

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ДОРОЖНОГО БЕТОНА

**Пшембаев М.К.**, канд. техн. наук (БНТУ)

**Аннотация.** Рассмотрена классификация и представлены способы получения добавок модификаторов для дорожного бетона.

Бетоны нового поколения представляют собой высокотехнологичные смеси с добавками. Особо значимое влияние на процессы, протекающие при твердении дорожных бетонов, играют добавки нового поколения – нанодобавки.

Так введение нанодобавок в количестве 0,1 – 2 % от массы цемента, в системе возникает дополнительная активная площадь раздела фаз, что сопровождается избыточной поверхностной энергией, которая не может не влиять на процессы растворения, гидролиза, гидратации минералов цементного клинкера, что в конечном случае существенно влияет на процессы, протекающие при твердении бетона [1].

Выбор наиболее эффективных нанодобавок должен быть основан на результатах объемных экспериментальных исследований или на убедительном моделировании новых закономерностей, протекающих процессов, информация о которых пока только накапливается.

Разработанные к настоящему времени способы получения нанопорошков весьма разнообразны. В литературе приводится более десятка классификаций этих способов по разным физическим и химическим принципам [2,3]. Например, существует классификация способов по принципу изменения размера частиц в процессе синтеза:

- диспергационные способы (основаны на диспергировании исходных материалов), метод «сверху – вниз»;
- конденсационные способы (основаны на получении наночастиц из систем, в которых вещества диспергированы на молекулярном (атомном) уровне, способ «снизу – вверх».

Не менее продуктивной и логичной является классификация способов по агрегатному состоянию веществ: газофазные, жидкофазные, твердофазные.

Наиболее предпочтительной является классификация по принципу изменения размера частиц в процессе синтеза, представленная на рисунке 1 [2].

Выбор способа получения зависит от химической природы соединения, требуемого размера его частиц и имеющейся в лаборатории экспериментальной базы [2].

Наиболее простые, не требующие сложного аппаратного оформления способы получения сложных оксидов — методы осаждения, сжигания, комплексонометрический метод и метод полимерно-солевых композиций. Золь-гель метод также прост, но обычно по этому методу для получения мелкодисперсного продукта в качестве прекурсоров требуются алкоксиды металлов. Доволь-

но легко реализуемы также гидротермальный и микроволновой методы при наличии автоклава и микроволновой печи.

