**4. Роль пенообразователей в технологии пенобетонов**

Производство эффективного по теплофизическим параметрам пенобетона является проблемным ввиду сложности обеспечения стабильности ячеистой струк­туры при высокой пористости. Увеличение прочности при постоянной плотности может быть обеспечено только за счет повышения прочности матрицы поризо- ванного материала и создания оптимальной пористой структуры материала. Обеспечение прочности неорга­нической матрицы возможно путем повышения хими­ческой активности вяжущего, снижения В/Ц, исполь­зования механохимической активации вяжущего. Соз­дание оптимальной пористой структуры зависит от кратности и устойчивости пены в высокоминерализо­ванных цементных пастах.

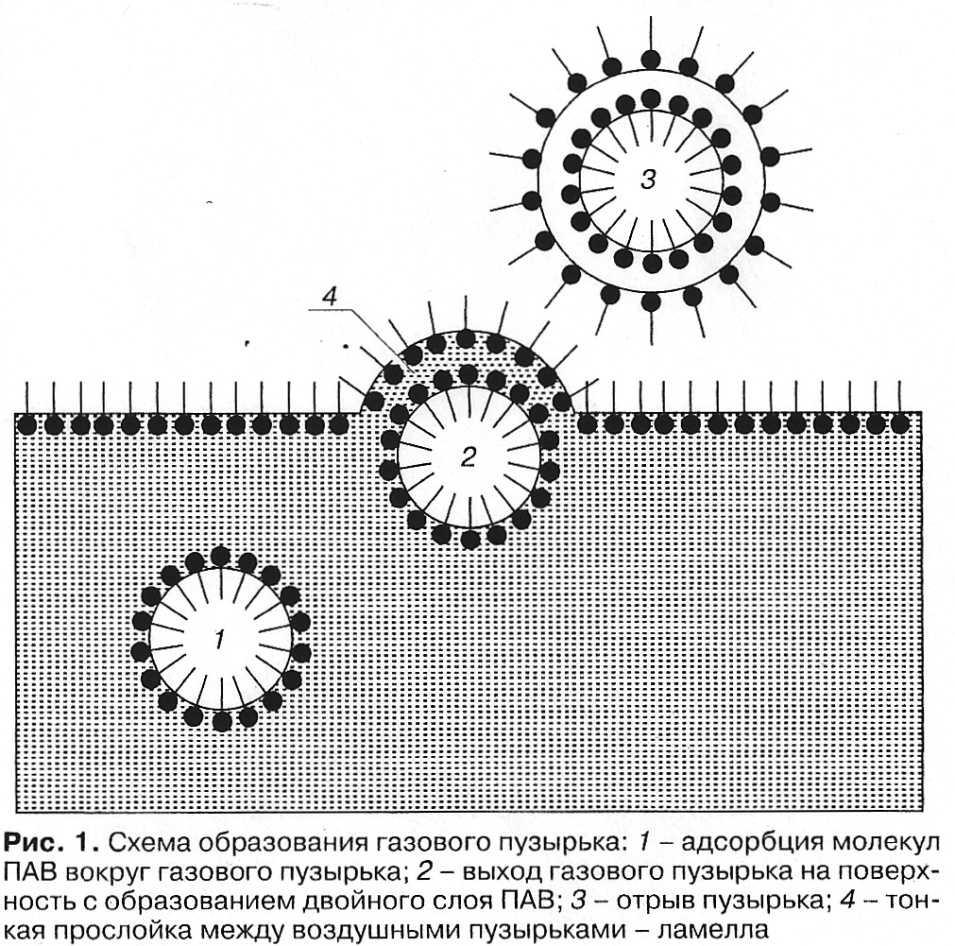
В пенобетонах количество газовой фазы, размер и дисперсность воздушных пузырьков зависят не только от вида выбранных исходных компонентов, но и от поведе­ния компонентов на границе раздела фаз, т.е. от поверх­ностных явлений, и от способа воздухововлечения. Важ­ную роль при этом играет вид и концентрация пенообра­зователя, имеющего в своем составе различные ПАВ.

