

УДК 6-022.532

Е.В. КОРОЛЕВ, д-р техн. наук, директор НОЦ «Нанотехнологии»;
А.Н. ГРИШИНА, канд. техн. наук (GrishinaAN@mgsu.ru),
Московский государственный строительный университет

E.V. KOROLEV, Doctor of Technical Sciences, director of SEC «Nanotechnologies»,
A.N. GRISHINA, Candidate of Technical Sciences,
Moscow State University of Civil Engineering

Синтез и исследование наноразмерной добавки для повышения устойчивости пен на синтетических пенообразователях для пенобетонов*

Development and research of a nanodimensional stabilizer additive for foams based on synthetic foamers for foam concretes¹

Внедрение нанотехнологии в строительное материаловедение осуществляется прежде всего посредством введения в материал различных первичных наноматериалов, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки, нанокремнезем, астралены, а также золей.

Использование золей имеет преимущество из-за равномерности распределения наночастиц в объеме среды-носителя. В технологии пенобетонов для повышения устойчивости пен, увеличения паропроницаемости и повышения прочностных характеристик используют золь кремниевой кислоты [1], а для повышения прочности, морозостойкости и снижения истираемости рекомендуется использование золя гидроксида железа [2] как составной части добавки к бетонам различного назначения.

Указанные золи, безусловно, имеют очевидные преимущества по причине распространенности и доступности, а совместное их использование приводит в возникновению синергетического эффекта.

Традиционно синтез золя кремниевой кислоты осуществляется путем добавления неорганических кислот в раствор гидросиликатов натрия или их пропусканием через ионообменную колонку [3]. Разработан новый способ получения золя кремниевой кислоты, который осуществляется посредством введения в золь гидроксида железа доступного прекурсора – гидросиликатов натрия. Образование золя кремниевой кислоты происходит при химическом связывании ионов натрия, стабилизирующих кремнекислородный каркас водных растворов гидросиликатов натрия (рис. 1). Химическое связывание положительно заряженных ионов натрия реализуется за счет их взаимодействия с отрицательно заряженными наноразмерными частицами золя гидроксида железа.

Указанная гипотеза практически подтверждается увеличением размера частиц гидроксида железа при использовании стехиометрического количества ионов натрия

Realization of nanotechnology in materials science is carried out first of all by means of injection in a material of various primary nanomaterials, such as fullerenes, carbon nanotubes, nanosilicon dioxide, astralenes, and also sols.

Application of sols has advantage due to the uniform distribution of nanoparticles in volume of carrier medium. In foam concretes technology for the purpose of foams' stability increase, increase in vapor permeability and increase of strength characteristics sol of silicon acid can be recommended [1], and for increase of durability, frost resistances and decrease in an abrasability sol of iron hydroxide can be used [2], as a constituent of an additive to concrete of different function.

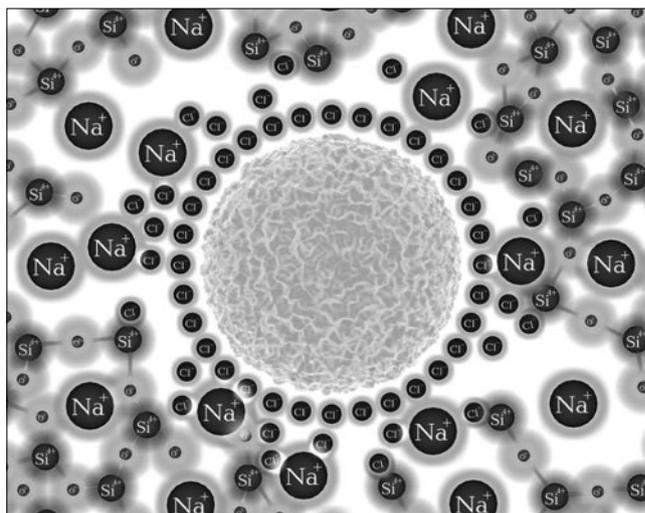


Рис. 1. Модель структуры двухкомпонентной наноразмерной добавки
Fig. 1. Model of the structure of two-component nanoscale admixture

* При поддержке гранта Президента РФ МД-6090.2012.8.

¹ Supported by Grant of President of Russian Federation MD-6090.2012.8.

