

УДК 666.9.015.43

А. Н. Гришина, А. Б. Сатюков

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ БАРИЯ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ*

Представлены сведения о процессах структурообразования в системах «кремниевая кислота — гидроксид железа» и «кремниевая кислота — гидроксид железа — гидроксид бария» при различных концентрациях компонентов, сопровождающих образование наноразмерных гидросиликатов бария, применяемых для повышения показателей эксплуатационных свойств цементных систем.

Ключевые слова: гидросиликаты бария, нанотехнология, наномодификаторы, размер частиц, pH.

The information concerning the processes of structure formation in two kinds of systems — formed by silicic acid and iron hydroxide; formed by silicic acid, iron and barium hydroxides (for different concentrations of the components) — is presented. The aforementioned processes accompany the formation of nanoscaled barium hydrosilicates which are employed to improve the performance properties of cement systems.

Key words: hydrosilicates barium, nanotechnology, nanomodifiers, particle size, pH.

Развитие индустрии наносистем и нанотехнологии демонстрирует преимущества применения наномодификаторов в строительном материаловедении. Существующие подходы предполагают введение отдельно синтезированных нанообъектов или их синтез в процессе изготовления материалов [1—6]. Первый подход более распространен и имеет преимущества, заключающиеся, в основном, в возможности контроля размеров синтезируемых частиц; преимущества второго подхода — исключение технологической стадии распределения нанообъектов в материале, а также решение экологических проблем обращения с нанообъектами [7—11].

Для повышения качества композитов гидратационного твердения рационально использовать гидросиликаты бария [12]. Механизм их влияния на процессы структурообразования не исследован, однако в качестве научной гипотезы можно предположить, что они действуют аналогично гидросиликатам кальция, в том числе наноразмерным [13], т. е. могут являться центрами кристаллизации, в частности, гидросиликатов кальция цементного камня.

Искусственно синтезированные гидросиликаты кальция изучались многими исследователями [14—17], однако внимание уделялось кристаллическим структурам, осаждающимся при хранении, т. е. размеры, которые находятся в микрометрическом диапазоне с реализованными конституционными характеристиками вещества. Исследования, направленные на синтез наночастиц гидросиликатов кальция, выполнены в работах [13, 15—17]. Определение механизмов синтеза наноразмерных гидросиликатов бария в присутствии наночастиц гидроксида железа ранее не проводилось.

Ключевой задачей технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария является разработка способа их получения по технологии [12], так как процессы полимеризации кремниевой кислоты могут протекать и в присутствии

* При поддержке гранта Президента РФ МК-5911.2013.8

электролитов [14]. Для синтеза гидросиликатов бария использовались растворы гидроксида бария и кремневой кислоты, полученной при взаимодействии гидросиликатов натрия с золей гидроксида железа (III) [18].

Известно, что при хранении кремниевая кислота полимеризуется [14]. При этом величина pH раствора возрастает. Введение в раствор солей-электролитов способствует повышению скорости полимеризации. При этом наименьшая скорость полимеризации кремневой кислоты наблюдается в изоэлектрической точке (при pH ~ 2,2), а максимальная — при pH ~ 9 [14]. Однако введение не всех электролитов способствует увеличению скорости полимеризации кремневой кислоты. Так, введение в коллоидный раствор кремневой кислоты кислот Льюиса приводит к увеличению силы кислотных центров кремневой кислоты настолько, что скорость реакции полимеризации становится значительно меньше, чем деполимеризации [19]. Кроме того, известно, что введение растворов электролитов в золь кремневой кислоты может приводить к его коагуляции [14]. Показателями, позволяющими идентифицировать протекающие процессы синтеза гидросиликатов бария, являются: изменение pH и размеров частиц дисперсной фазы. Это вытекает из следующего.