В настоящее время каждый производитель практи­чески экспериментальным путем подбирает вид пено­образователя, который обеспечивает получение пено­бетона с оптимальными свойствами. Поэтому в техни­ческой литературе можно встретить различные сведе­ния и рекомендации по применению того или иного вида пенообразователя. При этом сведения о действии пенообразователей не связываются с минералогичес­ким составом цементов и технологическими особен­ностями производства пенобетонной смеси.

Длительный производственный и эксперименталь­ный опыт наших исследований показал взаимосвязь меж­ду физико-химическими свойствами пенообразователя и физико-механическими характеристиками пенобетона.

Для четкого понимания роли пенообразователей в технологии пенобетонов рассмотрим структуру пены и особенности поведения молекул ПАВ на границе разде­ла фаз газ — жидкость и жидкость — твердые частицы. Основные стадии образования и стабилизации пены молекулами ПАВ представлены на рис. 1 [1].

Пенные пленки образуются в присутствии ПАВ, которые представлены заряженными и незаряженными ионами, имеющими две различные по химической ак­тивности части — гидрофильную и гидрофобную. Структура пленки в пенах похожа на сэндвич, в котором внутренний слой обладает свойствами жидкости в объ­еме, а слои, направленные к газовой фазе, обладают большой вязкостью. Молекулы ПАВ за счет активной адсорбции на поверхности границы раздела фаз газ — жидкость концентрируются у поверхностей ламеллы таким



образом, чтобы активные гидрофильные радика­лы молекул, имеющих определенный заряд, были рас­положены в полярной среде (жидкости), а гидрофобная неполярная часть длинного углеводородного радикала - в неполярной среде (воздухе). Такое расположение молекул ПАВ на границе газ - жидкость обусловливает заряд поверхности воздушного пузырька, обращенного в жидкость. Анионактивные ПАВ придают отрицатель­ный заряд воздушным пузырькам, катионактивные - положительный. Знак заряда поверхности пузырьков, образованных амфотерными (амфолитными) ПАВ, зависит от рН среды: в щелочной среде заряд пузырька отрицательный, в кислой - положительный.

Вместе с каналами Плато-Гиббса и узлами (пересе­чениями каналов) пленки представляют собой единую капиллярную систему. Все важнейшие процессы в пене, в том числе обусловливающие укрупнение воздушных пузырьков и время их жизни, зависят от толщины, стро­ения и физико-химических свойств пенных пленок.

Все пенообразователи, используемые в технологии пенобетона в соответствии с классификацией ПАВ, по характеру адсорбции на границе и механизму стабили­зации дисперсных систем делятся на два класса — низ­комолекулярные и высокомолекулярные.

Отличительными свойствами низкомолекулярных и высокомолекулярных ПАВ являются следующие:

* низкомолекулярные соединения дифильного харак­тера имеют одну или несколько гидрофильных по­лярных групп: -ОН, -COO¯, -S03¯, -0S0¯3, -NH2+ и гидрофобную алифатическую цепь;
* в высокомолекулярных соединениях (ВПАВ) череду­ются гидрофобные и гидрофильные группы, равно­мерно распределенные по всей длине полимерной цепи, причем в денатурированных белках заряженные группы сконцентрированы на концах полипептидных цепей, а отрицательно заряженные распреде­лены вдоль этих цепей сравнительно равномерно;
* пенообразующая способность низкомолекулярных ПАВ выше за счет более низких значений поверхност­ного натяжения, причем стабилизация межфазной поверхности для низкомолекулярных ПАВ проис­ходит при более низкой концентрации и за более короткий срок;
* устойчивость пленки из молекул ПАВ на границе газ — жидкость зависит от природы и концентрации ПАВ, тогда как стекание жидкости в межпленочном пространстве зависит от вязкости жидкости;
* устойчивые пленки образуются при достижении предельной адсорбции, причем молекулы ПАВ должны прочно удерживаться на поверхности разде­ла фаз, т. е. не десорбироваться ни в одну из грани­чащих фаз;
* для каждого пенообразователя существует своя оп­тимальная концентрация, при которой достигается эффективная стабилизация пены;
* высокомолекулярные ПАВ адсорбируются пол­ностью необратимо практически на любых межфаз­ных границах, тогда как при адсорбции низкомоле­кулярных ПАВ наблюдается разница равновесных остаточных концентраций на границе раздела фаз и в объеме жидкой фазы в межпоровом пространстве;
* при достижении предельной концентрации в адсорб­ционном слое толщина прослоек между пузырьками достигает удвоенной длины молекулы ПАВ при вы­сокой концентрации ПАВ в объеме;
* толщина пленок может изменяться в зависимости от вида ПАВ от 201010 м до 1000-Ю10 м;
* межфазные слои белков в пенах проявляют себя как жидкость при малых скоростях деформирова­ния и (в течение некоторого времени) как упругие тела — при больших скоростях деформирования;
* межфазные слои низкомолекулярных ПАВ при де­формации проявляют себя в основном как жидкость.