в среднем от 6,5 до 8,5 нм при концентрации золя 0,17–0,5%. Также увеличение диаметра частиц в 1,1 раза установлено при введении меньшего количества гидросиликатов натрия, а при использовании гидросиликатов натрия в 1,5 раза больше стехиометрического количества диаметр увеличивается в 2 раза (рис. 2).

Стабильность золя кремниевой кислоты определяется количеством используемого раствора гидросиликатов натрия, а также его концентрацией и модулем. Известные данные о скорости поликонденсации указывают, что скорость этого процесса определяется значением pH системы, но экспериментальные данные К. Оккерсе, К. Гото, Г. Окамото, Т. Окура, Г.Б. Александра [3] и других исследователей противоречивы: максимальная скорость поликонденсации варьируется от pH=2 до pH=9, что свидетельствует о специфичности поведения системы в зависимости от способа ее получения и концентрации. Однако авторами указывается, что минимальная скорость поликонденсации кремниевой кислоты совпадает с изоэлектрическим интервалом pH=2,2.

Изменения вязкости такой наноразмерной добавки приведены на рис. 3.

Анализ результатов исследования вязкости наноразмерной добавки при концентрации золя гидроксида железа $S=0,17-0,5\%$ показывает, что в системе не наблюдается гелеобразования (гелеобразование наблюдается при вязкости около 9 мПа·с), ее возможно транспортировать на объекты строительства и ЖБИ для использования в качестве добавки для конструкционных бетонов.

Результаты исследования стабильности наноразмерной добавки показывают, что при концентрации золя гидроксида железа более 0,66% гелеобразование кремниевой кислоты происходит в течение суток и менее, что обусловлено величиной pH и концентрацией

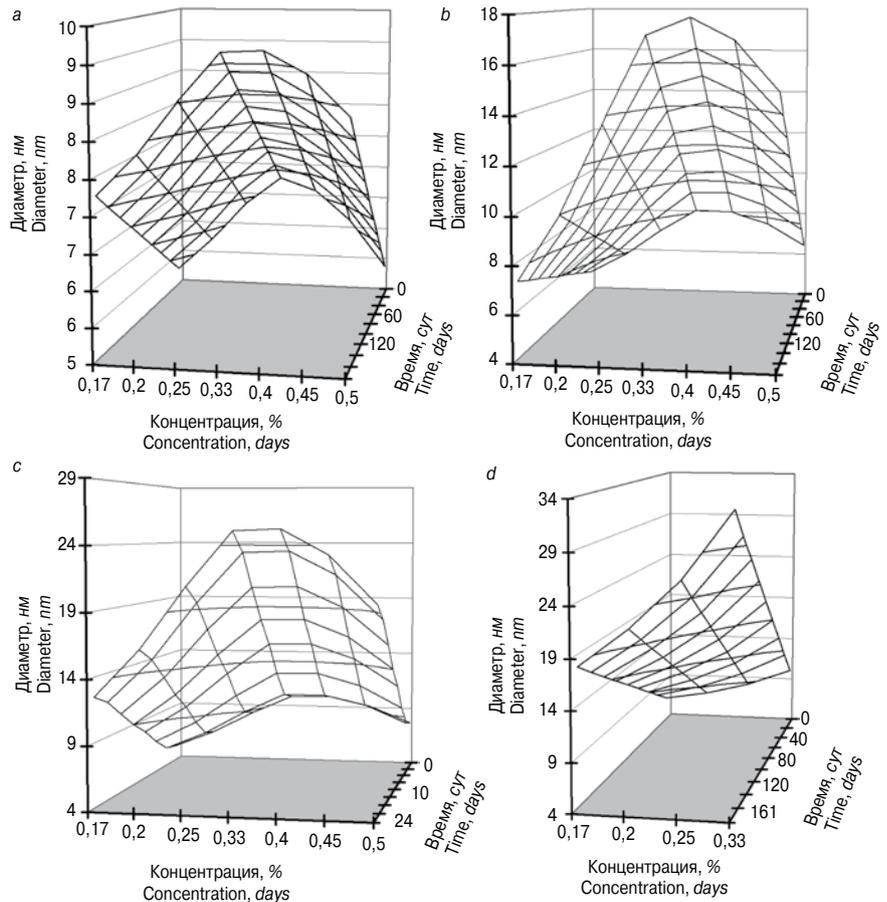


Рис. 2. Кинетика изменения размера частиц двухкомпонентной наноразмерной добавки (определение проводили на ZetaTrac (см. www.nocnt.ru): а – контрольный состав; б – $\alpha=0,5$; с – $\alpha=1$; д – $\alpha=1,5$. α – массовая доля жидкого стекла, вводимого в золь гидроксида железа, от стехиометрического количества, рассчитанного по количеству катионов натрия, связываемых анионами хлора адсорбционным и диффузионным слоями мицеллы гидроксида железа

