

УДК 544.77:66.063.6(063)

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Трофимова Л.Е.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Рассмотрены процессы структурообразования твердеющих дисперсных систем с позиций синергетики и теории катастроф. Предложено для выявления общих закономерностей поведения подобных систем использовать топологический подход, базирующийся на возможности моделирования перехода плавных количественных изменений в радикальные качественные. На основе анализа литературных данных выделена группа кривых кинетики структурообразования, экстремальная форма которых воспроизводит геометрию простейшей катастрофы «складка». Построены и проанализированы пространственные модели, описывающие кинетику твердения дисперсий. Показано, что согласие между экспериментальными и модельными кинетическими кривыми выражается не только во внешнем сходстве характера зависимостей, но и в их логическом обобщении.

Ключевые слова: дисперсные системы, структурообразование, кинетические кривые, топологический подход, теория катастроф.

Постановка проблемы. Технология получения и переработки дисперсных систем и образуемых в результате их отверждения дисперсных строительных композитов с заданной структурой и прогнозируемыми эксплуатационными показателями при снижении энергоёмкости их производства неразрывно связана с теоретическими и экспериментальными исследованиями в области физико-химии исходных дисперсий. Как показано в [1-3], важнейшим условием оптимизации технологии является возможность управления дисперсиями на всех стадиях процесса структурообразования, особенно в его начальном периоде (периоде преобладания в системе структур коагуляционного типа). Выбор оптимальных параметров технологических воздействий и времени их приложения должен осуществляться в соответствии с основными стадиями коагуляционного структурообразования. В связи с этим большое значение приобретают не только методы исследования структурно-механических свойств дисперсных систем, но и методы информативной интерпретации экспериментальных данных. Этот факт существенно сказывается на перспективах практической реализации результатов фундаментальных исследований в технологии дисперсных систем и материалов.

Анализ последних исследований и публикаций. К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных исследований структурных изменений в разнообразных дисперсиях, служащих основой для получения дисперсных строительных материалов. На начальных стадиях процесса самопроизвольной эволюции этих систем происходят качественные скачки, фиксируемые на графиках кинетических характеристик. Существует целый ряд кинетических кривых, ход которых идентичен петле на изотермах Ван-дер-Ваальса.

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Комплекс физико-химических процессов, протекающих при структурообразовании твердеющих дисперсных композиционных материалов, может быть охарактеризован кинетикой изменения следующих показателей: модуля быстрой эластической деформации E , резонанс-

ной частоты ν , предельного напряжения сдвига P_m . Эффективное теоретическое описание таких процессов затруднено, поскольку структурообразование – это непрерывно происходящие и накладывающиеся один на другой процессы растворения, сольватации, коагуляции и др. В связи с изложенным выше вопрос об информативной интерпретации нетривиальных кинетических кривых важен для решения многих задач в различных областях материаловедения.

Цель статьи. Главной целью настоящей работы является выявление общих закономерностей поведения твердеющих дисперсий с привлечением современных представлений об эволюции дисперсных структур как реализации той или иной разновидности ограниченного числа законов развития сложных систем любой природы.

Изложение основного материала. Известно, что твердеющие дисперсные строительные композиты (в частности, растворы и бетоны на основе минеральных или органических вяжущих веществ, шликеры для изготовления керамики) с точки зрения синергетики трактуются [4-6] как сложные неравновесные физико-химические системы, развитие которых сопровождается самоорганизацией диссипативных структур. При этом для большинства дисперсных систем характерны скачкообразные явления, обусловленные нарушением непрерывности развивающихся процессов различных типов. Поэтому для выявления общих закономерностей поведения подобных систем целесообразно использовать [7-9] подход, основанный на возможности моделирования перехода плавных количественных изменений в радикальные качественные, т.е. теорию катастроф.

Приведенные в литературе [10-14] данные свидетельствуют о существовании определенной группы кривых кинетики структурообразования, экстремальная форма которых (рис. 1) воспроизводит геометрию простейшей катастрофы «складка» (рис. 2). Следует отметить, что согласие между экспериментальными и модельными кривыми выражается не только в отмеченном внешнем сходстве характера зависимостей, но и в их логическом обобщении.