Механизм образования прочных слоев ПАВ на гра­ницах раздела фаз включает процессы адсорбции, ори­ентации, конформационных изменений (особенно для длинных гибких полипептидных цепей), двумерного фазового разделения, перераспределения компонентов между фазами.

В целом для подавляющего большинства пенообразующих составов на основе синтетических низкомоле­кулярных ПАВ характерны типичные рецептуры, вклю­чающие, как правило, следующие компоненты: актив­ную основу (натриевые, аммонийные или триэтаноламиновые соли алкилсульфатов, алкилэтоксисульфатов или олефинсульфонатов); стабилизаторы пены (лауриловый спирт, высшие спирты С12—С14, моноалкилоамиды высших жирных кислот и др.); добавки, улучшаю­щие товарную форму (антифризы, гидротропы). В каче­стве последних обычно используют низшие спирты, гликоли, их эфиры, мочевину. Некоторые составы мо­гут также включать полимерные добавки, ингибиторы коррозии, консерванты [2].

Высокомолекулярные пенообразователи состоят из гидролизованного белка с добавками-стабилизаторами. В качестве сырья для их производства используют остат­ки живых организмов, содержащих белок. К этой группе белков относятся коллаген и протеин, имеющие волок­нистое строение молекул. Первичная структура белков представлена последовательным расположением ами­нокислотных остатков в макромолекулярных (полипептидных) цепях. Аминокислоты - вещества амфотерные. В составе молекулы аминокислот присутствуют в раз­ном количестве в разном положении две группы. Группа —СООН называется карбоксильной и обладает кислот­ными свойствами, группа NH2 называется аминогруппа, которая обладает основным характером.

Протеин может существовать в следующих формах [3]:

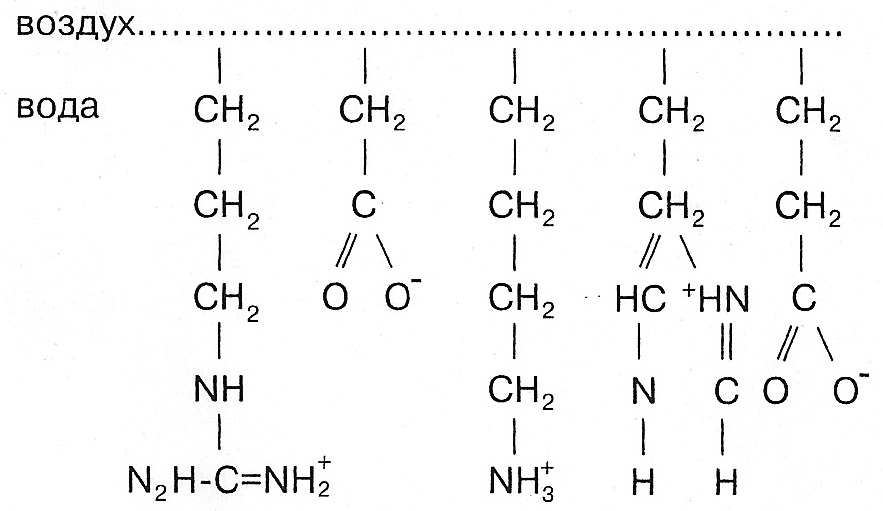
1. в кислом растворе, 2) в щелочном растворе,



1. в изоэлектрической точке



Фрагменты боковых цепей молекул белка, находя­щегося в водном растворе, представлены следующими структурами [4]:



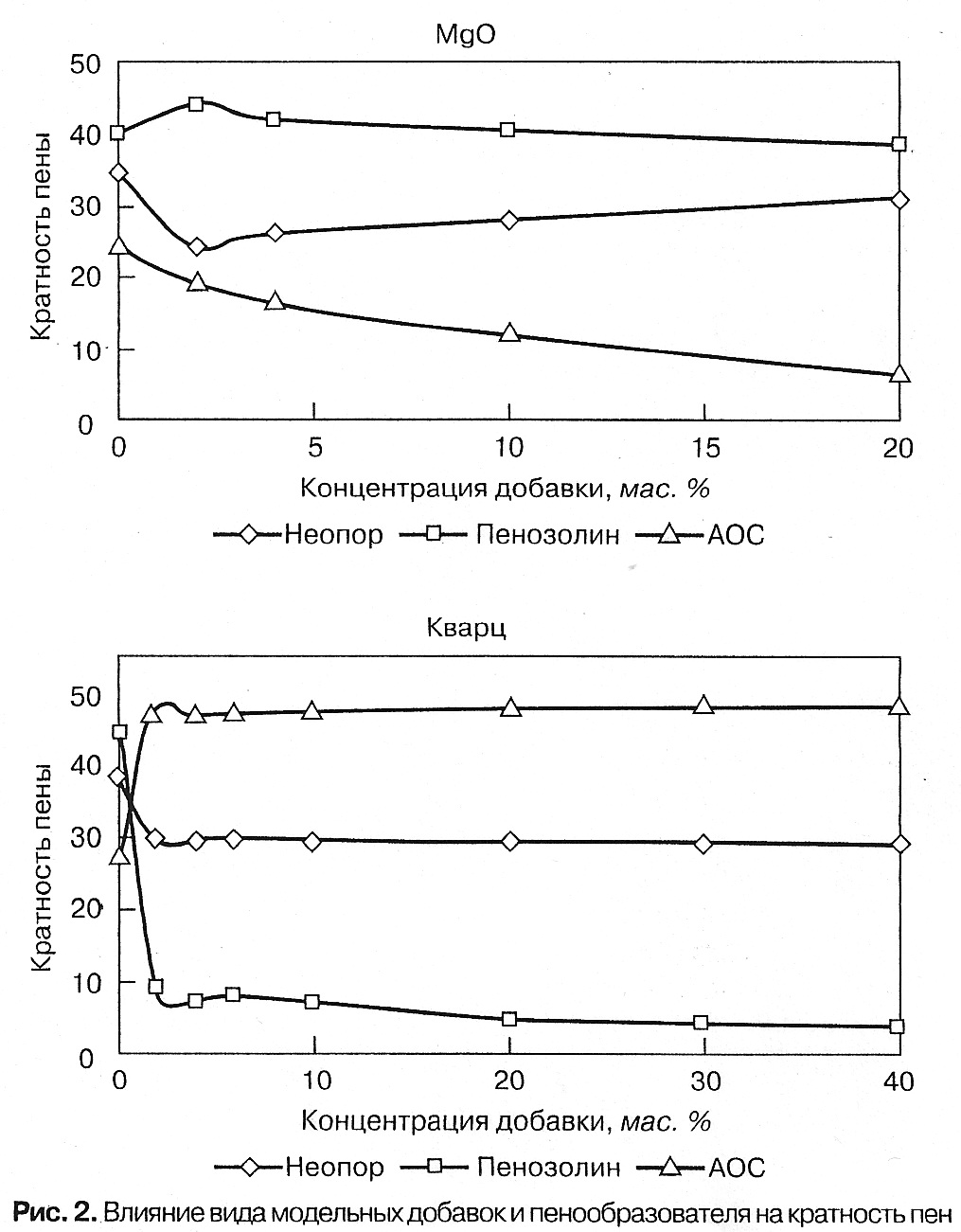
Определяющим фактором длительности процесса ад­сорбции молекул пенообразователей на поверхности раздела фаз является скорость и степень развертывания отдельных участков молекул, которые зависят от длины и строения молекулы, концентрации пенообразователя, рН среды и других факторов. Для синтетических пенооб­разователей скорость адсорбции на поверхности раздела фаз жидкость — газ очень высока, поэтому время дости­жения термодинамического равновесия очень короткое. Для денатурированных белков скорость адсорбции на поверхности раздела фаз ниже, а время достижения тер­модинамического равновесия дольше. Отсюда следует, что из низкомолекулярных ПАВ пена взбивается легко при низких энергозатратах, но устойчивость таких пен невысокая из-за низкой вязкости пленки, образованной гидрофобными концами коротких молекул ПАВ.