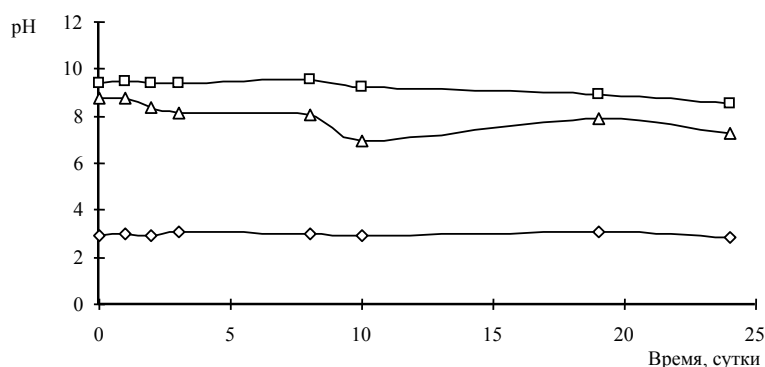
При анализе вещества, находящегося в высокодисперсном состоянии, возникает весьма сложная методологическая задача, а именно: для идентификации его химического состава часто используется ИК- и (или) рентгеновская спектроскопия. Их применение возможно при высоких количествах вещества, получаемых, в случае синтеза в растворах наноразмерных гидросиликатов бария, их концентрированием и выпадением осадка из продукта. При этом реализуются конституционные характеристики соединения и нивелируется его нахождение в наносостоянии. Отсюда очевидно, что анализ синтеза вещества, имеющего дисперсность, находящуюся в наноразмерном диапазоне, возможен только с привлечением фундаментальных знаний о механизме химической реакции и ее характерных особенностях (например, изменение pH среды), а также дополнительной косвенной экспериментальной информации о дисперсной системе (например, размеров синтезируемых частиц).

Для оценки влияния гидроксида бария на золь кремневой кислоты, синтезированной в присутствии $\text{Fe}(\text{OH})^3$, были изучены следующие показатели. Установлено, что размер частиц во времени увеличивается [12, 20]. Изменение pH системы приведено на рис. 1.

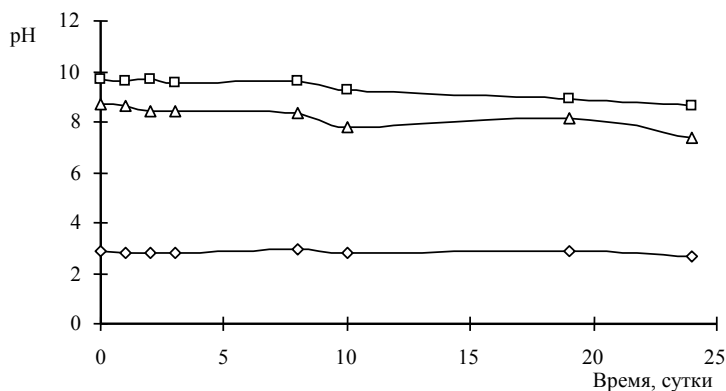
Из данных следует, что изменение pH коллоидных растворов незначительно и имеет колебательный характер, однако при $\alpha = 1$ и $\alpha = 1,5$ величина pH снижается, а при $\alpha = 0,5$ — возрастает при всех значениях концентрации золя $\text{Fe}(\text{OH})^3$ в исследованном диапазоне. Указанное можно объяснить следующим образом. При $\alpha = 0,5$ увеличение pH среды свидетельствует о полимеризации кремневой кислоты, что подтверждается увеличением размеров частиц. Однако, при $\alpha = 1$ и $\alpha = 1,5$ кроме полимеризации кремневой кислоты протекают и другие процессы. Так, известно [14], что при pH > 5,0 частицы гидроксида железа способны осаждаться на частицах кремнезема по механизму адсорбционного взаимодействия или в процессе гетерокоагуляции. При таких условиях частицы золя кремневой кислоты имеют развитый двойной электрический слой, что повышает агрегативную устойчивость золя кремнезема, поэтому их коагуляция возможна, в основном, компенсацией поверхностного заряда. При этом вероятно взаимодействие по схеме:



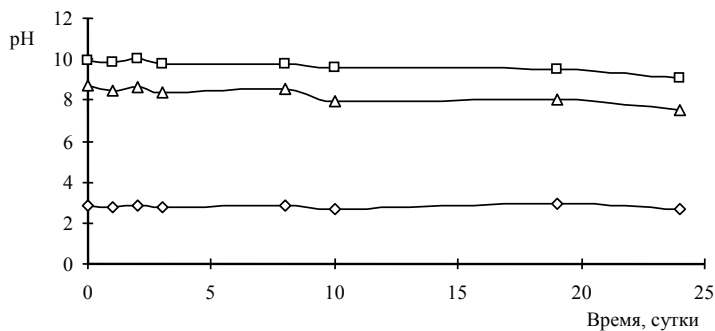
Образование ионов H^+ обуславливает снижение рН среды.



a



б



в

Рис. 1. Кинетика изменения рН среды коллоидного раствора кремниевой кислоты, синтезированного с применением золя гидроксида железа (III): \square — $\alpha = [Na^+] / [Cl^-] = 1,5$; Δ — $\alpha = 1$; \diamond — $\alpha = 0,5$; *a* — для синтеза кремниевой кислоты использовался золь $Fe(OH)_3$ концентрацией 0,3 %; *б* — то же, концентрацией 0,5 %; *в* — то же, концентрацией 0,7 %

Из данных следует, что изменение рН коллоидных растворов незначительно и имеет колебательный характер, однако при $\alpha = 1$ и $\alpha = 1,5$ величина рН снижается, а при $\alpha = 0,5$ — возрастает при всех значениях концентрации золя $Fe(OH)_3$ в исследованном диапазоне. Указанное можно объяснить следующим образом. При $\alpha = 0,5$ увеличение рН среды свидетельствует о полимеризации кремниевой

кислоты, что подтверждается увеличением размеров частиц. Однако, при $\alpha = 1$ и $\alpha = 1,5$ кроме полимеризации кремниевой кислоты протекают и другие процессы. Так, известно [14], что при $\text{pH} > 5,0$ частицы гидроксида железа способны осаждаться на частицах кремнезема по механизму адсорбционного взаимодействия или в процессе гетерокоагуляции. При таких условиях частицы золя кремниевой кислоты имеют развитый двойной электрический слой, что повышает агрегативную устойчивость золя кремнезема, поэтому их коагуляция возможна, в основном, компенсацией поверхностного заряда. При этом вероятно взаимодействие по схеме:



Образование ионов H^+ обуславливает снижение pH среды.

Синтез гидросиликатов бария осуществляется посредством добавления раствора гидроксида бария в коллоидный раствор кремниевой кислоты, синтезированный с применением золя гидроксида железа (III).

При введении $\text{Ba}(\text{OH})_2$ характер изменения размеров частиц и pH среды изменяется. Результаты исследований приведены на рис. 2 и 3.

При добавлении раствора гидроксида бария во всех системах наблюдается снижение величины pH , характерное для деполимеризующихся систем (см. рис. 2). Однако, исследование размеров частиц показывает (см. рис. 3), что при использовании золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ концентрацией 0,3 % наблюдается агрегация частиц, что не характерно для систем без использования $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Это можно объяснить следующим образом. Согласно модели системы «кремниевая кислота — золь гидроксида железа» [18], величина α определяет количество образовавшейся кремниевой кислоты в зависимости от концентрации золя гидроксида железа. Отсюда при равном значении α для систем с различной концентрацией золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ содержание кремниевой кислоты будет существенно отличаться. Наименьшее количество кремниевой кислоты в составе, изготовленном с применением золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ концентрацией 0,3 %, поэтому этот коллоидный раствор седиментационно-неустойчив. Низкая скорость полимеризации подтверждается отсутствием гелеобразования. При $\alpha = 0,5$ в других системах протекают аналогичные процессы. Снижение pH свидетельствует о доминировании процесса образования гидросиликатов над полимеризацией кремниевой кислоты.

При $\alpha = 1$ и $\alpha = 1,5$ в щелочной среде скорость полимеризации кремниевой кислоты низкая [14]. Более высокое содержание кремниевой кислоты (относительно $\alpha = 0,5$) в таких системах не позволяет достигнуть порога коагуляции зольей, что объясняет их устойчивость.