Объяснение хода кривых, описывающих изменение во времени модуля быстрой эластической

деформации и резонансной частоты содержащих оксид магния водных суспензий пресс-порошков, в [10] связывается со спецификой поведения MgO. Дисперсии, включающие данный компонент, характеризуются низкой критической концентрацией структурообразования при которой возникает коагуляционная структура и проявляются вяжущие способности MgO аналогично цементно-минеральным смесям. Через несколько часов наблюдается резкое упрочнение системы вследствие взаимодействия поверхности частиц MgO с водой и формирования в результате этого связей между ними в виде цепей $\text{OH} - \text{Mg} - \text{O} - (\text{MgO})_n - \text{Mg} - \text{OH}$. Такие цепи со временем создают пространственный каркас и переходят в конденсационно-кристаллизационные структуры, что иллюстрируется увеличением модуля деформации (рис. 1, кривая 1). Определенный сброс значений кинетических показателей через 3,5 ч объясняется [10] вероятным разупрочнением суспензии в начальный период образования точечных контактов. Для предотвращения формирования конденсационно-кристаллизационных структур и сохранения стабильности реологических свойств дисперсий необходимо ограничить рост структурных цепей и их взаимодействие. Требуемый эффект достигается введением в суспензию 0,5-1,0% (от массы твердой фазы) лимонной кислоты $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$, вступающей в химическое взаимодействие с гидратированной поверхностью частиц оксида магния и его молекулами, присутствующими в растворе. Поскольку константа диссоциации лимонной кислоты мала, реакция протекает медленно. Образующиеся продукты реакции блокируют поверхность частиц, что ограничивает образование упрочняющих структур и обуславливает постоянство свойств системы (рис. 1, кривая 2).

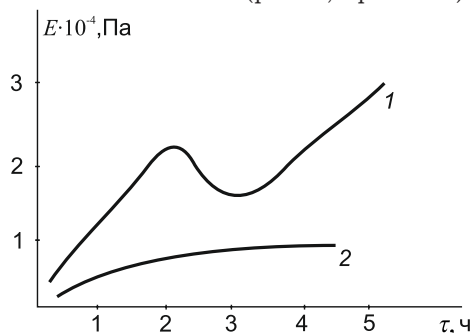


Рис. 1. Кривые изменения во времени τ модуля быстрой эластической деформации E суспензии MgO: 1 – без поверхностно-активного вещества; 2 – с 1% содержанием лимонной кислоты

Аналогичный своеобразный характер изменения модуля деформации наблюдается [11] и на кривых структурообразования вулканизаторов на основе бутилкаучука, наполненных сажей, цементом или мелом. Графические зависимости E от времени также имеют резко выраженные перегибы, являющиеся, скорее всего, следствием деструктивных процессов в рассматриваемых системах. Подобный вывод сделан [12-14] и в отношении хода пластограмм вяжущих дисперсий. При этом, как подчеркивается в упомянутых работах, хотя кинетический эффект из-за сложности исследуемых систем теоретически недостаточно ясен, им

можно управлять путем введения различных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

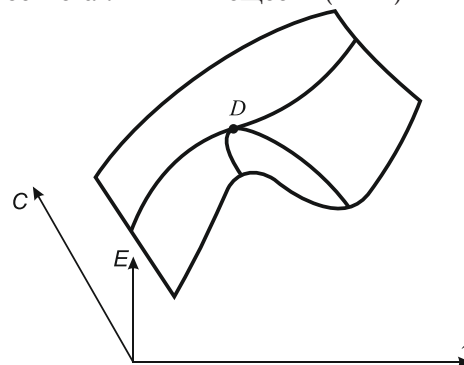


Рис. 2. Трансформация кривых изменения во времени τ модуля быстрой эластической деформации E MgO-содержащей суспензии с ростом концентрации C лимонной кислоты (модель «складка»: D – точка складки)

В свете изложенного выше с учетом закономерностей, приведенных на рис. 1, предполагается, что катастрофа «складка» объединяет на одной схеме два возможных в данном случае качественно различных «предельных» варианта кривых структурообразования (рис. 2). Такая интерпретация не противоречит физическому смыслу, заложенному в стандартное модельное описание. Трехмерная картина катастрофы «складка» отображает особенности изменения E (или любого другого показателя) как функции времени (в терминах привлеченной теории τ – обобщенная координата) при разных концентрациях ПАВ (управляющий параметр C , %). Семейство кривых $E(\tau)$ имеет вид, аналогичный Ван-дер-Ваальсовому. При отсутствии или небольшом содержании добавки зависимости имеют максимум и минимум. По мере роста C эти точки сближаются и при некотором значении $C = C_c$ (подобном критической температуре по Ван-дер-Ваальсу) сливаются в одну (точку складки D). Следовательно, экстремумы соответствуют деструктивным перепадам на кинетических характеристиках вследствие процессов самоорганизации, а изображенная на рис. 2 парабола ограничивает область термодинамически неустойчивых состояний системы.

