратуры 28.04.03 – Наноматериалы, аспирантуры 04.06.01 – Химические науки, что отражено в рабочих программах дисциплин: «Коллоидная химия», «Прикладная химия», «Общая технология наносистем и наноматериалов», «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава» (приложение Г).

Таким образом, была проведена апробация методики синтеза комплексной органоминеральной добавки по разработанной технологической схеме полупромышленного производства на предприятии ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол). На основании проведенных испытаний и протокола о намерениях по производству комплексной органоминеральной добавки была разработана технологическая схема производства, предусматривающая полный цикл производства добавки от подготовки сырьевых компонентов до перевода готовой продукции на склад.

6.2 Расчет материального баланса

Технологическая схема (производства комплексной органоминеральной добавки (рисунок 6.2) является периодического действия, работающая 330 дней в году. Продолжительность выпуска происходит в течение 4 ч. По теоретическим расчетам предприятия, необходимо произвести 100 тонн комплексной добавки в год. Для изготовления комплексной органоминеральной добавки был рассчитан и составлен рецепт для технологической линии производства представленный в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Рецептурный план для производства комплексной органоминеральной добавки

Реагент	Весовая часть, %
Флороглюцин	100
Фурфурол	81,96
Щелочной компонент	50
Стекло натриевое жидкое	50

Расчет технологических параметров

Расчет эффективного количества времени работы производственной установки, ч:

$$\tau_{эф} = 24 \cdot \tau_{\partial} \quad (6.1),$$

где τ_{∂} – количество дней работы установки в год;

$$\tau_{эф} = 24 \cdot 330 = 7920 \text{ ч}$$

Расчет количества выпусков продукта в год:

$$n = \tau_{эф} / \tau \quad (6.2),$$

где $\tau_{эф}$ – эффективное время работы установки, ч; τ – длительность цикла производства, ч;

$$n = 7920 / 4 = 1980$$

Расчет массы добавки, получаемой за один цикл производства, кг;

$$G = N \cdot 1000 / n \quad (6.3),$$

где, N – масса выпускаемой добавки в год, кг; n – количество выпусков в год, шт.;

$$G = 1000 \cdot 1000 / 1980 = 50,50 \text{ кг}$$

Расчет рабочего объема реактора, м³:

$$V_p = V \cdot \varphi \quad (6.4),$$

где, V – объем реактора, м³; φ – коэффициент заполнения;

$$V_p = 2 \cdot 0,75 = 1,5 \text{ м}^3$$

Расчет массы добавки, получаемый за один выпуск производства с учетом практического выхода продукта, кг;

$$G_p = G \cdot \eta \quad (6.5),$$

где G – масса добавки, получаемая за один выпуск производства, кг;
 η – практический выход продукта, %;

$$G_p = 505,05 \cdot 0,85 = 42,92 \text{ кг}$$

Расчет массового расхода каждого сырьевого компонента для производства добавки за один выпуск, кг:

$$Z_{\text{реагента}} = G_p \cdot m_{\text{реагента}} / (m_{\text{флороглюцина}} + m_{\text{фурфурола}} + m_{\text{цел. комп}} + m_{\text{ж. стекло}}) \quad (6.6),$$

где G_p – масса добавки, получаемая за один выпуск производства с учетом выхода продукта, кг; m – весовые части сырьевого компонента, %;

а) флороглюцин:

$$Z_{\text{флороглюцин}} = 42,92 \cdot 100 / (100 + 81,96 + 50 + 50) = 15,22 \text{ кг}$$

б) фурфурол:

$$Z_{\text{фурфурол}} = 42,92 \cdot 81,96 / (100 + 81,96 + 50 + 50) = 12,48 \text{ кг}$$

в) щелочной компонент:

$$Z_{\text{щелочной компонент}} = 42,92 \cdot 50 / (100 + 81,96 + 50 + 50) = 7,61 \text{ кг}$$

г) жидкое стекло (в пересчете на сухое вещество):

$$Z_{\text{жидкое стекло}} = 42,92 \cdot 50 / (100 + 81,96 + 50 + 50) = 7,61 \text{ кг}$$

Расчет массового расхода каждого сырьевого компонента в год, кг:

$$X_{\text{реагента}} = Z_{\text{реагента}} \cdot n \quad (6.7),$$

где $Z_{\text{реагента}}$ – массовый расход компонента за цикл; n – количество циклов в год;

а) флороглюцин:

$$X_{\text{флороглюцин}} = 15,22 \cdot 1980 = 30136 \text{ кг}$$

б) фурфурол:

$$X_{\text{фурфурол}} = 12,5 \cdot 1980 = 24750 \text{ кг}$$

в) щелочной компонент:

$$X_{\text{щелочной компонент}} = 7,6 \cdot 1980 = 15048 \text{ кг}$$

г) жидкое стекло (в пересчете на сухое вещество):

$$X_{\text{жидкое стекло}} = 7,6 \cdot 1980 = 15048 \text{ кг}$$

По данным произведенных расчетов, были рассчитаны массы реагентов для производства комплексной органоминеральной добавки на выпуск, а также на год представленные в таблице 6.2.

Таким образом, можно производить комплексную органоминеральную добавку на основе флороглюцинофурфурольного олигомера с наночастицами диоксида кремния в промышленных условиях, с применением оборудования периодического действия. Зная расход сырьевых компонентов за год выпуска добавки, можно рассчитать рентабельность производства, а также рассчитать себестоимость готовой комплексной органоминеральной добавки и чистую прибыль производства.

Таблица 6.2 – Массы реагентов для производства комплексной органоминеральной добавки на один выпуск и на год

Сырьевой компонент	Масса сырьевого компонента, рассчитанная на выпуск производства, кг	Масса сырьевого компонента, рассчитанная на год производства, кг
Флороглюцин	15,22	30136
Фурфурол	12,48	24750
Щелочной компонент	7,61	15048
Жидкое стекло (в пересчете на сухое вещество)	7,61	15048

6.3 Выводы

1. Разработана технологическая схема полупромышленного производства и промышленного производства периодического действия комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния, на основании разработанного способа получения в лабораторных условиях, предусматривающая полный цикл работ от подготовки сырьевых компонентов до перевода готовой продукции на склад.

2. Произведен материальный и технологический расчет производства комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера с наночастицами диоксида кремния в промышленных условиях, с применением оборудования периодического действия. Исходя из полученных данным, при необходимости можно рассчитать рентабельность производства, себестоимость готовой комплексной органоминеральной добавки и чистую прибыль производства.

3. Разработан технологический регламент на производство комплексной органоминеральной добавки. Проведена апробация разработанной технологии полупромышленного синтеза на предприятии ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол) при выпуске опытной партии комплексной органоминеральной добавки, изготовленной в отделе разработок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Предложено решение научной задачи по получению тиксотропных высококонцентрированных минеральных суспензий с возможностью управления процессами структурообразования для выполнения требований строительной аддитивной технологии путем разработки ОМКД на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 .