При введении в систему «золь кремниевой кислоты — гидроксид железа» соединений бария возможно замещение силанольных групп поверхности кремниевой кислоты на катионы бария с образованием гидросиликатов бария по схеме [14]:



Также возможно замещение катионов железа из мостиков $\equiv\text{Si-O-Fe}^{2+}$ катионом бария:



Согласно ряду напряжения металлов доминирующим процессом в указанных условиях является образование наноразмерных гидросиликатов бария.

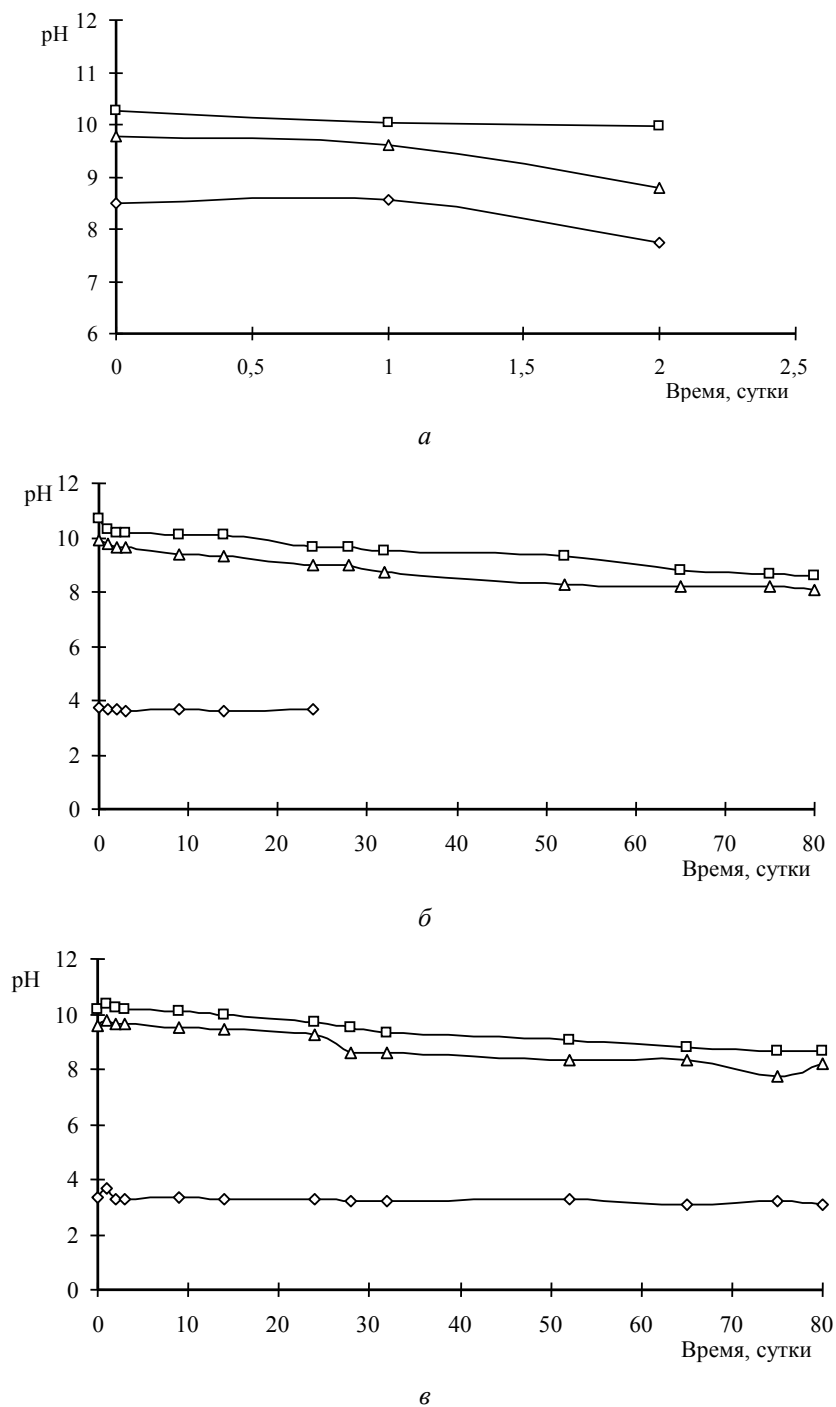


Рис. 2. Кинетика изменения pH среды коллоидного раствора гидросиликатов бария: □ — $\alpha = 1,5$; △ — $\alpha = 1$; ◇ — $\alpha = 0,5$; а — для синтеза кремниевой кислоты использовался золь Fe(OH)₃ концентрацией 0,3 %; б — то же, концентрацией 0,5 %; в — то же, концентрацией 0,7 %