С этих же позиций могут быть рассмотрены и дополнены приведенные в [15] результаты исследования коллоидно-химических свойств гидросиликатов кальция – основного структурообразующего вещества цементного камня и бетона. Кинетика упрочнения гелей гидросиликатов кальция оценивается изменением предельного напряжения сдвига P_m в зависимости от водотвердого V/T и молярного $C/S(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ отношений. На рис. 3 представлена зависимость кинетики упрочнения гелей гидросиликатов кальция при $C/S = 1,28$ от V/T : 35,18(1); 19,0(2); 12,0(3); 8,7(4). Появление сбросов прочности на кривых $P_m(\tau)$ объясняется в [15] спецификой структурообразования при более высоких значениях C/S . Анализ набора представленных пластограмм показал, что наблюдаемая картина усиливающейся аномальности их хода по мере снижения V/T аналогична топологии катастрофы «складка» (рис. 4).

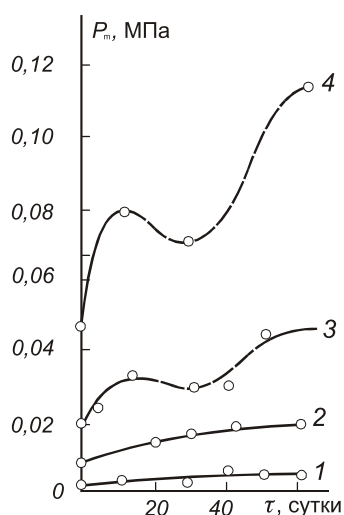


Рис. 3. Зависимость кинетики упрочнения гелей гидросиликатов кальция при $C/S = 1,28$ от V/T : 35,18 (1), 19,0 (2), 12,0 (3), 8,7 (4)

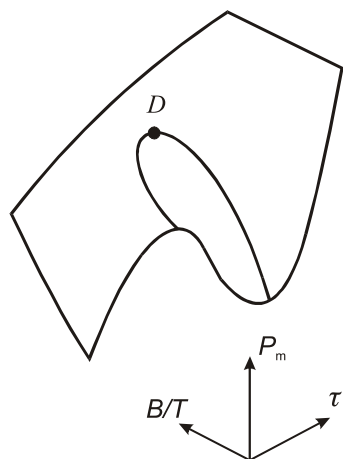


Рис. 4. Трансформация кинетических кривых структурообразования гелей гидросиликатов кальция с ростом V/T

Также следует отметить характерное сходство семейства экспериментальных кривых с изотермами Ван-дер-Ваальса. При наименьшем в рассматриваемом диапазоне V/T на графике присутствуют явно выраженные максимум и минимум. С ростом водотвёрдого отношения степень N -образности кривых постепенно уменьшается и зависимости приобретают более плавные очертания. Форма модельной поверхности предполагает наличие некоторого критического значения V/T , при котором особые точки сливаются в точку складки D , разграничивающую функции двух качественно различных типов, что соответствует двум существенно различным сти-

лям поведения дисперсии. Следовательно, какой бы ни была природа экспериментально зафиксированных скачков P_m , их возникновение закономерно и является результатом проявления общих тенденций в эволюции нелинейных систем.

Выводы и предложения. Таким образом, приведенные в [10–15] результаты исследований кинетики структурообразования представляют собой по сути обсуждение частного случая теории катастроф, а рассмотренная модельная поверхность, обобщая отдельные эффекты, наглядно иллюстрирует качественные структурные перестройки в твердеющей дисперсии. Кроме того, анализ экспериментальных зависимостей [2] показал, что им, помимо скачка, присущи и другие так называемые «признаки катастрофы» [7], связанные с конкретными свойствами систем (например, гистерезис). Это обстоятельство позволит не только классифицировать реальные ситуации в соответствии с отличающимися числом управляющих параметров стандартизованными типами катастроф («складка», «сборка» и т.д.), но и выяснить физико-химические механизмы, обуславливающие экстремальное поведение развивающихся дисперсных систем.

Следует также отметить перспективность дальнейшего развития методологии кинетических исследований за счет объединения описанного выше топологического подхода и методов экспериментально-статистического моделирования. В такой ситуации, по-видимому, достаточно информативно для каждого фиксированного момента времени строить экспериментально-статистические модели, представляющие собой полиномы третьей степени. Эти модели содержат эффекты третьего порядка, обуславливающие волнообразность однофакторных кривых, и соответствующие взаимодействия, варьирующие степень волнообразности в многофакторном пространстве. Согласно топологической концепции данные однофакторные зависимости целесообразно рассматривать как проекции катастрофы складки, но, в отличие от изложенного ранее, уже в другой системе координат (например, «концентрация ПАВ – P_m или его относительное изменение» и т.п.). Группировка однофакторных кривых в модельную поверхность позволит в каждый момент времени оценивать не только количественные, но и качественные изменения в системе.