Установлено, что флороглюцин не реагирует с щелочным компонентом и не разлагается при температуре до 70°C , в то время как фурфурол вступает в реакцию с щелочным компонентом даже при комнатной температуре, образуя побочные продукты. Основными продуктами разложения фурфурола являются фуриловый спирт и Na-соль пироглиевой кислоты. Показано, что скорость введения фурфурола влияет на химическое равновесие при синтезе добавки, что отражается на пластифицирующей способности олигомера. Определен оптимальный метод введения фурфурола способом капельного добавления, за счет которого уменьшается количество побочных продуктов.

Доказано, что примесь Na-соли пироглиевой кислоты с концентрацией более 1% от массы добавки значительно снижает ее пластифицирующую способность и функциональную стабильность. Установлено, что мономеры, использованные в работе, и побочные продукты синтеза, кроме фурилового спирта, не обладают пластифицирующими свойствами, в то время как очищенный фуриловый спирт имеет слабые пластифицирующие свойства.

Разработано лабораторное устройство StarXum 2.0, способное автоматически синтезировать добавки на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров, позволяющее обеспечивать повышенную точность всех этапов синтеза и исключать возможность систематических ошибок.

Установлено, что метод щелочного гидролиза позволяет получать наноразмерные частицы SiO_2 . При увеличении концентрации жидкого стекла наблюдается значительное увеличение количества частиц SiO_2 , что приводит к более быстрой коагуляции и образованию крупных агломератов. Температурное

воздействие оказывает влияние на рост агрегатов, что приводит к их оседанию. Доказано, что метод кислотного гидролиза позволяет получать частицы SiO_2 размером менее 10 нм при оптимальном соотношении растворов реактивов равных 2:1 об/об ($n\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$: HCl).

Разработан эффективный способ получения ОМКД на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO_2 , заключающийся в поэтапном синтезе олигомера и наночастиц SiO_2 с последующим их созреванием.

Предложен эффективный способ обезвоживания синтезированной в виде водной дисперсии ОМКД методом распыления при температуре 60°C , благодаря которому не происходит значительного роста частиц SiO_2 и не изменяется пластифицирующая способность и активность добавки.

Показано, что введение индивидуальной добавки в концентрации от 0,2% до 1,0% на стадии синтеза частиц, позволяет стабилизировать рост частиц (частицы медленно увеличиваются в размере), так как добавка адсорбируется на поверхности частиц, что способствует уменьшению тенденции частиц к агрегации. В 7-ми дневный период созревания размер частиц увеличивался в среднем в 2,5 раза (с 7 нм до 20 нм).

Установлено, что индивидуальная добавка увеличивает абсолютное значение ζ -потенциала частиц SiO_2 с -12 мВ до -48 мВ, тем самым усиливает электростатические силы отталкивания, что приводит к повышению агрегативной устойчивости суспензий. Показано, что при оптимальной концентрации индивидуальной добавки равной 0,2% от массы частиц SiO_2 , происходит необратимая мономолекулярная адсорбция добавки.

Разработана ОМКД способная снижать предельное динамическое напряжения сдвига цементных смесей на 88%. Установлено, что добавка обладает высокой пластифицирующей и водоредуцирующей способностью в цементных смесях, позволяющая получать пластическую прочность смеси около 0,07 МПа, требуемую для аддитивных технологий. Показано, что добавка способна сокращать срок схватывания смеси почти в 2 раза (начало – на 46%, а конец – на

52%), тем самым обеспечивая баланс между замедлением и развитием прочности смеси.

Установлено, что ОМКД повышает раннюю прочность цементного камня на 29 %, а марочную прочность на 35% по сравнению с цементным камнем без добавки вследствие интенсификации процессов гидратации и формирования более плотной и однородной структуры гидросиликатов кальция, обеспечивающих уплотнение цементной матрицы. Показано, что ОМКД на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO₂ классифицируется как пластифицирующая добавка I группы по ГОСТ 24211-2008.

Разработана технологическая схема полупромышленного и промышленного производства и регламент полупромышленного производства ОМКД на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO₂. Технология синтеза успешно апробирована на предприятии ЗАО «Осколцемент» при выпуске опытной партии.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях химической промышленности при производстве химических добавок для строительной индустрии.

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении: расширения спектра сырьевых материалов для синтеза добавок, применяемых в строительной индустрии; изучение влияния комплексной добавки на структурообразование в условиях промышленных объектов.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- Нано-SiO₂ – наночастицы диоксида кремния;
- АДТ – аддитивные технологии;
- 3D-печать – трехмерная строительная печать;
- 3D-модель – трехмерная модель;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- ζ – электрокинетический потенциал, мВ;
- ПАВ – поверхностно-активные вещества;
- В/Ц – водоцементное отношение;
- НИИЖБ – научно-исследовательский институт бетона и железобетона;
- $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/кг;
- pH – водородный показатель;
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ГХ – газовая хроматография;
- УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия;
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;
- УФ-спектр – ультрафиолетовый спектр;
- ИК-спектр – инфракрасный спектр;
- ПВДФ – поливинилиденфторид;
- ν – частота, см⁻¹;
- d – расплыв миниконуса, см;
- D_x – модальный (наивероятнейший) диаметр частиц, нм;
- $C_{равн}$ – равнозначная концентрация, кг/м³;
- Γ – адсорбция, кг/м³;
- ДЛФО – теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека;
- U_M – энергия молекулярного притяжения, Дж;
- U_Δ – энергия электростатического отталкивания, Дж;
- R² – коэффициент детерминации;
- τ – напряжение сдвига, Па;

τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па;

$\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, Па·с;

$\dot{\gamma}$ – градиент скорости сдвига, с⁻¹;

t – время, с;

C_m – концентрация по сухому веществу, % от массы дисперсной фазы;

$\Delta\tau_0$ – относительное изменение предельного напряжения сдвига;

R_m – пластическая прочность, МПа;