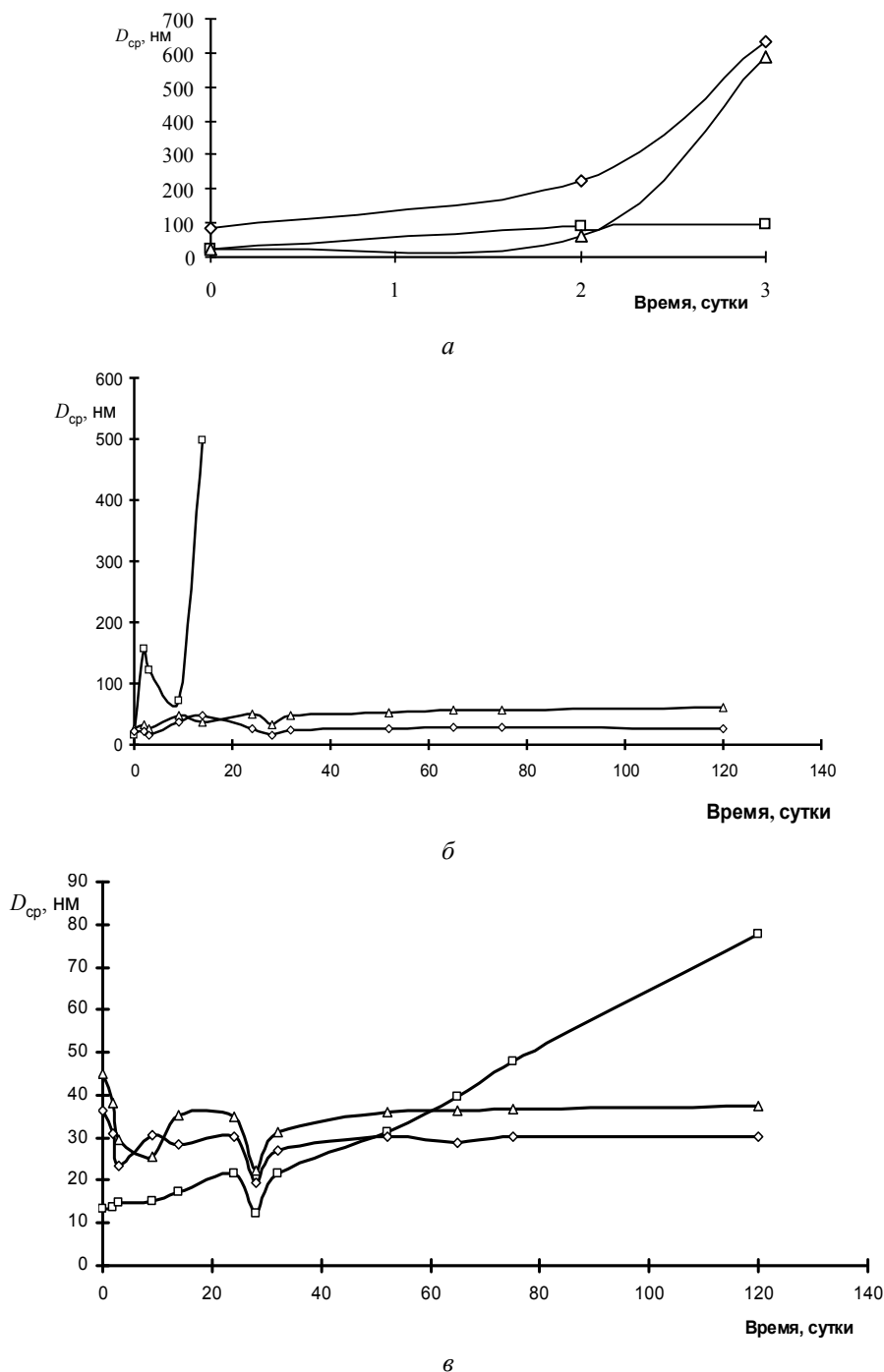


Рис. 3. Кинетика изменения среднего диаметра частиц гидросиликатов бария[†], изготовленных из кремниевой кислоты, синтезированной в среде Fe(OH)₃ и Ba(OH)₂: □ — $\alpha = 0,5$; △ — $\alpha = 1,0$; ◇ — $\alpha = 1,5$; а — для синтеза кремниевой кислоты использовался золь Fe(OH)₃ концентрацией 0,3 %; б — то же, концентрацией 0,5 %; в — то же, концентрацией 0,7 %

[†] Размеры частиц определялись с помощью установки Zetatrac Nanotrac. Подробнее на www.nocnt.ru.

Таким образом, для синтеза наноразмерных гидросиликатов бария целесообразно использовать гидросиликаты бария, синтезированные с применением кремниевой кислоты, полученной с использованием золя гидроксида железа (III), концентрацией 0,5 и 0,7 %, и гидроксида бария при $\alpha = 1$ и $\alpha = 1,5$. Синтезированная добавка представлена в виде раствора, т. е. удобной для практического применения продуктовой форме. Полученные растворы устойчивы при хранении, коагуляция и гелеобразование не наблюдаются. Указанные модификаторы целесообразно использовать в качестве структурирующей добавки для цементных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Королев Е. В.* Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные материалы // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2008. № 2. С. 51—59.
2. Получение водных суспензий с применением многослойных углеродных нанотрубок для модификации мелкозернистых цементных бетонов / И. А. Пудов, А. В. Пислегина, А. А. Лушникова, Г. Н. Первушин, Г. И. Яковлев // Интеллектуальные системы в производстве. 2010. № 1. С. 304—308.
3. *Баженов Ю. М., Лукутцова Н. П., Матвеева Е. Г.* Исследование наномодифицированного мелкозернистого бетона // Вестник МГСУ. 2010. № 4. Т. 2. С. 415—418.
4. *Макридин Н. И., Вернигорова В. Н., Максимова И. Н.* О микроструктуре и синтезе прочности цементного камня с добавками ГСК // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2003. № 8. С. 37—42.
5. Нанодобавки из кремне- и железосодержащего (III) золя для тяжелого бетона на рядовых цементах / Л. Б. Сватовская, В. Я. Соловьева, И. В. Степанова, Д. С. Старчуков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2010. № 5. С. 61—68.
6. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко, В. Д. Староверов // Технологии бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13—15.
7. *Королев Е. В.* Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Известия КазГАСУ, 2011. № 2. С. 200—208.
8. *Фиговский О. Л.* За рубежом развивают нанотехнологии, а в России проводят дискуссии о формах организации науки в стране. URL: http://techno.pensiaolim.org/Magazine/Figovsky_Za_rubejom_gazvivaut.pdf (дата обращения 30.01.2014).
9. *Фатхутдинова Л. М., Халиуллин Т. О., Зайялов Р. Р.* Токсичность искусственных наночастиц // Казанский медицинский журнал. 2009. № 4. Т. 90. С. 578—584.
10. *Хамидулина Х. Х., Давыдова Ю. О.* Международные подходы к оценке токсичности и опасности наночастиц и наноматериалов // Токсикологический вестник. URL: <http://www.groh.v.ru/security/20120210> (дата обращения 20.01.2014).
11. *Колбин И. А., Колесников О. Л.* Изменение показателей функциональной активности нейтрофильных гранулоцитов периферической крови доноров после инкубации с наночастицами диоксида кремния // Вестник южно-уральского государственного университета. Серия: Образование, здравоохранение, физическая культура. 2011. № 20 (237). С. 116—119.
12. *Гришина А. Н., Королев Е. В., Сатюков А. Б.* Синтез и исследование устойчивости золь гидросиликатов бария // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 91—93.
13. *Вернигорова В. Н.* Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе CaO-SiO₂-H₂O. Пенза, 2001. 391 с.
14. *Шабанова Н. А., Саркисов П. Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М., 2012. 328 с.
15. Влияние добавок на формирование Ld гидросиликатов кальция (ГСК) по семействам атомных плоскостей кристаллов / В. Н. Вернигорова, С. М. Саденко, М. М. Вернигоров, К. Н. Махамбетова // Материалы VIII Международной конференции молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов». Пенза, 2013. С. 33—36.
16. *Тейлор Х. Ф. У.* Гидроалюминаты кальция и родственные соединения. Химия цемента. М.: Стройиздат, 1969. 104 с.
17. *Мартirosян Г. Г., Овсепян Э. Б., Гукасян Д. М.* Адсорбционно-структурные характеристики гидросиликатов кальция с различными отношениями C/S, синтезированных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов // Тезисы докладов всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980. С. 67.