Многие исследователи качество пенообразователя оценивают кратностью и устойчивостью чистых пен, не уделяя внимания совместному действию ПАВ и мине­ральных частиц, входящих в состав пеноцементной поризованной смеси. Как показывает практика, необхо­димо рассматривать совместимость ПАВ и цементных частиц в процессе образования пеноцементной смеси. Как указывает П. М. Кругляков [ 1 ], влияние твердой фа­зы на устойчивость наиболее сильно проявляется в том случае, если знак заряда твердой фазы противоположен знаку заряда иона ПАВ.

В эксперименте в качестве анионактивного ПАВ ис­пользовали альфаолефинсульфонат (АОС), катионактиное ПАВ было представлено пенозолином, амфотерное ПАВ — белковым пенообразоватем Неопор. В качестве минерализаторов использовались мономинеральные добавки: реактив MgO (х. ч.) с зарядом поверхности +3,804 мВ и мытый песок кварцевый молотый с зарядом поверхности -19,337 мВ. Содержание минеральной до­бавки варьировалось в пределах 1—50% от объема рабо­чего раствора пенообразователя.

Влияние заряда поверхности твердых минеральных частиц на кратность пен представлено на рис. 2.

Как видно по рис. 2, кратность пены повышается, ес­ли в пену вводится минеральный порошок, который имеет одинаковый знак заряда поверхности с зарядом поверхности воздушного пузырька. Таким образом, между пенными пузырьками и минеральными части­цами отмечается электростатическое взаимодействие, которое определяется величиной заряда поверхности минеральных частиц и активностью гидрофильного ра­дикала ПАВ и влияет на кратность и устойчивость пены. Пены из амфолитных пенообразователей наименее подвержены влиянию заряда поверхности минеральных частиц.



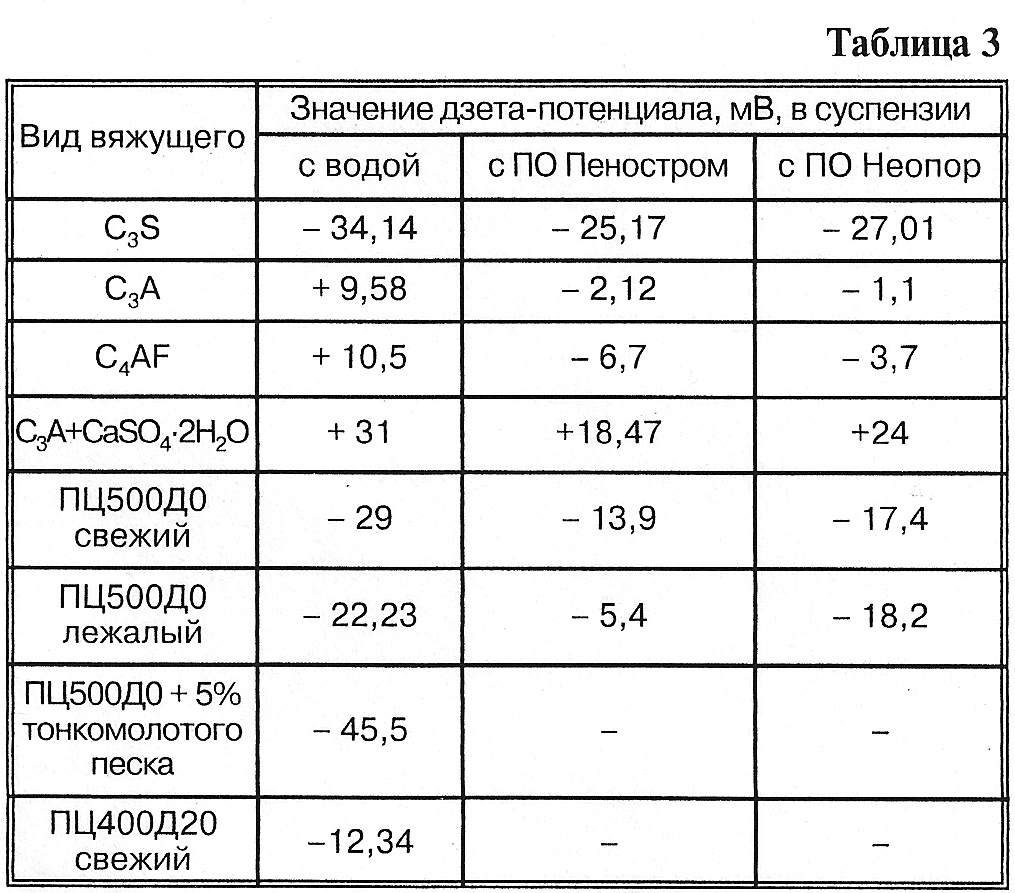
Сложность удержания воздушных пузырьков в сис­теме цементный раствор — пена заключается в том, что на поверхности цементных частиц происходят кроме физической адсорбции процессы хемосорбции, гидро­лиза и гидратации. В результате этого в межпоровой во­де изменяется ионный состав (рН повышается до 11,5—12), что ведет, в свою очередь, к изменению элект­рокинетического заряда цементных частиц.