Fig. 2. Kinetics of a dimensional change of particles of a two-component nanodimensional additive (measurements carried out on ZetaTrac (see www.nocnt.ru): а – reference mixture; б – $\alpha=0,5$; с – $\alpha=1$; д – $\alpha=1,5$. α – mass ratio of water glass injected in iron hydroxide sol (found for stoichiometric quantity, which, in turn computed taking into account the amount of sodium cations bound with chlorine anions in adsorptive and diffusive layers of iron hydroxide micelle)

The specified sols certainly have obvious advantages because of availability. Simultaneous use of sols brings the synergistic effect in emergence.

Traditionally synthesis of sol of silicon acid is carried out by means of mineral acids addition in solution of sodium hydrosilicates. Another well known way of synthesis is to pass the aforementioned components through an ion-exchange column [3]. We have developed the new way of silicon acid sol's synthesis. The synthesis is carried out by means of injection of an available precursor – sodium hydrosilicates – in iron hydroxide sol. Formation of silicon acid sol occurs during chemical binding of sodium ions stabilizing of silicon-oxygen framework of aqueous solutions of sodium hydrosilicates (fig. 1). Chemical binding of positively charged sodium ions is realized by means of their interaction with negatively charged nanodimensional particles of sol of iron hydroxide.

The specified hypothesis is practically confirmed by observed increase in particle size of iron hydroxide when using stoichiometric quantity of sodium ions. The average size increased from 6,5 nanometers to 8,5 nanometers at concentration of sol 0,17–0,5%. There is also the increase in diameter of particles by 1,1 times occurs during injection of smaller amount of sodium hydrosilicates, and when using sodium hydrosilicates in concentration 1,5 (compared with stoichiometric quantity) the diameter increases twice (fig. 2).

Таблица 1

Значение α / α Value	pH
0	1,4
1,1	4,84
1,2	6,81
1,3	8,07
1,4	8,83
1,5	9,18
1,6	9,55
1,7	9,74
1,8	9,83
1,9	10,02
2	10,09

Примечание. pH указаны при температуре раствора 28°C.
Note. pH are for solution's temperature 28°C.