18. *Королев Е. В., Гришина А. Н.* Синтез и исследование наноразмерной добавки для повышения устойчивости пен на синтетических пенообразователях для пенобетонов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 30—33.

19. *Вернигорова В. Н., Саженко С. М.* Физико-химические основы материаловедения дисперсных строительных материалов. Т. 2. Взаимодействие компонентов. Вода. Добавки. Нано-гидросиликаты кальция. Бетон. Пенза, 2011.

20. *Королев Е. В., Гришина А. Н.* Синтез и исследование стабильности золя кремниевой кислоты в среде, содержащей наночастицы // Тезисы второй конференции стран СНГ «Золь-гель-2012» «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем». Севастополь. С. 28.

1. *Korolev E. V.* Nanomodifitsirovannye korrozionno-stoykie sernye materialy // *Na-uchnyy vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2008. № 2. S. 51—59.

2. Poluchenie vodnykh suspenziy s primeneniem mnogoslownykh uglerodnykh nanotrubok dlya modifikatsii melkozernistykh tsementnykh betonov / I. A. Pudov, A. V. Pislegina, A. A. Lushnikova, G. N. Pervushin, G. I. Yakovlev // *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2010. № 1. S. 304—308.

3. *Bazhenov Yu. M., Lukutsova N. P., Matveeva E. G.* Issledovanie nanomodifitsirovannogo melkozernistogo betona // *Vestnik MGSU*. 2010. № 4. T. 2. С. 415—418.

4. *Makridin N. I., Vernigorova V. N., Maksimova I. N.* O mikrostrukture i sinteze prochnosti tsementnogo kamnya s dobavkami GSK // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroi-tel'stvo*. 2003. № 8. S. 37—42.

5. Nanodobavki iz kremne- i zhelezosoderzhashchego (III) zolya dlya tyazhelogo betona na ryadovykh tsementakh / L. B. Svatovskaya, V. Ya. Solov'eva, I. V. Stepanova, D. S. Starchukov // *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal*. 2010. № 5. S. 61—68.

6. Modifitsirovanie tsementnykh kompozitov smeshannym nanouglernym materialom fulleroidnogo tipa / Yu. V. Pukharenko, I. U. Aubakirova, V. A. Nikitin, D. G. Letenko, V. D. Staroverov // *Tekhnologii betonov*. 2013. № 12 (89). S. 13—15.

7. *Korolev E. V.* Problemy i perspektivy nanotekhnologii v stroitel'stve // *Izvestiya KazGASU*, 2011. № 2. S. 200—208.

8. *Figovskiy O. L.* Za rubezhom razvivayut nanotekhnologii, a v Rossii provodyat diskussii o formakh organizatsii nauki v strane. URL: http://techno.pensiaolim.org/Magazine/Figovsky_Za_rubejom_razvivaut.pdf (data obrashcheniya 30.01.2014).

9. *Fakhutdinova L. M., Khaliullin T. O., Zalyalov R. R.* Toksichnost' iskusstvennykh nanochastits // *Kazanskiy meditsinskiy zhurnal*. 2009. № 4. T. 90. S. 578—584.