Адсорбционные явления на поверхности раздела твердое - жидкость можно оценить величиной дзетапотенциала, который дополнительно характеризует ста­бильность коллоидных систем. В пеноцементных систе­мах в качестве твердой фазы выступает полиминеральное вяжущее — цемент, содержащий четыре основных клин­керных минерала, и двуводный гипсовый камень. Сили­катные минералы (алит и белит) и их гидратные новооб­разования имеют отрицательно заряженные поверхнос­ти. Алюминаты, алюмоферриты и их гидратные новооб­разования, в том числе с двуводным сульфатом кальция (эттрингит), имеют положительно заряженные поверх­ности [5]. В результате притяжения к заряженной пове­рхности ионов противоположного знака на границе раз­дела минерал — вода образуется двойной электрический слой, характеризуемый электрокинетическим или дзетапотенциалом (ξ). Заряд поверхности и определяемый им потенциал играют большую роль при взаимодействии растворенных реагентов и молекул воды с минералом, а также при взаимодействии с пенными пленками.

Нами определялось значение электрокинетического потенциала, возникающего на плоскости скольжения при

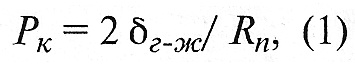
отрыве диффузионного слоя в цементных суспензиях ме­тодом измерения потенциала протекания. Он имеет тот же порядок, что | — потенциал частиц типичных золей.

Исследование проводили на цементах разного вещест­венного состава, а также на основных клинкерных мине­ралах C3S, С3А и C4AF. Изменение электрокинетичес­кого потенциала в цементных и мономинеральных сус­пензиях представлено в табл. 3.