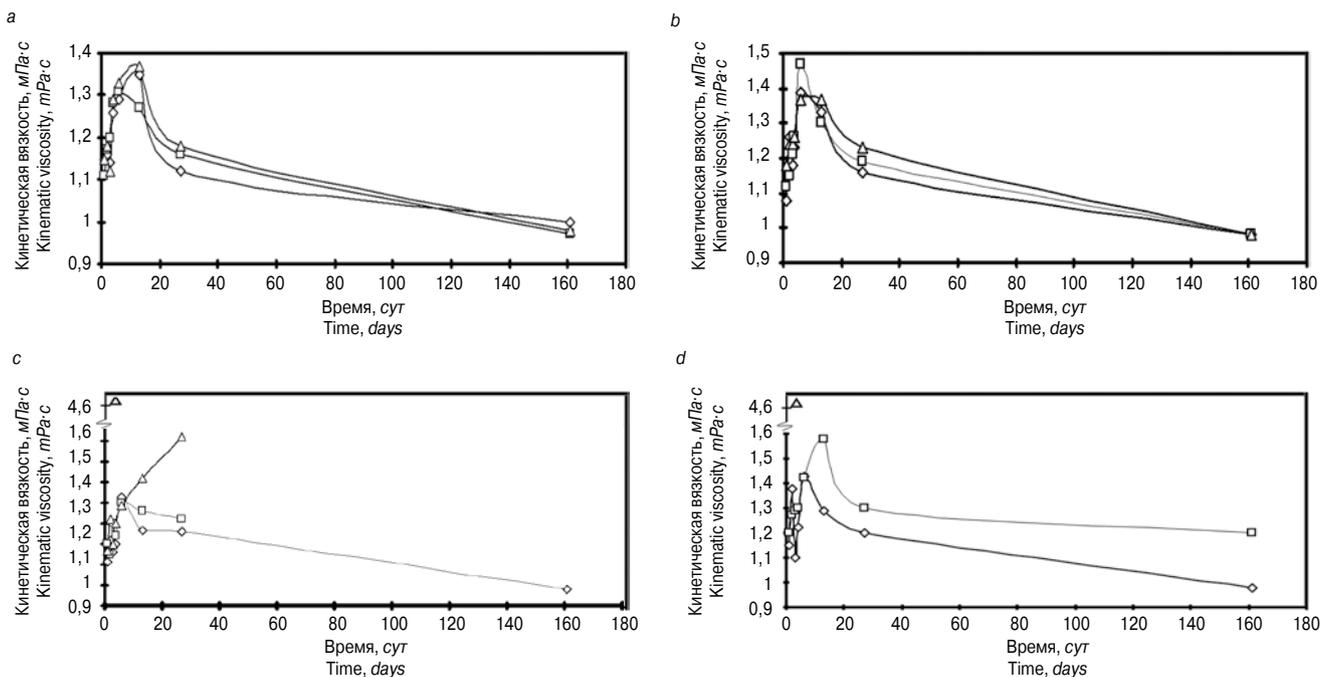


Рис. 3. Кинетика изменения кинематической вязкости двухкомпонентной наноразмерной добавки: а – контрольный состав; б – $\alpha=0,5$; в – $\alpha=1$; д – $\alpha=1,5$; \diamond – при $C=0,17\%$; \square – при $C=0,33\%$; Δ – при $C=0,5\%$.

Fig. 3. Kinetics of variation of kinematic viscosity of two-component nanoscale admixture: а – reference mixture; б – $\alpha=0,5$; в – $\alpha=1$; д – $\alpha=1,5$; \diamond – for $C=0,17\%$; \square – for $C=0,33\%$; Δ – for $C=0,5\%$.

золя кремниевой кислоты [4]. Такую систему целесообразно использовать для стабилизации пен для пенобетонов, что обосновано особенностями технологии. В отличие от низкоконцентрированных систем введение в такие наноразмерные добавки ПАВ не приводит к коагуляции, что можно объяснить следующим образом. При увеличении количества геля кремниевой кислоты он стабилизирует золь гидроксида железа, препятствуя агрегации мицелл золя гидроксида железа и присоединению анионов ПАВ к положительно заряженным мицеллам [4]. Введение ПАВ приводит к увеличению скорости гелеобразования из-за изменения pH (табл. 1). Зависимость носит экстремальный характер, что связано изначально с увеличением количества кремниевой кислоты, а затем ее растворением в сильнощелочной среде. Анализ табл. 1 и 2 показывает, что минимальный синерезис наблюдается при pH до 9. Это соответствует результатам исследования влияния pH на скорость поликонденсации [3] и объясняется снижением концен-

Stability of silicon acid sol depends on amount of solution of sodium hydrosilicates, and also on concentration and the module of sodium hydrosilicates. Known information concerning the speed of polyfunctional condensation specify that the speed of this process rely on pH value in system. At the same time, experimental results obtained by K. Okkerse, Gotha K., Okamoto G., Okura T., Alexander G.B. [3] and other researchers are inconsistent: the maximal speed of polyfunctional condensation varies from pH=2 to pH=9 that testifies to specificity of behavior of system depending on a way of its synthesis and concentration. However authors specify that the minimum speed of polyfunctional condensation of silicon acid coincides with an isoelectric interval pH=2,2.

Kinetics of variation of kinematic viscosity of two-component nanoscale admixture is shown on fig. 3.

The analysis of results of research of viscosity of a nanodimensional additive at concentration $C=0,17-0,5\%$ of sol of iron hydroxide shows that there is no gelation in system (gelation is observed at viscosity about 9 mPa·s). Thus, it is possible to transport the system to construction objects and concrete goods for use as an additive for constructional concrete.

