

УДК 691.327.333

А.Н. Гришина, Е.В. Королев

ФГБОУ ВПО «МГСУ»

**ЭФФЕКТИВНАЯ НАНОРАЗМЕРНАЯ ДОБАВКА, ПОВЫШАЮЩАЯ
УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН ДЛЯ ПЕНОБЕТОНОВ¹**

Разработана наноразмерная добавка для повышения устойчивости пен, предложена модель ее структуры, установлены зависимости кинетической вязкости растворов от рецептуры добавки. Приведены результаты практического применения наноразмерной добавки.

Ключевые слова: пенобетон, кратность пены, устойчивость пены, наноразмерная добавка.

Одной из важных задач при получении пенобетонов является снижение средней плотности при сохранении достаточных прочностных показателей и однородности свойств по объему материала, позволяющих осуществлять транспортировку и эксплуатацию изделий. Современные промышленные синтетические пенообразователи отличаются невысокой устойчивостью пен на их основе. Поэтому высоких показателей качества таких пенобетонов достигнуть трудно.

Решение этой задачи заключается в увеличении вязкости растворов пенообразователей без снижения кратности получаемых пен. При использовании дорогостоящих белковых пенообразователей вязкость растворов выше из-за содержания разветвленных молекул белков. Поэтому в качестве добавок-стабилизаторов предлагается использовать полимерные структуры (жидкое стекло, кремниевая кислота) [1—5]. Белковые пенообразователи тоже модифицируют кремниевой кислотой, а также золей гидроксида железа [6—8]. Введение таких добавок позволяет повысить устойчивость пен, увеличить прочность, морозостойкость, снизить усадку, сорбционную влажность, повысить паропроницаемость пенобетонов [1—5, 7, 8].

Анализ современных достижений науки показывает преимущество использования наноразмерных добавок [9], например, золей, из которых практическое применение могут иметь золи гидроксида железа и кремневой кислоты. Известно, что активный золь кремневой кислоты возможно получить при добавлении в жидкое стекло соляной кислоты. В качестве системы, содержащей соляную кислоту, использовался кислый золь гидроксида железа [10]. С его применением разработан новый способ синтеза геля кремниевой кислоты, который заключается в химическом связывании ионов натрия, стабилизирующих кремнекислородный каркас жидкого стекла. Химическое связывание положительно заряженных ионов натрия реализуется за счет их взаимодействия с отрицательно заряженными наноразмерными частицами золя гидроксида железа (III). Практически синтез осуществляется добавлением жидкого стекла в золь гидроксида железа (III) (рис. 1).

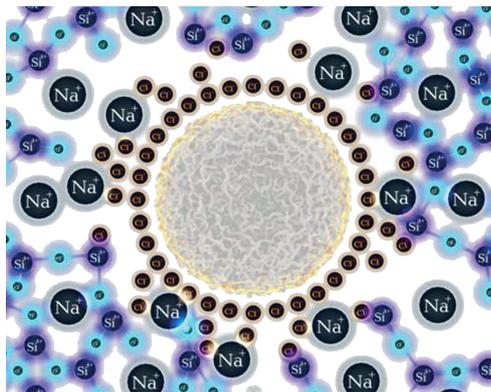


Рис. 1. Модель структуры системы золей гидроксида железа — жидкое стекло

¹ При поддержке Гранта Президента МД – 6090.2012.8.

В зависимости от количества вводимого жидкого стекла изменяется устойчивость золя к гелеобразованию и стабильность золя гидроксида железа при введении пенообразователя в систему золь гидроксида железа — жидкое стекло (табл. 1).

Табл. 1. Стабильность систем золь гидроксида железа — жидкое стекло и золь гидроксида железа — жидкое стекло — пенообразователь*

α	Концентрация хлорида железа, %				
	0,25	0,5	0,75	1,0	1,1
0,7	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{-}$
0,8	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{-}$
0,9	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{-}$
1,0	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{-}$
1,1	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,2	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,3	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,4	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,5	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,6	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,7	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,8	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
1,9	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$
2,0	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{\pm}{+}$	$\frac{-}{+}$

Примечание. В числителе 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; * — данные приведены для систем в возрасте 1 сут; «+» — золь устойчив при введении жидкого стекла; «±» — происходит постепенное гелеобразование; «-» — происходит быстрое гелеобразование; в знаменателе «+» — система из двух золь устойчива при введении пенообразователя; «-» — система из двух золь коагулирует при введении пенообразователя.