$R_{сж}$ – предел прочности на сжатие, МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тейлор, Х.* Химия цемента / Х. Тейлор : пер, с англ. А.И. Байковой, Т.В. Кузнецовой // М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. *Hewlett, Peter.* Lea's Chemistry of Cement and Concrete / Peter Hewlett // Ed Butterworth-Heinemann. – UK : Elsevier, 2003. – 1092 p.
3. *Батраков, В.Г.* Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков // М.: Стройиздат, 1990. – 400 с.
4. Superplasticizing admixture in concrete // Report of Joint Working Parti of the Cement Admixtures Association and the Cement and Concrete Association. – London, 1976. – 32 p.
5. *Ramachandran, V.S.* Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology / V.S. Ramachandran // English : Noyes Publications, 1995. – 1183 p.
6. *Батраков, В.Г.* К вопросу о модифицировании бетонов олигомерами / В.Г. Батраков // Исследование и применение бетонов с суперпластификаторами. – М.: НИИЖБ, 1982. – 60 с.
7. *Теоряну, И.* Теоретические соображения и экспериментальные данные относительно механизма действия сверхразжижающих добавок в бетоне / Теоряну И., Молдован В. // Пер. с рум. из журн., 1983. – № 2. – С. 67–71. ГПНТБ СССР. № И–17776.
8. *Ломаченко, В.А.* Суперпластификатор для бетонов СБ-3 / В.А. Ломаченко // Физико-химия строительных материалов. – М.: МИСИ, БТИСМ, 1983. – С. 6–12.
9. *Чернов, В.Е.* Применение пластифицирующих добавок из отходов предприятий в производстве строительных материалов / В.Е. Чернов, И.М. Киселев // Теория и практика применения суперпластификаторов в бетоне : тез. докл. к зон. конф. – Пенза, 1990. – С. 74–75.
10. *Коровкин, М.О.* Новый пластификатор из отходов производства антибиотика / М.О. Коровкин, И.Б. Власов // Теория и практика применения

- суперпластификаторов в бетоне : тез. докл. к зон. конф. - Пенза, 1990. – С. 67–68.
11. *Henning, O.* Beeinflussung des Flissverhaltens von Flischmontoln charch oberflächenaktive Zusätze / Henning O., Coretszki L. // *Betontechnik*. – 1980. – № 6. – P. 15–17.
 12. *Иванов, В.М.* Классификация пластифицирующих добавок по эффекту их действия / В.М. Иванов [и др.] // *Бетон и железобетон*. – 1981. – ЛГ 4. – С. 33–37.
 13. ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 24211-2003; Введ. 01.01.2011. – М.: Изд-во стандартов, 29.04.2010.
 14. *Aitkin, P.C.* High-Performance Concrete / P.C. Aitkin // CRC Press. – London : 1st Edition, 2016. – 624 p.
 15. *Flatt, R.* Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Elsevier. / R. Flatt, I. Schöber // *Understanding the Rheology of Concrete*, 2012. – P. 144–208.
 16. *Plank, J.* Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption / J. Plank, C. Hirsch. // *Cement and Concrete Research*. – UK : 1st Edition, 2007. – P. 537–542.
 17. *Zongjin, Li.* Advanced Concrete Technology / Li Zongjin // UK : John Wiley Sons, 2011. – 528 p.
 18. *Wang, K.* Effects of superplasticizers on workability and strength of concrete / K. Wang, D. Trejo // *Journal of Materials in Civil Engineering* UK : 1st Edition, 2014. – 528 p.
 19. *Рамачандран, В.С.* Добавки в бетон. Справочное пособие / В.С. Рамачандран; пер, с англ. Т.И. Розенберг, С.А. Болдырев // М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
 20. *Colleparidi, M.* Water reducers/retarders / M. Colleparidi // *Cement and Concrete Composites*. – English : 1st Edition, 2003. – P. 401–407.

21. *Gjorv, O.E.* Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments / O.E. Gjorv // U.S. : CRC Press, 2014. – 270 p.
22. *Mehta, P.K.* Concrete: Microstructure, Properties, and Materials / P.K. Mehta // UK : McGraw-Hill, 2014. – 659 p.
23. *Flatt R.J.* Superplasticizers and the rheology of concrete. / R.J. Flatt, I. Schober // Cement and Concrete Research. – 2012. – V. 2. – № 42. – P. 123–138.
24. *Li, H.* Multi-functional Admixtures for Modern Concrete. / H. Li Y. Wang, Q. Wu. // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2019. – № 124. – P. 105834.
25. *Chun, B.* Economic Benefits of Using Multifunctional Admixtures in Concrete. / B. Chun, S. Hong, J. Lee // Construction Economics and Building. – 2018. – 394 p.
26. *Lee, H.* Multi-functional Admixtures for High-performance Concrete / H. Lee, J. Choi, D. Kim. // Cement and Concrete Research. – 2019. – № 124. – P. 105834.
27. *Bedada, K.* Review on Advances in Bio-based Admixtures for Concrete / K. Bedada, A. Nyabuto, I. Kınotı, J. Marangu // Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies, – 2023. – V. 4. – № 8. – P. 344–367.
28. *Choi, S.* Corrosion Inhibiting and Waterproofing Admixtures for Concrete / S. Choi, M. Park, S. Kwon. // Materials Performance and Characterization. – 2022. – V. 4. – № 95. – P. 38–51.
29. *Kim, S.* Nanomaterial-based Admixtures for High-performance Concrete / S. Kim, Y. Lee, H. Park. // Advanced Construction Materials. – 2020. – V. 3. – № 69. – P. 88–93.
30. *Scrivener, K.L.* Use of nanomaterials in cement and concrete / K.L. Scrivener, D.P. Bentz // Nanotechnology in Construction. – 2014. – P. 245–256.
31. *Ji, T.* Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume / T. Ji, H. Zhang // Construction and Building Materials. – 2013. – № 29. – P. 68–75

32. *Singh, L.P.* Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review / L.P. Singh, S.R. Karade // *Construction and Building Materials*. – 2012. – V. 11. – № 24. – P. 2085–2097.
33. *Ji, T.* Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂ / T. Ji // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – V. 10. – № 35. – P. 1943–1947.
34. *Chen, J.* Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications / J. Chen, C.S. Poon // *Building and Environment*. – 2009. – V. 9. – № 44. – P. 1899–1906.
35. *Lee, S.H.* Self-cleaning and air purifying properties of titanium dioxide cement mortars using TiO₂ photocatalyst / S.H. Lee, J.H. Choi // *Journal of Cleaner Production*. – 2013. – № 39. – P. 258–265.
36. *Siddique, R.* Influence of natural pozzolans on fresh properties and shrinkage of self-compacting concrete / R. Siddique, J. Klaus // *Construction and Building Materials*. – 2009. – V. 3, № 23. – P. 1282–1287.
37. *Han, B.* Reinforcement effect and mechanism of nano-alumina on mechanical and thermal properties of cement-based materials / B. Han, L. Zhang, C. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2013. – № 48. – P. 983–991.
38. *Wu, Z.* Influence of nano-silica and nano-Fe₂O₃ on hydration and microstructure of ultra-high performance concrete / Z. Wu, C. Shi, K.H. Khayat // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – № 74. – P. 1–12
39. *Bediako, M.* Chemical, physical and mechanical properties of blended cement with iron oxide nanoparticles / M. Bediako, A.A. Adjaottor // *Case Studies in Construction Materials*. – 2015. – № 3. – P. 83–90.
40. *He, L.* The influence of nano-CaCO₃ on the properties of cement paste. / L. He, J.J. Beaudoin // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 9. – № 42. – P. 2834–2840.
41. *Dimov, D.* Ultrahigh performance nanoengineered graphene–concrete composites for multifunctional applications / D. Dimov, I. Amit, O. Gorrie // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – V. 20. – № 26. – P. 2996–3000.