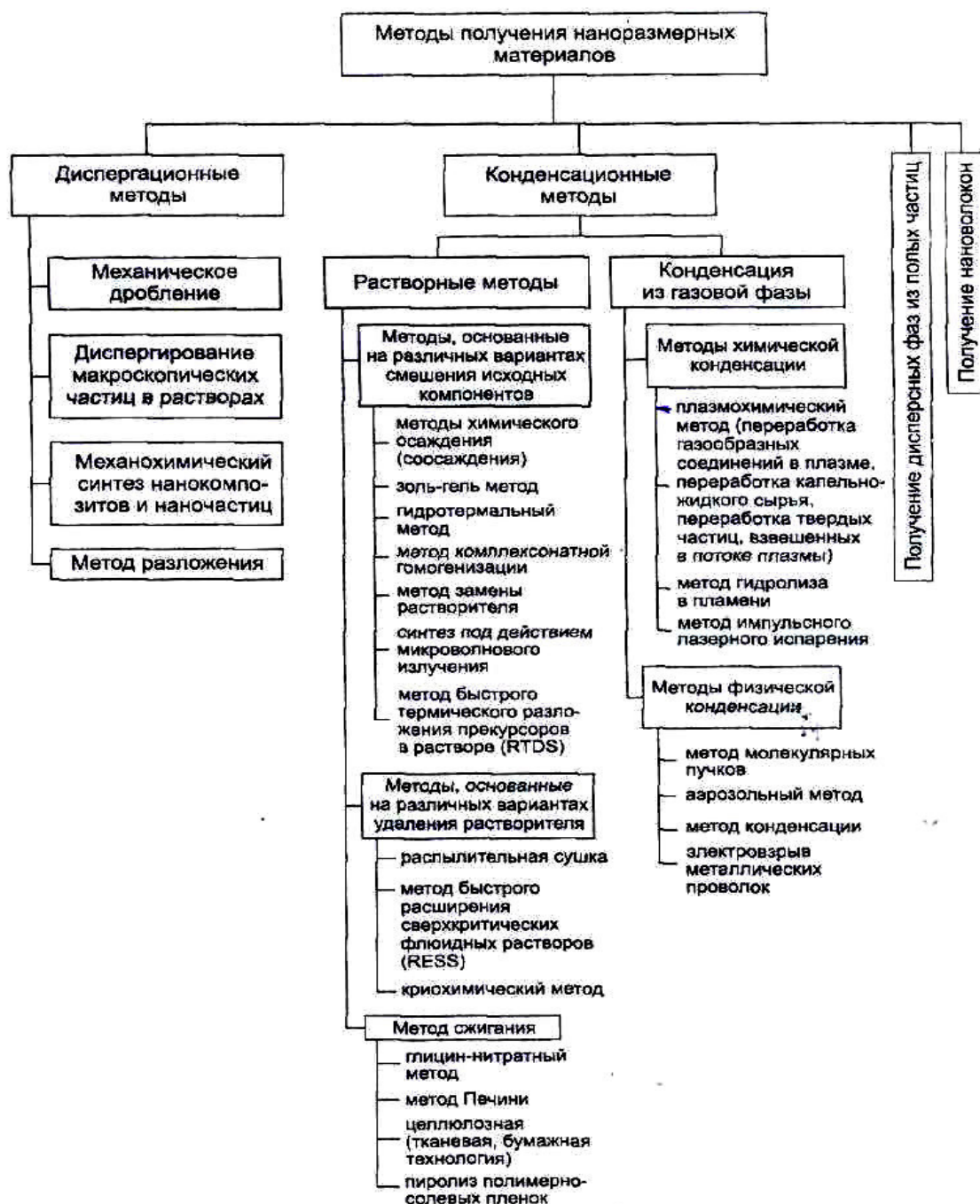


Рисунок 1 – Способы получения наноразмерных модификаторов [2]

Анализ описанных способов показывает, что наиболее рационально при получении наноразмерных модификаторов использовать следующие методы:

- метод разложения;
- метод химического осаждения (соосаждения);
- золь-гель метод;
- гидротермальный метод;
- метод комплексонатной гомогенизации;

– синтез под действием микроволнового излучения [2].

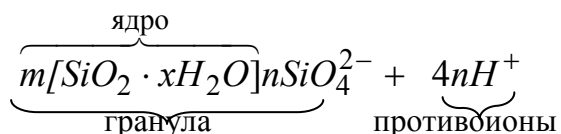
Основными видами нанодобавок, которые модифицируют вяжущее, являются оксиды или гидроксиды кремния, алюминия и железа. Наиболее востребованными в строительстве являются наночастицы оксида или гидроксида кремния в виде золя.

Золь кремниевой кислоты, также называемый кремнезоль, коллоидный кремнезём, является коллоидным раствором, состоящим из дисперсионной среды, которой является вода, и дисперсной фазы, представляющей собой мицеллы аморфного кремнезема. Коллоидная частица представляет собой комплекс, состоящий из ядра с адсорбированными вокруг него ионами, называемого частицей или гранулой. Система, состоящая из гранулы и окружающих ее ионов противоположного знака, называется мицеллой. Коллоидная частица может существовать в растворе только в присутствии противоположно заряженных ионов, называемых противоионами. Часть слоя противоионов, которая удерживается частицей более прочно, называется адсорбционным слоем. Слой противоионов, более удаленный от частицы и удерживаемый менее прочно, называется диффузным слоем.

Мицеллы кремнезоля, насыщенные молекулами воды, обладают полимерной природой, высокоразвитой поверхностью и большим количеством функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность и возможность модифицирования поверхности частиц путем адсорбирования различных ионов. Мицеллы кремнезоля представляют собой сферические частицы, насыщенные водой и ионами щелочных металлов. Данный коллоидный раствор характеризуется опалесценцией и белесым цветом.

Золь кремниевой кислоты обладает развитой поверхностью, вследствие чего может адсорбировать различные ионы или комплексные соединения. Основным видом кремнезоля, потребляемого промышленностью, является щелочной золь, стабилизированный гидроксидом натрия. Кремнезоль, стабилизированный ионами натрия, устойчив в течение долгого времени, однако, постепенно происходит незначительное снижение концентрации оксида кремния, за счет оседания скоагулировавшихся мицелл. Коммерческие растворы имеют концентрацию по оксиду кремния от 15 до 30 %. Выпускаются кремнезоли, стабилизированные так же ионами аммония и калия. При этом существуют марки, модифицированные оксидами алюминия, железа, хрома или минеральными кислотами. В зависимости от выбранного вида стабилизатора золь кремниевой кислоты, кремнезоли бывают щелочными ( $\text{pH} > 9$ ) и кислыми ( $\text{pH} < 5$ ). Во всем диапазоне концентраций оксида кремния в коллоидном растворе золь кремниевой кислоты при значениях  $\text{pH}$  от 6 до 8 золь является неустойчивым и переходит в гель. Кислые кремнезоли за счет уменьшения двойного электрического слоя на поверхности мицелл более склонны к коагуляции и гелеобразованию, что понижает их устойчивость. Самым устойчивым во времени является щелочной золь кремниевой кислоты, стабилизированный гидроксидом натрия [3].