Анализ табл. 1 показывает, что при концентрации хлорида железа, используемого для изготовления золя гидроксида железа, равной 1 %, образование геля кремниевой

кислоты происходит в течение нескольких часов. Начальный размер частиц, модель которых приведена на рис. 1 (концентрация хлорида железа равна 1 % и $\alpha = 1$) составляет 5...10 нм. При увеличении концентрации золя гидроксида железа продолжительность гелеобразования значительно сокращается, а при уменьшении — в течение нескольких суток гелеобразование не наблюдается. Поэтому с учетом технологических особенностей производства целесообразно использовать золь гидроксида железа, полученный из раствора хлорида железа с концентрацией $1 \pm 0,1$ %. Установлено также, что при $\alpha \geq 1,1$ коагуляции системы «золь гидроксида железа — жидкое стекло» при введении пенообразователя не наблюдается. Это возможно объяснить следующим образом. При увеличении количества жидкого стекла образующегося геля кремниевой кислоты достаточно для стабилизации золя гидроксида железа. Он препятствует агрегации мицелл золя гидроксида железа и присоединению анионов ПАВ пенообразователей к положительно заряженным от катионов натрия мицеллам золя гидроксида железа — катионы натрия.

Введение пенообразователей изменяет скорость гелеобразования системы золь гидроксида железа — жидкое стекло и, соответственно, скорость изменения вязкости (рис. 2, 3).

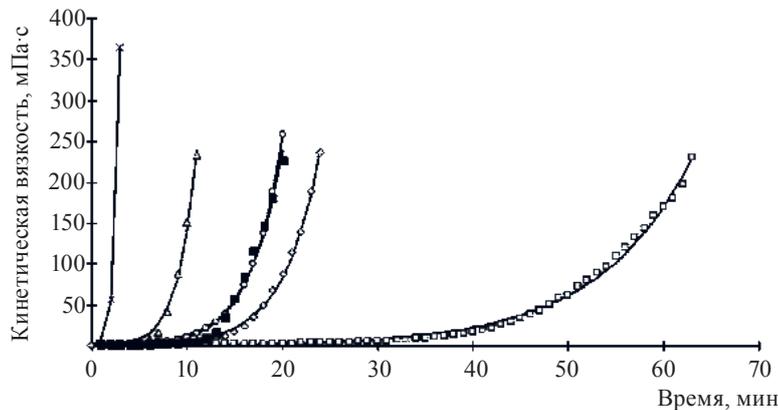


Рис. 2. Кинетика изменения вязкости системы золь гидроксида железа — жидкое стекло — пенообразователь «Пеностром»: ■ — $\alpha = 1,2$; * — $\alpha = 1,3$; Δ — $\alpha = 1,6$; \circ — $\alpha = 1,7$; \diamond — $\alpha = 1,8$; \square — $\alpha = 1,9$

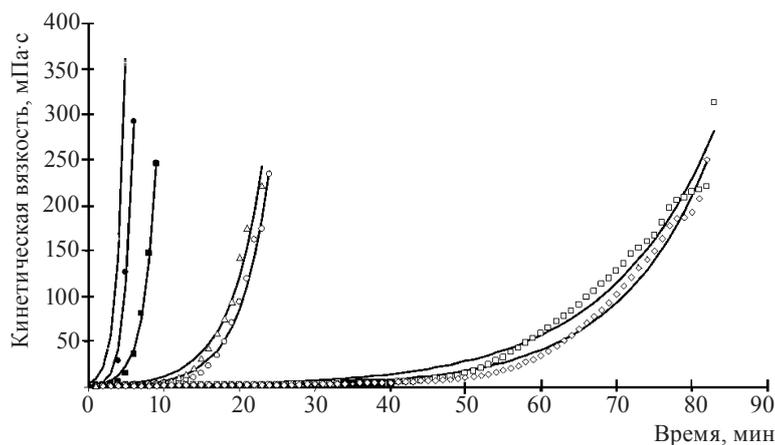


Рис. 3. Кинетика изменения вязкости системы золь гидроксида железа — жидкое стекло — пенообразователь «Ареком»: \square — $\alpha = 1,2$; + — $\alpha = 1,3$; \bullet — $\alpha = 1,5$; \blacksquare — $\alpha = 1,6$; \circ — $\alpha = 1,7$; Δ — $\alpha = 1,8$; \blacklozenge — $\alpha = 1,9$

Анализ зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, показывает, что кинетика изменения вязкости описывается зависимостью

$$\eta = \eta_0 \exp(kt),$$

где η — кинетическая вязкость, мПа×с; η_0 — начальная кинетическая вязкость, мПа×с; k — средняя скорость увеличения вязкости, мин⁻¹; t — время, мин.

Значения коэффициентов приведены в табл. 2.