42. *Lu, C.* Graphene oxide–cement composite with improved mechanical properties / C. Lu, Y. Zhu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 22. – № 6. – P. 20473–20480.
43. *Ly, S.* Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites / S. Ly, S. Ting, Y. Xia // *Construction and Building Materials*. – 2013. – № 49. – P. 121–127.
44. *Scrivener, K.L.* Use of nanomaterials in cement and concrete / K.L. Scrivener, D.P. Bentz // *Nanotechnology in Construction*. – 2014. – № 2. – P. 245–256.
45. *Sanchez, F.* Nanotechnology in concrete – A review / F. Sanchez, K. Sobolev // *Construction and Building Materials*. – 2010. – V 24. – P. 2060–2071.
46. *Артамонова, О.В.* Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография / О.В. Артамонова // Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2016. – 100 с.
47. *Каприело, С.С.* Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Ю.Р. Кривобородов // *Бетон и железобетон*. – 1992. – № 7. – С. 4–7.
48. *Королёв, А.С.* Мелкозернистые бетоны с нанодобавками синтетического цеолита / А.С. Королев, Э.Ш. Хакимова // *Бетон и железобетон*. – 2008. – № 6. – С. 13–15.
49. *Коротких, Д.Н.* О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М. Чернышев // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2009. – №2. – С. 42–49
50. *Комохов, П.Г.* Высокопрочный бетон на основе элементов нанотехнологии по методу золь-гель / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, А.М. Сычева // *Материалы IX академических чтений РААСН, Пенза: Изд-во ПГУАС, 2006. – Часть II. – С. 8–10.*
51. *Sanchez, F.* Nanotechnology in concrete – A review / F. Sánchez, K. Sobolev // *Construction and Building Materials*. – 2010. – V. 11. – № 24. – P. 2060–2071.

52. *Zlenko, M.A.* Additive technologies in mechanical engineering / Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylina I.N. // Training manual SPb,: SPbGU. – 2013. – P. 221.
53. *Chel, L.* The resarch status and develpment trend of additive manufacturing technology / L. Chel // The International Journal of Advancd Manufacturing Technology. – 2016. – № 1. – P. 1–9.
54. *Gabson, I.* Additive manufacturing technologies / I. Gabson, D. Rosen, B Sticker // NewYork: Springer. – 2010. – № 2. – P. 218.
55. *Bos, F.P.* Additive manufacturing of concete in construction: potentials and chalenges of 3D concete printing / F.P. Bos, R.J. Wolfs, Z.Y. Ahmed, T.A. Salet // Virtual and Physical Prototyping. – 2007. – T. 11. – № 3. – P. 143.
56. Pat. CN10481891A. 3D printing cement based material and preparation method thereof / Y. Tianong, L. Qiaoling. – 2015.
57. *Gibson, Ian.* Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing / Ian Gibson, David Rosen, Brent Stucker. – UK: Springer, 2014. – 498 p.
58. *Kuznetsov, V.A.* Additive technologies in construction: Current state and prospects / V.A. Kuznetsov, A.S. Denisov // Construction of unique buildings and structures. – 2019. – № 2. – P. 8–17.
59. *Garcia, M.* Improving Adhesion Strength in 3D Printed Structures Using Novel Adhesive Additives / M. Garcia // Journal of Adhesion Science. – 2020. – V. 30. – № 3. – P. 112–125.
60. *Garcia-Lopez, D.* Contour crafting–state of the art. / D. Garcia-Lopez, B. Khoshnevis // Automation in Construction. – 2005. – V. 5. – № 14. – P. 661–681.
61. *Pohl, A.* Additive Manufacturing Technologies in the Construction Industry / A. Pohl // In Handbook of Manufacturing Engineering and Technology. – 2018. – № 1. – P. 1–24.
62. *Lim, S.* Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete / S. Lim, R. Buswell, T.T. Le, S.A. Austin // Materials and Structures. – 2012. – V. 8. – № 48. – P. 1221–1232.

63. *Полуэктова, В.А.* Регулирование агрегативной устойчивости бинарных полимерминеральных дисперсий / В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, Н.И. Черкашина, Е.П. Кожанова, **С.А. Старченко** // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. – Т. 15. – № 3. – С. 258–266. – DOI: 10.15828/2075-8545-2023-15-3-258-266.
64. *Chindaprasirt, R.* Effect of Cenospheres on the Performance of Various Cement Composites / R. Chindaprasirt // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2009. – Т. 21. – № 9. – P. 480–487.
65. *Kim, B.G.* Slump improvement mechanism of alkalis in PNS superplasticized cement pastes / B.G Kim, S.P. Jiang, S.A. Austin // Mat. Struct. – 2000. – № 33. – P. 363–369.
66. *Lee, K.* Enhancing Mechanical Properties of 3D Printed Structures with Fibrous Additives / K. Lee // Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 40. – № 4. – P. 220–235.
67. *Perrot, A.* Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques / A. Perrot, D. Rangeard, A. Pierre // Materials and Structures. – 2016. – V. 4. – № 49. – P. 1213–1220.
68. *Tay, Y.W.* Printability region for 3D concrete printing using slump and slump flow test / Y.W. Tay, Y. Qian, M.J. Tan // Composites Part B: Engineering. – 2019. – № 174. – P. 107019.
69. *Panda, B.* Improving the 3D printability of high volume fly ash mixtures via the use of nano attapulgite clay / B. Panda, S. Ruan, C. Unluer // Composites Part B: Engineering. – 2020. – № 183. – P. 107688.
70. *Kruger, J.* 3D concrete printing: a lower bound analytical model for buildability performance quantification / J. Kruger, S. Zeranka // Automation in Construction. – 2019. – № 106. – P. 102904.
71. *Ma, G.* Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing / G. Ma, L. Wang, // Construction and Building Materials. – 2020. – № 245. – P. 118444.