Results of research of stability of a nanodimensional additive show that at concentration of sol of iron hydroxide more than 0,66% gelation of silicon acid happens within a day and less. This is caused by pH value and concentration of sol of silicon acid [4]. It is expedient to use such system for stabilization of foams for foam concretes that is caused by today technology. Unlike low concentrated systems injection of surfactants in such nanodimensional additives does not lead to coagulation. It is possible to explain this as follows. With the increase in amount of gel of silicon acid it stabilizes sol of iron hydroxide, interfering with aggregation of micelles of sol of iron hydroxide and accession of anions of surfactants to positively charged micelles [4]. Injection of surfactants leads to increase of speed of gelation because of change in pH (table 1). Dependence has extreme character that is initially caused by increase in amount of silicon acid, and then by dissolution in strongly alkaline condition. The

Таблица 2

Пенообразователь Foaming agent	Значение α α Value	Устойчивость, % Stability, %
Ареком Aresom	Контрольный Reference	80,23
	1,12	82,17
	1,22	84,88
	1,25	100
	1,48	97,83
	1,52	94,56
	1,77	84,13
	2	78,92

трации недиссоциированных силанольных групп на поверхности зародышей и ростом скорости деполимеризации [3].

Таким образом, разработан способ получения двухкомпонентного золя кремниевой кислоты в среде, содержащей наночастицы. Показана стабильность получаемого золя кремниевой кислоты и невысокая скорость агрегирования модифицированных частиц золя гидроксида железа (III) при его низких концентрациях, исследовано изменение вязкости при увеличении концентрации золя гидроксида железа и показана эффективность применения золя кремниевой кислоты в среде, содержащей наночастицы, в строительной отрасли.

Ключевые слова: наночастицы, золь гидроксида железа, золь кремниевой кислоты, гелеобразование, пена, устойчивость.

Список литературы

1. Патент № 2393127 Комплексная добавка для пенобетонной смеси / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева Заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВПО Петербургский государственный университет путей сообщения. Опубл. 27.06.2010.
2. Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Елисеева Н.Н. Повышение качества неавтоклавно бетона добавками наноразмера // Нанотехнологии в строительстве. № 1. 2011. С. 50–62.
3. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
4. Гришина А.Н., Королев Е.В. Эффективная наноразмерная добавка, повышающая устойчивость пен для пенобетонов // Вестник МГСУ. 2012. № 10. С. 159–165.

analysis of tables 1 and 2 shows that the minimal syneresis is observed at pH less then 9. It corresponds to results of research of pH influence on the speed of polyfunctional condensation [3] and is explained by lowering of not dissociated silanol groups at a surface of nuclei and increase of speed of a depolymerization [3].

Thus, the method of synthesis of two-component sol of silicon acid in the environment containing nanoparticles is developed. Stability of synthesized sol of silicon acid and low speed of aggregation of the modified particles of sol of iron (III) hydroxide is shown at its low concentration, viscosity change is investigated at increase in concentration of sol of iron hydroxide and effectiveness of application of sol of silicon acid in the environment containing nanoparticles in construction is shown.

Keywords: nanoparticles, sol of iron hydroxide, silica sol, sol forming, foam, stability.

Bibliography

1. RU2393127. Complex admixture for foam concrete mixture / Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N. Applicant and patent holder: FGOU VPO Petersburg state university of communications. publ.: 27.06.2010.
2. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N. Improving the quality of non-autoclave concrete by means of nanoscale admixtures // Nanotechnology in construction. № 1. 2011. Pp. 50–62.
3. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Basis of sol-gel technology of nanodisperse silica. M.: IKTSE «Akademkniga», 2004. 208 p.
4. Grishina A.N., Korolev E.V. Effective nanoscale foam stabilizer admixture for foam concretes // Vestnik MGSU. 2012. № 10. Pp. 159–165.

СИБИРСКАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ НЕДЕЛЯ

**Омск 2013
22-24 мая**

В ОБЪЕДИНЕННОЙ ЭКСПОЗИЦИИ

СТРОЙПРОГРЕСС

ЭНЕРГОРЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ И ЖКХ

ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ДЕРЕВО И МЕТАЛЛЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ДОРСТРОЙТЕХ. ДОРОГИ И МОСТЫ

ЛИФТЫ

Организатор:


международный выставочный центр

При поддержке и участии:


Российский союз
промышленников и предпринимателей

Министерство строительства
и ЖКК Омской области

Омская торгово-промышленная палата

Союз строителей Омской области

Тел./факс:
(3812) 25-84-87, 23-23-30
e-mail: stroy@intersib.ru
www.intersib.ru

**СТРОИТЕЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ®**

научно-технический и производственный журнал
февраль 2013

33