Табл. 2. Значения эмпирических коэффициентов

Пенообразователь	Значение α	Значения коэффициентов	
		η_0 , мПа×с	k , мин ⁻¹
Пеностром	1,2	0,734	0,289
	1,3	1,288	1,882
	1,4	0,805	1,502
	1,5	0,347	1,829
	1,6	0,621	0,541
	1,7	0,485	0,314
	1,8	0,416	0,265
	1,9	0,397	0,101
Ареком	1,2	0,888	0,069
	1,3	3,499	0,928
	1,4	5,438	0,785
	1,5	0,830	0,979
	1,6	1,149	0,598
	1,7	0,518	0,256
	1,8	1,176	1,232
	1,9	0,300	0,082
	2,0	0,107	0,062

Анализ рис. 2, 3 и табл. 2 показывает, что изменение η_0 и k носят экстремальный характер. Это вызвано протеканием при повышении α последовательных процессов: увеличения содержания геля кремниевой кислоты (вязкость возрастает), а затем стабилизации кремнекислородного каркаса жидкого стекла несвязанными катионами натрия (вязкость снижается).

Такое изменение вязкости системы позволяет, в соответствии с технологическим регламентом, вводить необходимое количество жидкого стекла, регулируя начало гелеобразования. Эффективность разработанной наноразмерной двухкомпонентной добавки представлена в табл. 3.

Табл. 3. Характеристики пен

Пенообразователь	Значение α	Характеристики пен	
		Пенообразующая способность, %	Устойчивость, %
Пеностром	Контрольный	460	78,49
	1,2	450	87,83
	1,3	460	100,00
	1,4	460	100,00
	1,5	460	96,81
	1,6	460	94,57
	1,7	460	78,26

Окончание табл. 3

Пенообразователь	Значение α	Характеристики пен	
		Пенообразующая способность, %	Устойчивость, %
Ареком	Контрольный	460	80,23
	1,12	450	82,17
	1,22	455	84,88
	1,25	460	100,00
	1,48	460	97,83
	1,52	460	94,56
	1,77	460	84,13
	2,00	460	78,92

Примечание. При изготовлении контрольного состава использовалась вода водопроводная, соответствующая ГОСТ 2874—82; расход пенообразователей составил 3 г на 100 г добавки; скорость перемешивания — 2050 об/мин, продолжительность — 60 с; кратность и устойчивость рассчитывали по формулам, рекомендованным ГОСТ 23409.26—78*, вспенивание производили сразу после совмещения компонентов.

Анализ табл. 3 показывает эффективность разработанной двухкомпонентной наноразмерной добавки, которая позволяет без снижения пенообразующей способности увеличить устойчивость пен и сохранить равномерность распределения воды по ее объему. Наблюдения за полученными пенами в течение 1 ч показали, что их устойчивость не изменилась. Это позволяет обеспечивать однородность свойств пенобетонов по всему объему.

Таким образом, разработана рецептура и технология получения эффективной наноразмерной добавки для пенобетонов, позволяющая значительно повысить устойчивость пен синтетических пенообразователей, и доказана эффективность добавки.

Библиографический список

1. Патент № 2377207 Комплексная добавка / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева. Заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». Оpubл.: 27.12.2009.
2. Патент № 2400443 Комплексная добавка / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева. Заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». Оpubл.: 27.09.2010.
3. 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». Оpubл.: 27.06.2010.
4. Елисеева Н.Н. Пенобетоны неавтоклавного твердения на основе добавок наноразмера : автореф. дисс. ... канд. техн. наук. СПб, 2010. 22 с.
5. Лебедева Т.А. Ячеистые стеновые материалы на основе минерализованных пен из жидкого стекла: дисс. ... канд-та техн. наук. Братск, 2004. 201 с.
6. Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Елисеева Н.Н. Повышение качества неавтоклавного бетона добавками наноразмера // Нанотехнологии в строительстве. 2011. № 1. С. 50—62.
7. Патент № 2443647 Комплексная добавка для пенобетонной смеси / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева. Заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». Оpubл.: 27.02.2012.
8. Патент № 2433099 Высокопрочный бетон / Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, И.В. Степанова и др. Заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». Оpubл.: 10.11.2011.
9. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита, структура системы и пути ее реализации. Режим доступа: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-319653.html>. Дата обращения: 12.06.2012.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1975. 512 с.

Поступила в редакцию в июле 2012 г.

Об авторах: **Гришина Анна Николаевна** — кандидат технических наук, младший научный сотрудник научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337 г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, (499)188-04-00, GrishinaAN@mgsu.ru;

Королев Евгений Валерьевич — доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе, директор научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии» **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337 г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, (499)188-04-00, KorolevEV@mgsu.ru.