72. *Li, V.C.* Engineered cementitious composites for structural applications / V.C. Li, T. Kanda // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 1998. – V. 2. – № 10. – P. 66–69.
73. *Kwon, H.B.* Time-dependent rheology of thixotropic cement paste for extrusion-based 3D printing / H.B. Kwon, J.K. Kim // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – № 123. – P. 105781.
74. *Malaeb, Z.* 3D concrete printing: Machine and mix design / Z. Malaeb, H. Hachem, A. Tourbah, T. Maalouf // *International Journal of Civil Engineering and Technology*. – 2015. – V. 6. – № 6. – P. 14–22.
75. *Wang, L.* Coloration Techniques for Additive Manufacturing in Construction. / L. Wang // *Construction Pigments Journal*. – 2018. – V. 12. – № 1. – P. 55–68.
76. *Perrot, A.* Structural build-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques / A. Perrot, D. Rangeard, A. Pierre // *Materials and Structures*. – 2018. – V. 4. – № 49. – P. 1221–1232.
77. *Kazemian, A.* Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture / Yuan X., Cochran E., Khoshnevis, B. // *Construction and Building Materials*. – 2017. – № 145. – P. 639–647.
78. *Tay, Y.W.* 3D printing trends in building and construction industry: a review / Panda B., Paul S.C., Noor Mohamed N.A., Tan M.J., Leong K.F. // *Virtual and Physical Prototyping*. – 2017. – V. 3. – № 12. – P. 261–276.
79. *Bos, F.P.* Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing / Bos F.P., Wolfs R.J., Ahmed Z.Y., Salet T.A. // *Virtual and Physical Prototyping* – 2017. – V. 3. – № 11. – P. 209–225
80. *Smith, J.* Recent Advances in Additive Technologies for Construction / J. Smith // *Construction Materials Review*. – 2020. – V. 25. – № 3. – P. 25–45.
81. *Johnson, A.* Innovations in Binders and Additives for 3D Printing Concrete / A. Johnson // *Journal of Advanced Construction Materials*. – 2019. – V. 18. – № 2. – P. 87–102.

82. *Pacheco-Torgal, F.* Influence of Superplasticizers on Cement Workability and Rheology / F. Pacheco-Torgal // *Rheology: Concepts, Methods, and Applications.* – 2012. – № 1. – P. 389–408.
83. *Ramachandran, V.S.* Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology / V.S. Ramachandran. – UK : William Andrew, 1996. – 1183 p.
84. *Sakai, Y.* Relationship between Water Permeability and Pore Structure of Cementitious Materials / Y. Sakai // *Mag. Concr. Res.* – 2019. – P. 1–31.
85. *Proske, T.* Eco-Friendly Concretes with Reduced Water and Cement Content: Mix Design Principles and Experimental Tests / T. Proske, S. Hainer, M. Rezvani, C. Graubner // *Constr. Build. Mater. J.* – 2016. – № 67. – P. 63–87.
86. *Mindess, S.* Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology / Mindess S. – UK: William Andrew, 1996. – 1183 p.
87. *Sobolev, K.* Modified Superplasticizers for Concrete with High Content of Mineral Additions / K. Sobolev, J. Sanchez // *Advances in Cement Research.* – 2013. – Т. 25. – № 1. – P. 42–52.
88. *Nikulina, A.V.* Synthesis and Properties of New Superplasticizer Based on Lignosulfonates / A.V. Nikulina // *Procedia Engineering.* – 2015. – № 117. – P. 678–683.
89. *Чувушкин, Е.М.* Органический синтез: Способы синтеза органических соединений / Е.М. Чувушкин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1980. – 405 с.
90. *Монаков, С.В.* Гетероциклические соединения: Методы определения / С.В. Монаков. – 1-е изд. – М.: Высшая школа, 1992. – 102 с.
91. *Полуэктова, В.А.* Регулирование реологических свойств и агрегативной устойчивости водных минеральных суспензий суперпластификатором на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.11 / Полуэктова Валентина Анатольевна. Белгород: БГТУ, 2006. – 162 с.

92. *Полуэктова, В.А.* Закономерности поверхностных явлений и модифицирования полимерминеральных дисперсий для аддитивных технологий: дисс. ... д-р. техн. наук: 02.00.11 / Полуэктова Валентина Анатольевна. Белгород: БГТУ, 2021. – 517 с.
93. *Шаповалов, Н.А.* Регулирование агрегативной устойчивости минеральных суспензий олигомерными ароматическими электролитами: дисс. ... д-р техн. наук: 02.00.11 / Шаповалов Николай Афанасьевич. Белгород, 1999. – 244 с.
94. *Ломаченко, В.А.* Разработка и изучение коллоидно-химических свойств суперпластификаторов для бетонов на основе термореактивных олигомеров: дисс. ... канд.техн. наук: 02.00.11 / Ломаченко Владислав Александрович. Белгород: БГТУ, 1984. – 245 с.
95. *Слюсарь, А.А.* Реологические свойства и агрегативная устойчивость водных минеральных суспензий с модификаторами на основе оксифенолфурфурольных олигомеров: дисс. ... д-р. техн. наук: 02.00.11 / Слюсарь Анатолий Алексеевич. Белгород: БГТУ, 2009. – 408 с.
96. *Помогайло, А.Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
97. *Королев, Е.В.* Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении / Е.В. Королев // Научный интернет журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2009. – № 1. – С. 66–79.
98. *Масалов, В.М.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур / В.М. Масалов, Н.С. Сухина, Г.А. Емельченко // Физика твердого тела. – 2011. – Том 53. – № 6. – С. 100–105.
99. *Brinker, S.J.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / S.J. Brinker, G.W. Scherer // New York: Academic Press, 1990. – 380 p.
100. *Hilair, R.K.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry / Hilair R.K. // New York: Wiley, 1979. – 450 p.

101. *Шальнева, Н.В.* Жидкое стекло. Получение, состав, структура и свойства: метод. указания к выполнению лабораторной работы / Н.В. Шальнева, О.В. Агейкина // Тюменский индустриальный университе. – V. 1-е изд. Тюмень: Издательский центр БИК: ТИУ, 2016. – 36 с.
102. *Шабанова, Н.А.* Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
103. *Jeffrey Brinker, C.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. Jeffrey Brinker, W. Scherer // George : Academic Press, 2013. – 912 p.
104. *Chaudhuri, R.G.* Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / R.G. Chaudhuri, S. Paria // Chemical reviews. – 2012. – Т. 4. – № 112. – P. 2373–2433.
105. *Kumar, A.* Colloidal Chemistry Aspects of Nanotechnology / A. Kumar, V. Vyas, A. Pathak, P. Kumar // In Applications of Nanotechnology – 2021. – P. 49–64.
106. *Russel, W.B.* Schowalter Colloidal Dispersion / W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter // London : Cambridge University Press, 1991. – 525 p.
107. *Binks, P.* Colloidal Particles at Liquid Interface / P. Binks, S. Bernard, T. Horozov // U.S. : Cambridge University Press, 2006. – 487 p.
108. *Cheng, D.C.-H.* Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids / D.C.-H. Cheng, F. Evans // British Journal of Applied Physics. –1965. – № 11(16). – P. 1599–1617.
109. *Jerome, A.* Colloid Chemistry / Alexander Jerome // English : BiblioBazaar, 2009. – 109 p.
110. *Dukhin, S.* Ultrasound for characterizing colloids / S. Dukhin, J. Andrei, Goetz Philip // NY : Elsevier Science, 2002. – 372 p.
111. *Jacob, N.* Intermolecular and Surface Forces / N. Jacob // London : Academic Press, 2011. – 704 p.