Мицелла кислоты состоит из ядра, образованного гидратированными молекулами  $SiO_2$ ; ядро адсорбирует родственные ионы  $SiO_4^{2-}$ , находящиеся в растворе, в качестве противоионов выступают ионы  $H^+$ .



В настоящее время предложено и используется множество процессов приготовления коллоидного кремнезема. Золь, содержащий 3 % кремнезема, можно готовить путем частичной нейтрализации разбавленного раствора коммерческого силиката натрия кислотой в соответствии с условиями, запатентованными в [3]. По этому способу происходит формирование частиц диоксида кремния размером  $\approx 35$  нм. Радчевский и Рихтер [4] сообщили, что очень чистые золи кремнезема были получены гидролизом тетрахлорида кремния с удалением образующейся кислоты для достижения рН = 6,8.

Сформированные по этому способу сферические частицы достигали размера 200 нм и, как оказалось при их электронно-микроскопическом исследовании, представляли собой образования, подобные губке. Позже Штобер и Финк [5] обнаружили, что гидролиз тетраэтилортосиликата в спиртовой среде, содержащей необходимые количества воды и аммиака, приводит к возникновению очень однородных сферических частиц кремнезема почти любого желаемого размера — от 50 до 900 нм. Было установлено, что крупные сферические частицы представляют собой в действительности агрегаты, состоящие из большого числа малых частиц размером 10 нм или менее. По данным Бринсмита и Брауна [6], «золь кремниевой кислоты» с содержанием 43 %  $SiO_2$  был приготовлен дефлегмацией смеси состоящей из этилсиликата и изопропилового спирта, в который медленно добавляли разбавленный водный раствор кислоты так, чтобы обеспечить стехиометрическое количество воды, необходимое для гидролиза.

Силикат натрия гидролизуется, если он достаточно разбавлен. Такой разбавленный раствор, имеющий высокое соотношение  $SiO_2:Na_2O$ , может гидролизироваться в автоклаве с образованием коллоидных частиц, которые коагулируют и формируют осадок, если концентрация ионов натрия достаточно высока. Шнюрх [7] и Костер [8] сообщили, что при разбавлении раствора силиката натрия с массовым соотношением  $SiO_2:Na_2O = 3,89:1$  до концентрации 20 г  $SiO_2$  л и последующем выдерживании при 150 °С в течение 1,5 ч 38 % кремнезема осаждается в виде тонкодисперсных частиц  $SiO_2$ . Разработан способ приготовления однородных и регулируемых по размеру коллоидных частиц кремнезема.

Запатентован способ удаления натрия из раствора силиката натрия посредством ионного обмена и выращивания частиц до желаемого размера в процессе концентрирования золя выпариванием. Благодаря этим работа созданы стабильные прозрачные золи, содержащие 30 % кремнезема в виде однородных частиц диаметром 10-15 нм. Если порошкообразный кремний вначале обработать плавиковой кислотой, чтобы удалить оксидную пленку с поверхностного, то он приобретает способность быстро вступать в реакцию с

водой в щелочной среде, особенно при добавлении аммиака, образуя коллоидный кремнезем, который стабилизируется щелочью. Этот способ был запатентован Балтисом [9]. Размер частиц золь, приготовляемых из элементарного кремния, изменяется в интервале 8-35 нм, а при некоторых условиях может достигать 150 нм, что позволяет использовать его в составе пропиточных составов для упрочнения верхнего слоя дорожного бетона.

**Выводы.** Установлено, что наиболее эффективным наномодификатором для дорожного бетона является золь кремнезема, который может быть использован вместе с водой затворения на стадии приготовления бетона, либо в составе пропиточного состава верхнего слоя затвердевшего дорожного бетона.

**Литература.** 1. Пономарев А.Н. Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые с применением нанодисперсных фуллероидных систем. Вопросы материаловедения. Т. 26, № 2. 2001. – с. 65. 2. Тарасов Р.В., Макарова Л.В., Королева О.В., Грачева Ю.В. Выбор технологии получения наноразмерных модификаторов для строительных композитов. Изд. вузов. Строительство, № 10. 2009. – с. 86-88. 3. Пат. США № 2601235. Alexander G.B. (США). 1952. 4. Radczewski O.E. Richter H. Kolloid Z. 1941. v. 96. N 1. 5. Stober W., Fink A. J. Colloid interface Sci. 1968. v. 26. N 62. 6. Пат. США № 3313737. Brinsmead K.N. Brown W.B. (США). 1967. 7. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига. 2204. – с. 208. 8. Пат. США № 3346335. Schnurch R., Koster A. (США). 1967. 9. Пат. США № 2614994. Baltis J.H. (США). 1952