Таким образом, синтез различных подходов к исследованию кинетики структурообразования твердеющих дисперсий позволит по-новому оценить некоторые особенности развития этих систем, что расширит представления о закономерностях их эволюции.

Список литературы:

1. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Урьев Н.Б. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
2. Урьев Н.Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев, Я.П. Иванов. – София: БАН, 1991. – 210 с.
3. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Интеллект, 2013. – 232 с.
4. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин; пер. с англ. В.Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1979. – 512 с.

5. Штакельберг Д.И. Самоорганизация в дисперсных системах / Д.И. Штакельберг, М.М. Сычев. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
6. Бобрышев А.Н. Явление самоорганизации в твердеющих цементных системах / Бобрышев А.Н., Макридин Н.И., Соломатов В.И. – Пенза: Знание, 1989. – 34 с.
7. Постон Т. Теория катастроф и ее приложения / Т. Постон, И. Стюарт; пер. с англ. А.В. Чернавского. – М: Мир, 1980. – 608 с.
8. Арнольд В.И. Теория катастроф / В.И. Арнольд. – [3-е изд.] – М.: Наука, 1990. – 128 с.
9. Трофимова Л.Е. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов / Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев. – Одесса: Астропринт, 2011. – 36 с.
10. Поляков А.А. Распылительная сушка в технологии радиоэлектронных материалов / А.А. Поляков, Н.Н. Круглицкий. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
11. Круглицкий Н.Н. Влияние наполнителя на структурообразование вулканизаторов на основе бутилкаучука / Н.Н. Круглицкий, А.Д. Кузнецов // Материали Междунар. конф. по механика и технология на композиционните материали. – София: БАН, 1979. – С. 281-284.
12. Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика цементнополимерных композиций / Н.Н. Круглицкий, Г.П. Бойко. – К.: Наукова думка, 1981. – 240 с.
13. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике / Круглицкий Н.Н. – К.: Наукова думка, 1988. – 224 с.
14. Сычев М.М. Физико-химические основы интенсификации использования в строительной технике химических ресурсов вяжущих систем / М.М. Сычев // Материали конф. по гидратации и твердению вяжущих. – Уфа: НИИПромстрой, 1978. – С. 70-75.
15. Лукьянова О.И. Исследование процессов упрочнения в коагуляционных гелях гидросиликатов кальция / О.И. Лукьянова, Н.Г. Васильева // Коллоидный журнал. – 1970. – Т. 32, № 3. – С. 391-395.

Трофимова Л.Є.

Одеська державна академія будівництва та архітектури

ТОПОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ КІНЕТИКИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Анотація

Розглянуті процеси структуроутворення дисперсних систем, що твердють, з позицій синергетики та теорії катастроф. Запропоновано для виявлення загальних закономірностей поведінки подібних систем використовувати топологічний підхід, що базується на можливості моделювання переходу плавних кількісних змін у радикальні якісні. На основі аналізу результатів досліджень, що наведені у літературі, виділена група кривих кінетики структуроутворення, екстремальна форма яких подібна геометрії простішої катастрофи «складка». Побудовані та проаналізовані просторові моделі, що описують кінетику твердіння дисперсій. Показано, що погодження між експериментальними та модельними кінетичними кривими виражається не тільки у зовнішній збіжності характеру залежностей, але і в їх логічному узагальненні.

Ключові слова: дисперсні системи, структуроутворення, кінетичні криві, топологічний підхід, теорія катастроф.

Trofimova L.E.

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

TOPOLOGICAL MODELS OF THE KINETICS OF STRUCTURE FORMATION OF DISPERSE SYSTEMS

Summary

This paper analyzes the processes of structure formation of solidifying disperse systems in terms of synergetics and the theory of catastrophes. From the point of view of synergetics, solidifying disperse composites are interpreted as complex nonequilibrium physicochemical systems whose development is accompanied by a self-organization of dissipative structures. Therefore, to reveal the general laws of the behavior of such systems, it is expedient to use the approach based on the possibility of modeling the transition of smooth quantitative changes to qualitative ones, i.e., the theory of catastrophes. The literature data point to the existence of a certain group of structure-formation kinetics curves whose extreme form reproduces the geometry of the simplest fold-type catastrophe. Agreement between experimental and model kinetic curves manifest itself not only in the above-mentioned superficial resemblance of the character of the curves, but in their logical generalization as well.

Keywords: disperse systems, structure formation, kinetic curves, topological approach, catastrophe theory.