112. *Ariga, K.* Layer-by-layer self-assembled shells for drug delivery / K. Ariga, Y.M. Lvov, K. Kawakami, Q. Ji, J. Hill // *Advanced drug delivery reviews*. – 2011. – Т. 9. – № 63. – P. 762–781.
113. *Tattersall, G.H.* The Rheology of Fresh Concrete / G.H. Tattersall, P.F. Banfill // University of Michigan : Pitman Advanced Pub, 2007. – 356 p.
114. *Моррисон, И.Д.* Электрокинетика коллоидных систем / И.Д. Моррисон // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – Т. 157. – № 1. – С. 1–18.
115. *Смолуховский, М.* Электрофорез и его применение в коллоидной химии / М. Смолуховский // Москва: Изд-во: Наука, 1970. – 300 с.
116. *Джонсон, С.Б.* Влияние химии поверхности на стабильность суспензий / С.Б. Джонсон, Р.А. Смит, К.Т. Уильямс // *Langmuir*. – 2010. – Т. 26. – № 15. – С. 12345–12356.
117. *Ландау, Л.Д.* Теория поля / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва: Изд-во: Физматлит, 2006. – 400 с.
118. *Guowei, W.* One-pot fabrication of palladium nanoparticles captured in mesoporous polymeric monoliths and their catalytic application in C–C coupling reactions / W. Guowei, K. Dhiman, U. Hiroshi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 451. – P. 184–188.
119. *Шаповалов, Н.А.* Влияние олигомерных электролитов на агрегативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий / Н.А. Шаповалов, А. А. Слюсарь, О.А. Слюсарь // *Коллоидный журнал*. – 2006. – V. 68. – № 3. – С. 384–390.
120. *Фролов, Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – 3-е изд. – М.: Химия, 2004. – 464 с.
121. *Паховчишин, С.В.* Определение предела текучести дисперсий, проявляющих тиксотропные и дилатантные свойства / С.В. Паховчишин // *Коллоидный журнал*. – 2005. – V. 67. – № 5. – С. 718–719.

122. *Bingham, C.* Eugene Cook Fluidity and Plasticity: By Eugene C. Bingham / Eugene Cook Bingham // U.S. : McGraw-Hill Book Company, Incorporated, 1922. – 440 p.
123. *Byron Bird, R.* Transport Phenomena / R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot R // UK : John Wiley & Sons, 2006. – 926 p.
124. *Schutter, G.* Evaluation of Water Absorption of Concrete as a Measure for Resistance against Carbonation and Chloride Migration / De. Schutter, G // Mater. Struct. – 2004. – V. 37. – P. 591–596.
125. *Fennis, S.* Compaction-Interaction Packing Model: Regarding the Effect of Fillers in Concrete Mixture Design / S. Fennis, J. Walraven, J. Uijl // Mat. Struct. – 2013. – V. 46. – P. 463–478.
126. *Barth, J.A.* Beiblatter zu den Annalen der Physik und Chemie / J.A. Barth // U.S. : Academic Press, 2007. – 1013 p.
127. *Alexander, Y.* Rheology: Concepts, Methods, and Applications / Y. Alexander, A. Malkin, I. Isayev // UK : Elsevier, 2002. – 536 p.
128. *Бибик, Е.Е.* Реология дисперсных систем / Е.Е. Бибик // Л.: Изд-во Ленингр. унта, 1981. – 172. – 59 с.
129. *Савицкая, В.А.* Влияние водорастворимых полимеров на устойчивость и реологические свойства суспензий волокнистого активированного угля / В.А. Савицкая, В.П. Певар, Д.Д. Гриншпан // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 1. – С. 93–99.
130. *Lopacin, R.* Reology of cement pastes / R. Lopacin // Cementa. – 1982. – № 4. – P. 243–260.
131. *Слюсарь, А.А.* Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфурольных олигомеров / А.А. Слюсарь, Н.А. Шаповалов, В.А. Полуэктова // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С. 42–43.
132. *Щукин, Е.Д.* Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина // 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.

133. *Рахимбаев, Ш.М.* Реологические свойства пеноцементных систем с 138 добавкой анионного пенообразователя / Ш.М. Рахимбаев, Л.Д. Шахова ; БГТУ им. В. Г. Шухова // Вестн, докл. : науч. - теорет. журн. – 2003. – № 4.4. – С. 6–14.
134. *Chistykov, B.E.* Theory and Practical application aspects of Surfactants in Surfactants: Chemistry / B.E. Chistykov // Interfacial Properties, application ced V. Femerman. – 2001. – V. 13. – P. 511–618.
135. *Bauer, W.H.* Thixotropy and Dilatancy / W.H. Bauer, E.A. Collins // Rheology. Theory and applications : Academic Pren. – 2002. – P. 423–459.
136. *Обласова, Л.З.* К вопросу о взаимосвязи физико-химических показателей растворов С-3 и свойств бетонных смесей и бетонов/ Л.З. Обласова, Е.Б. Перельман, И.С. Макарова, Г.Д. Харламович // Теория и практика применения суперпластификаторов в бетоне : тез. докл. к зон. конф. – Пенза, 1990. – С. 53–54.
137. *Гончаров, Ю.И.* Минералогия и особенности реологии глин каолинит-иллитового состава / Ю.И. Гончаров, Е.А. Дороганов, К.В. Жидов // Стекло и керамика. – 2003. – № 1. – С. 19–23.
138. *Mehta, P.* Concrete: Microstructure, Properties, and Materials / P. Mehta, J. Paulo, M. Monteiro // University of California : McGraw-Hill Education, 2006. – 659 p.
139. *Neville Adam, M.* Properties of Concrete / Adam M. Neville // University of California : Pearson, 2017. – 846 p.
140. *Scrivener, K.L.* Hydration of cementitious materials, present and future. / K.L. Scrivener, A. Nonat // Cement and Concrete Research. – 2011. – Т. 7. – № 41. – P. 651–665.
141. *Gartner, E.M.* Hydration of portland cement / E.M. Gartner // Structure and Performance of Cements. – 2004. – № 4. – P. 129–144.
142. *Juenger, M.C.* The use of nitrogen adsorption 6to assess the microstructure of cement paste / M.C. Juenger, H.M. Jennings // Cement and Concrete Research. – 2002. – V.11. – № 32. – P. 1873–1883.