10. *Khamidulina Kh. Kh., Davydova Yu. O.* Mezhdunarodnye podkhody k otsenke toksichnosti i opasnosti nanochastits i nanomaterialov // *Toksikologicheskiy vestnik*. URL: <http://www.rpohv.ru/security/20120210> (data obrashcheniya 20.01.2014).

11. *Kolbin I. A., Kolesnikov O. L.* Izmenenie pokazateley funktsional'noy aktivnosti neytrofil'nykh granulotsitov perifericheskoy krovi donorov posle inkubatsii s nanochastitsami dioksida kremniya // *Vestnik yuzhno-ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Obrazovanie, zdavoohranenie, fizicheskaya kul'tura*. 2011. № 20 (237). S. 116—119.

12. *Grishina A. N., Korolev E. V., Satyukov A. B.* Sintez i issledovanie ustoychivosti zoley gidrosilikatov bariya // *Stroitel'nye materialy*. 2013. № 9. S. 91—93.

13. *Vernigorova V. N.* Fiziko-khimicheskie osnovy obrazovaniya modifitsirovannykh gidrosilikatov kal'tsiya v kompozitsionnykh materialakh na osnove SaO-SiO₂-H₂O. Penza, 2001. 391 s.

14. *Shabanova N. A., Sarkisov P. D.* Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanodispersnogo kremnezema. M., 2012. 328 s.

15. Vliyaniye dobavok na formirovaniye Ld gidrosilikatov kal'tsiya (GSK) po semeystvam atomnykh ploskostey kristallov / V. N. Vernigorova, S. M. Sadenko, M. M. Vernigorov, K. N. Makhambetova // *Materialy VIII Mezhdunarodnoy konferentsii molodykh uchenykh «Teoriya i praktika povysheniya effektivnosti stroitel'nykh materialov»*. Penza, 2013. S. 33—36.

16. *Taylor Kh. F. U.* Gidroalyuminaty kal'tsiya i rodstvennyye soedineniya. Khimiya tsementa. M. : Stroyizdat, 1969. 104 s.

17. *Martirosyan G. G., Ovsepyan E. B., Gukasyan D. M.* Adsorbtsionno-strukturnye kharakteristiki gidrosilikatov kal'tsiya s razlichnymi otnosheniyami C/S, sintezirovannykh pri kaustifikatsii shchelochno-kremnezemistykh rastvorov // *Tezisy dokladov vsesoyuznogo seminaru «Gidrosilikaty kal'tsiya i ikh primeneniye»*. Kaunas, 1980. S. 67.

18. Korolev E. V., Grishina A. N. Sintez i issledovanie nanorazmernoy dobavki dlya povysheniya ustoychivosti pen na sinteticheskikh penoobrazovatelyakh dlya penobetonov // Stroitel'nye materialy. 2013. № 2. S. 30—33.

19. Vernigorova V. N., Sadenko S. M. Fiziko-khimicheskie osnovy materialovedeniya dispersnykh stroitel'nykh materialov. T. 2. Vzaimodeystvie komponentov. Voda. Dobavki. Nanogidrosilikaty kal'tsiya. Beton. Penza, 2011.

20. Korolev E. V., Grishina A. N. Sintez i issledovanie stabil'nosti zolya kremnievoy kisloty v srede, sodержashchey nanochastitsy // Tezisy vtoroy konferentsii stran SNG «Zol'-gel'-2012» «Zol'-gel' sintez i issledovanie neorganicheskikh soedineniy, gibridnykh funk-tsional'nykh materialov i dispersnykh sistem». Sevastopol'. S. 28.

© Гришина А. Н., Сатюков А. Б., 2014

*Поступила в редакцию
в марте 2014 г.*

Ссылка для цитирования:

Гришина А. Н., Сатюков А. Б. Структурообразование наноразмерных гидросиликатов бария для цементных композитов // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2014. Вып. 2(33). Ст. 4. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>

For citation:

Grishina A. N., Satyukov A. B. [Structure formation of nanosized barium hydrosilicates for cement composites] // Internet-Vestnik VolgGASU, 2014, no. 2(33), paper 4. (In Russ.). Available at: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>