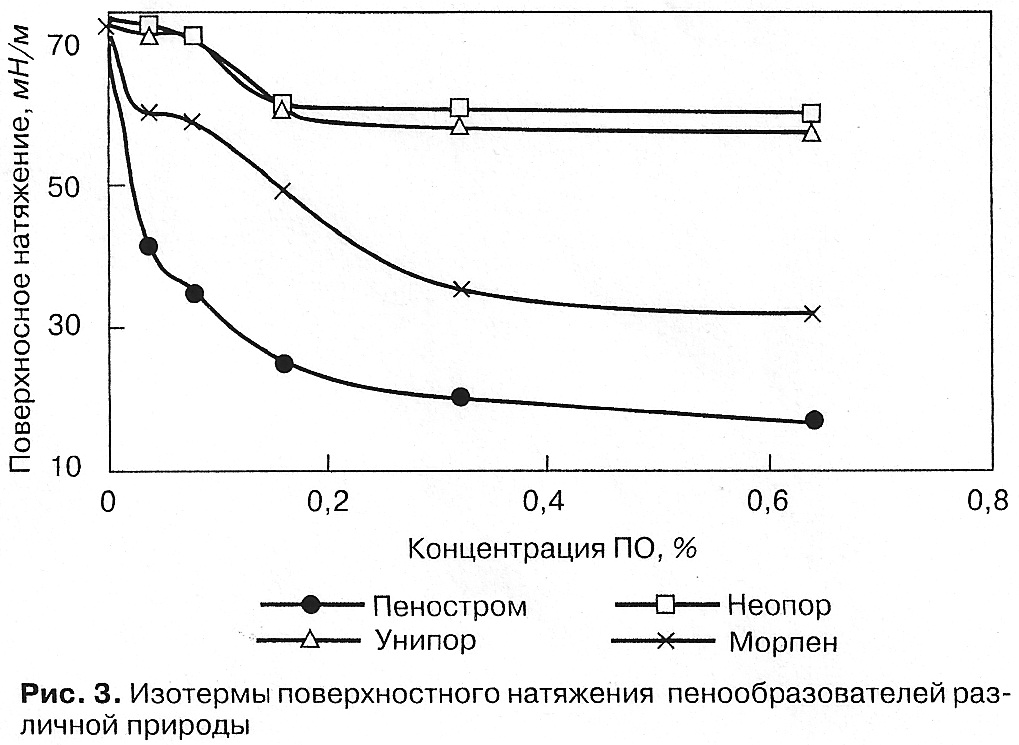
Как видно по результатам, синтетические пенообра­зователи активно адсорбируются на поверхности алюминатных фаз цемента с изменением их заряда поверхности. Это ведет к коалесценции воздушных пузырьков и по­вышению плотности пеноцементной смеси, а также к «отравлению» активных центров на поверхности этих ми­нералов и замедлению процессов схватывания и тверде­ния. Именно процессы активной адсорбции молекул анионактивных низкомолекулярных ПАВ определяют ограничения по содержанию С3А в цементе. Следует от­метить отрицательное влияние на кратность и устойчи­вость пены применения лежалых цементов. Как правило, при применении таких цементов, особенно на синтети­ческих пенообразователях, не удается получать пенобето- ны проектной плотности при прочих равных условиях.

Термодинамическое равновесие в пенной системе дополнительно определяется давлением Рк внутри пу­зырька воздуха в форме шара, которое в соответствии с первым законом капиллярности равно [1]:



где δг-ж — поверхностное натяжение на границе воз­дух—жидкость'; Rn - радиус пузырька.

Как показали результаты определения поверхност­ного натяжения, высокомолекулярные ПАВ понижают поверхностное натяжение воды всего на 10—15%, тогда как синтетические пенообразователи — почти в два раза (рис. 3).



Из формулы (1) следует: чем выше поверхностное натяжение, тем большее давление воздушного пузырь­ка, тем выше уплотняющее давление, которое испыты­вает межпоровая перегородка из цементного раствора. Значение Рк существенно влияет на прочность закреп­ления частицы минералов на пузырьке, а также на жест­кость поверхности пузырька при изменении его разме­ра и формы в результате сдвигающих усилий в процессе перемешивания. Отсюда на пенах, полученных на осно­ве природных пенообразователей, которые имеют вы­сокие значения поверхностного натяжения, больше ве­роятности закрепления частицы минерала на пузырьке, чем в пенах на синтетических пенообразователях, и меньше вероятности их разрушения в смесителях.

Следовательно, ориентация молекул ПАВ на границе газ—жидкость и адсорбция их на поверхности минераль­ных частиц обусловливают преимущественное действие сил притяжения или отталкивания между твердыми час­тицами и воздушными пузырьками, определяя конечный эффект устойчивости пеноминеральной смеси.

Таким образом, в качестве синтетических пенообра­зователей в технологии пенобетона эффективны только анионактивные ПАВ, которые дают устойчивые пены в сильноминерализованных цементных пастах, частицы которых приобретают отрицательный заряд в щелочной среде. Ограничения на применение низкомолекуляр­ных ПАВ вызваны содержанием в цементе С3А более 6 мае. %. Наиболее эффективными в цементных пастах оказываются амфолитные пептидные пенообразовате­ли, кратность и устойчивость пены которых не зависит от заряда минеральных частиц и концентрации их в пеноцементной смеси.