143. *Thomas, J.J.* Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development / J.J. Thomas, J.J. Biernacki, J.W. Bullard, S. Bishnoi, J.S. Dolado, G.W. Scherer, A. Luttge // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – V.12. – № 41. – P. 1257–1278.
144. *Mindess, S.* *Sidney Concrete*. Prentice Hall / Sidney Mindess, J. Francis Young, David Darwin // U.S. : Prentice Hall, 2003. – 644 p.
145. *Pigeon, M.* *Durability of Concrete in Cold Climates* / M. Pigeon, R. Pleau // U.S. : CRC Press, 2010. – 212 p.
146. *Flatt, R.J.* Superplasticizers and the rheology of concrete / R.J. Flatt, I. Schober, // *In Understanding the Rheology of Concrete*. – 2012. – № 1. – P. 144–208.
147. *Rixom, M.R.* *Chemical Admixtures for Concrete* / M.R. Rixom, P. Noel // U.S. : E.F.N. Spon, 2007. – 306 p.
148. *Pane, I.* A new model for the degree of hydration and the development of the microstructure in concrete / I. Pane, W. Hansen // UK : 1st Edition, 2005. – 659 p.
149. *Bentz, Dale P.* Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model / Dale P. Bentz, J. Garboczi Edward // *Cement and Concrete Research* 21, 1991. – P. 325–344.
150. *Jennings Hamlin, M.* A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste / M. Jennings Hamlin // *Cement and Concrete Research* 30, 2000 – P. 101–116.
151. *Bazant Zdenek P.* Physical model for steel corrosion in concrete sea structures-theory / P. Bazant Zdenek // *Journal of the Structural Division* 105, 1979 – P. 1137–1153.
152. *William, R.S.* *Review Annual Review of Fluid Mechanics* / R.S. William // U.S. : Annual Reviews, Incorporated, 2008. – 626 p.
153. *Barnes, H.A.* *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* / H.A. Barnes // UK : Elsevier, 2002. – 106 p.
154. *Coussot, P.* *Physical Review Letters* / P. Coussot // U.S. : University of California, 2002. – 27 p.

155. *Moller, P.C.* Physical Review / P.C. Moller // U.S. : University of Michigan, 2009. – 4345 p.
156. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1984. – 56 с.
157. *Feys, D.* Extension of the Reiner–Riwlin equation to determine modified Bingham parameters measured in coaxial cylinders rheometers / D. Feys, J.E. Wallevik, A. Yahia, K.H. Khayat, O.H. Wallevik // Materials and Structures. – 2013. – № 1–2(46). – P. 289–311.
158. *Yahia, A.* Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture / A. Yahia, K.H. Khayat // Materials and Structures. – 2003. – № 6(36). – P. 402–412. – DOI:10.1007/BF02481066.
159. *Feys, D.* Evaluation of Time Independent Rheological Models Applicable to Fresh Self-Compacting Concrete / D. Feys, R. Verhoeven, G. Schutter // Applied Rheology. – 2007. – № 5(17). – P. 56241–56244.
160. *Roussel, N.* Computational modeling of concrete flow: general overview / N. Roussel, M.R. Geiker, F. Dufour, L.N. Thrane, P. Szabo // Cement and Concrete Research. – 2007. – № 37. – P. 1298–1307.
161. Приборы для определения удельной поверхности и среднего размера частиц дисперсных материалов ПСХ-10а и ПСХ-10аК [Электронный ресурс]. URL: http://granat-e.ru/psx_10a.html.
162. *Полуэктова, В.А.* Влияние суперпластификатора СБ-ФФ на фазовый состав цементного камня / В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, В.М. Малиновкер // Научные труды SWORLD. – 2014. – том 7. – № 4. – С. 10–15.
163. *Мухачева, В.Д.* Особенности синтеза флороглуоцин-фурфурольного модификатора / В.Д. Мухачева, **С.А. Старченко** // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Материалы конференции, Белгород, 01–20 мая 2017 года. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – С. 1678–1682.

164. Ноу-хау № 20170029. Устройство StarXum 2.0 для автоматического синтеза оксифенолфурфурольных суперпластификаторов для бетонов // В.А. Полуэктова, **С.А. Старченко**. Заявитель и правообладатель: БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – 4 с.
165. Ноу-хау № 20170025. Способ получения флороглюцинфурфурольного суперпластификатора // В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, **С.А. Старченко**. Заявитель и правообладатель: БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – 5 с.
166. *Poluektova, V.A. Features of the Chemical Interaction of 2-Furaldehyde and 1,3,5-Trihydroxybenzene in an Alkaline Medium to Obtain a Plasticizing Additive / V.A. Poluektova, N.I. Cherkashina, **S.A. Starchenko**, D.S. Romanyuk // ChemEngineering. – 2021. – Vol. 5. – № 4. – P. 84. – DOI: 10.3390/chemengineering5040084.*
167. ГОСТ Р МЭК 61198-2013. Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфурола и родственных соединений. Введ. 01.01. 2014. – М.: Стандартинформ, 2019. – 4–7 с.
168. *Poluektova, V.A. The use of plant materials for the synthesis of superplasticizer / V.A. Poluektova, N.I. Cherkashina, **S.A. Starchenko** // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2124 (1). – Article number 012028. – DOI: 10.1088/1742-6596/2124/1/012028.*
169. **Старченко, С.А.** Усовершенствование технологии получения суперпластифицирующего агента на основе 1,3,5-тригидроксибензол-2-фуральдегидного олигомера, применяемого для иммобилизации радиоактивных и токсичных отходов: ВКР: 20.04.01 / Старченко Сергей Александрович. – Белгород: БГТУ, 2020. – 68 с.
170. **Старченко, С.А.** Влияние способа внесения конденсирующего агента при синтезе флороглюцин-фурфурольного модификатора / С.А. Старченко // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Материалы конференции, Белгород, 30 апреля – 20 мая 2021 года. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2021. – С. 3168–3172.

171. *Старченко, С.А.* Получение комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц диоксида кремния / С.А. Старченко, В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, Е.П. Кожанова // Нанотехнологии в строительстве. – 2024. – Т. 16. – № 5. – С. 447–462. – DOI: 10.15828/2075-8545-2024-16-5-447-462.
172. *Егорова, Е.В.* Коллоидная химия: учеб. пособие / Е.В. Егорова, Ю.В. Поленов // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018. – 130 с.
173. *Артамонова, О.В.* Золь-гель синтез наноразмерных частиц SiO₂ для модифицирования структуры цементного камня / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, Д.Н. Коротких, Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – V. 2. – № 1. – С. 97–105.
174. *Артамонова, О.В.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, И.В. Останкова, М.А. Шведова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – V. 16. – № 1. – С. 152–162.
175. *Brinker, S.J.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / S.J. Brinker, G.U. Scherer // New York: Academic Press, 1990. – 380 p.
176. *Isler, R.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry / R. Isler // New York: Wiley, 1979. – 450 p.
177. *Айлер Р.* Химия кремнезема: в 2 ч.: пер. с англ. Л.Т. Журавлёва. М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
178. *Voort, V.D.* Silylation of the Silica Surface A Review / V. D. Voort, E.F. Vansant. // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. – 2006.
179. *Пат. 2806395 РФ.* Комплексная добавка для бетонов строительной 3D-печати // В.А. Полуэктова, **С.А. Старченко**, Е.П. Кожанова. Заявитель и патентообладатель: БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2023113979; заявл. 29.05.2023; опубл. 31.10.2023. – 6 с.
180. *Старченко, С.А.* Исследование процесса сушки суперпластификатора на основе флороглюцинфурфуrolьных олигомеров / С.А. Старченко //

- Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Посвящённая 165-летию В.Г. Шухова: Материалы конференции, Белгород, 01–20 мая 2018 года. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – С. 3445–3448.
181. International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF-4+ Database, 2025. Электронный ресурс: <https://www.icdd.com/pdf-4plus/>.
182. *Полуэктова, В.А.* Технические условия на суперпластификатор СБ-ФФ для цементных и бетонных смесей / В.А. Полуэктова // Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 13 с.
183. *Полуэктова, В.А.* Фундаментальные закономерности влияния состава и строения оксифенольных олигомеров на пластификацию цементных смесей / В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, **С.А. Старченко** // Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области, Белгород, 20–21 апреля 2017 года. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017 – С. 261–268.
184. **Старченко, С.А.** Реологические свойства и структурообразование минеральной суспензии с комплексной органоминеральной добавкой / С.А. Старченко, В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, Е.П. Кожанова // *Chemical Bulletin*. – 2024. – Т. 7. – № 4. – С. 48–63. – DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-48-63.
185. *Полуэктова, В.А.* Композиционный полимерцементный материал для аддитивных технологий, модифицированный флороглюцифурфурольным олигомером / В.А. Полуэктова, Е.П. Кожанова, **С.А. Старченко** // Знания и научный прогресс: новые подходы и актуальные исследования: сборник научных трудов по материалам IV Международной научно-практической конференции, Анапа, 24 мая 2023 года. – Анапа: Общество с ограниченной

ответственностью «Научно-исследовательский центр экономических и социальных процессов» в Южном Федеральном округе, 2023. – С. 19–24.

186. *Старченко, С.А.* Проектирование схемы цепей оборудования по синтезу триоксифенольного пластификатора СБ-ФФ с использованием валковой дробилки с зубчатой передачей / С.А. Старченко // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Материалы конференции, Белгород, 01–20 мая 2017 года. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – С. 425–428.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Титульный лист технологического регламента на полупромышленное
производство комплексной органоминеральной добавки**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ В.Г. ШУХОВА**



Утверждаю
Проректор по научной
и инновационной деятельности,
д-р тех. наук, профессор
Маш Т.М. Давыденко
«3» *июня* 2024г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на полупромышленное производство комплексной органоминеральной добавки на основе
флороглиоцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ЗАО «Осколцемент»



Доценко
Д.Д. Доценко
«2» *июня* 2024г.

РАЗРАБОТАНО
Научный руководитель:
д-р тех. наук, профессор,

Полужтова
В.А. Полуэктова
«8» *мая* 2024г.

Исполнители:

Аспирант
Старченко С.А. Старченко

Аспирантка
Кожанова Е.П. Кожанова

Белгород 20 24 г.

Акт выпуска опытной партии комплексной органоминеральной добавки

ЦЕМРОС

АКТ

Выпуска опытной партии комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния

Комиссия в составе: представители ЗАО «Осколцемент»:

Главный технолог М.О. Коломывцев

Директор по качеству Е.Ф. Попков

представители от БГТУ им В.Г. Шухова:

д-р тех. наук, профессор, В.А. Полуэктова

аспирант С.А. Старченко

аспирантка Е.П. Кожанова

участвовала в выпуске опытной партии комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния изготовленной в лаборатории промышленного предприятия.

Выпущенная продукция соответствует требованиям ГОСТ 24211-2008 (добавки для бетонов и строительных растворов). Разработанная комплексная органоминеральная добавка принята к внедрению, продукция будет производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

От ЗАО «Осколцемент»

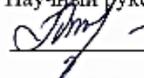
Генеральный директор:

 Д.Д. Доценко



от БГТУ им В.Г. Шухова

Научный руководитель:


 В.А. Полуэктова

Исполнители:

Аспирант

 С.А. Старченко

Аспирантка

 Е.П. Кожанова

Протокол о намерениях

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

г. Белгород

« 3 » 06 2024 г.

Комплексная органоминеральная добавка на основе флороглоцин-фурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния являются полифункциональной добавкой для минеральных суспензий, способствующая изменять реологические свойства и структурообразование высококонцентрированных суспензий и изменять технологические свойства цементного камня.

В диссертационной работе Старченко С.А. доказана эффективность использования комплексной органоминеральной добавки на основе флороглоцин-фурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния для применения ее в качестве полифункциональной добавкой для минеральных суспензий, применяемых в аддитивных технологиях, которая снижает усадку на 52%, повышает прочность при растяжении на 13-16%, сокращает сроки схватывания в 2 раза (начало – на 46%, а конец – на 52%). Это способствует улучшению технологического процесса при строительной 3D-печати.

В связи с вышеизложенным, мы, нижеподписавшиеся директор ЗАО «Осколцемент» Доценко Д.Д. и первый проректор ФГБОУ ВО Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова д.т.н., проф. Е.И. Евтушенко, составили настоящий протокол о том, что результаты работы по разработке комплексной органоминеральной добавке на основе флороглоцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния могут быть приняты к внедрению согласно технологическому регламенту и будут производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

Настоящий протокол не является предварительным договором.

Генеральный директор
ЗАО «Осколцемент»

Первый проректор
ФГБОУ ВО БГТУ им. В.Г. Шухова



Д.Д. Доценко



Е.И. Евтушенко

Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ
 Директор
 по цифровой трансформации и
 образовательной деятельности
 В.Г. Шухова,
 канд. тех. наук, доцент
 В.М. Поляков

3» 26 2024г.

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы С.А. Старченко «Разработка и коллоидно-химические свойства суперпластифицирующей и структурообразующей комплексной добавки на основе флороглюцин-фурфурольного олигомера и нано-SiO₂», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», магистров по направлению 28.04.03 «Нanomатериалы», аспирантуры 04.06.01 – Химические науки, что отражено в рабочих программах дисциплин «Коллоидная химия», «Прикладная химия», «Общая технология наносистем и наноматериалов» и «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава».

Зав. кафедрой Теоретической
и прикладной химии,
д-р тех. наук, профессор

В.И. Павленко

Зав. кафедрой Материаловедения
и технологии материалов,
д-р тех. наук, профессор

В.В. Строкова