Для цитирования: *Гришина А.Н., Королев Е.В. Эффективная наноразмерная добавка, повышающая устойчивость пен для пенобетонов // Вестник МГСУ. 2012. № 10. С. 159—165.*

A.N. Grishina, E.V. Korolev

EFFICIENT NANO-SCALE ADMIXTURE FOR FOAM STABILITY IMPROVEMENT OF CELLULAR CONCRETES

The authors present their methodology of synthesis of a nano-scale additive designated for the stabilization of synthetic foaming agents. The nano-scale admixture is composed of iron hydroxide (III) sol and aqueous sodium hydro silicates (water glass). Besides the above method, the topological structural model of the nano-scale additive is proposed. The additive stability was assessed upon its one-day storage (with the foaming agent added), and the assessment data are provided in the article. The authors have discovered that it is advisable to use an iron chloride solution in the concentration of 1 % to manufacture the iron hydroxide (III) sol.

The authors have also discovered that the rate of jellification goes up in the process of injecting the foaming agent into the foam that contains the nano-scale admixture developed by the authors. Dependence between the amount of sodium hydro silicate and the viscosity of the system composed of the water glass and the sol of iron hydroxide (III) is examined in detail. The authors have identified that the average water glass viscosity curve demonstrates an extreme nature. The additive is used for the stabilization of the foam generated by synthetic foaming agents. The injection of the proposed additive improves foam stability. It is noteworthy that this positive result is free from any negative side effects.

Key words: cellular concrete, foam stability, nano-scale admixture.

References

1. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N. Patent № 2377207 Composite Admixture. Applicant and patentee: St.Petersburg State University of Railroad Engineering. Date of publication: 27.12.2009.
2. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N. Patent № 2400443 Composite Admixture. Applicant and patentee: St.Petersburg State University of Railroad Engineering. Date of publication: 27.09.2010.
3. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N.. Patent № 2393127 Composite Admixture for Foam Concretes. Applicant and patentee: St.Petersburg State University of Railroad Engineering. Date of publication: 27.06.2010.
4. Eliseeva N.N. *Penobetony neavtoklavnogo tverdeniya na osnove dobavok nanorazmera* [Non-Autoclaved Foam Concretes with Nano-scale Admixtures]. St.Petersburg, 2010, 22 p.
5. Lebedeva T.A. *Yacheistye stenovye materialy na osnove mineralizovannykh pen iz zhidkogo stekla* [Porous Walling Materials Made of Mineralized Water Glass Foams]. Bratsk, 2004, 201 p.
6. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N. *Povyshenie kachestva neavtoklavnogo betona dobavkami nanorazmera* [Improvement of the Non-autoclaved Foam Concrete Quality by Nano-scale Additives]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Civil Engineering]. 2011, no. 1, pp. 50—62. Available at: <http://nanobuild.ru>.
7. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Eliseeva N.N. Patent № 2443647 Composite Admixture for Foam Concretes. Applicant and patentee: St.Petersburg State University of Railroad Engineering. Date of publication: 27.02.2012.
8. Svatovskaya L.B., Solov'eva V.Ya., Stepanova I.V., Korobov N.V., Starchuk D.S., Belyaev P.V., Chertkov M.V., Ivanova A.Y. Patent № 2433099 High-strength Concrete. Applicant and patentee: St.Petersburg State University of Railroad Engineering. Date of publication: 10.11.2011.
9. Komokhov P.G. *Zol'-gel' kak kontseptsiya nanotekhnologii tsementnogo kompozita, struktura sistemy i puti ee realizatsii* [Sol-gel as a Concept of Nanotechnology of a Cement Composite Material.

Structure of the System and Methods of Its Implementation]. Available at: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-319653.html>. Date of access: 12.06.2012.

10. Voyutskiy S.S. *Kurs kolloidnoy khimii* [A Course of Colloid Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1975, 512 p.

About the authors: **Grishina Anna Nikolaevna** — Candidate of Technical Sciences, Junior Researcher, Scientific and Education Centre for Nanotechnologies, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; GrishinaAN@mgsu.ru; +7 (499) 188-04-00;

Korolev Evgeniy Valer'evich — Vice-rector for Academic Affairs, Director, Scientific and Educational Centre for Nanotechnologies, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; KorolevEV@mgsu.ru; +7 (499) 188-04-00.

For citation: Grishina A.N., Korolev E.V. Effektivnaya nanorazmernaya dobavka, povyshayushchaya ustoychivost' pen dlya penobetonov [Efficient Nano-Scale Admixture for Foam Stability Improvement of Cellular Concretes]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 10, pp. 159—165.