

УДК 546.28

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В. Е. ГАЙШУН¹,
О. И. ТЮЛЕНКОВА¹,
Я. А. КОСЕНОК¹,
С.Л. МАТЮХА²,
В.Ф. КАДОЛ²

¹ Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины» Республика Беларусь,

² Научно-практический центр учреждения «Гомельское областное управление МЧС» Республика Беларусь.

На сегодняшний день в Республике Беларусь в качестве утеплителей, как на промышленных объектах, так и в частных домовладениях используются горючие вещества, которые при попадании на них даже маломощных источников зажигания легко воспламеняются, это приводит к пожарам, значительному материальному ущербу, а не редко и человеческим жертвам. В связи с этим, в настоящее время возникает проблема обеспечения пожаростойкости утеплителей промышленных и бытовых помещений. Нами разработана новая ультрадисперсная суспензия на основе пирогенного диоксида кремния, которая может быть использована в качестве добавки для введения в состав связующего теплоизоляционных плит из минеральной ваты, что позволит повысить их температуро- и пожаростойкость.

Ключевые слова: плиты из минеральной ваты, ультрадисперсная суспензия, пирогенный диоксид кремния, ζ -потенциал.

Введение. В настоящее время при решении технологических задач все больше внимания уделяется коллоидным дисперсиям на основе диоксида кремния. Никакого постоянного применения коллоидный кремнезём не находил, пока не стали доступными концентрированные, стандартизированные, устойчивые коммерческие золи. Шверин в 1915 году получил разбавленный золь в результате процесса электролиза раствора силиката натрия. В 1933 году Гриссбах составил библиографию, относящуюся к приготовлению и использованию коллоидного кремнезёма[1]. Многие из предполагаемых тогда применений коллоидного кремнезёма в настоящее время осуществлены: использование в бумажном и текстильном производстве, в качестве наполнителя резиновых изделий, в керамических и огнеупорных, а также высокотемпературных изоляционных материалах. Основные требования, предъявляемые к

такого рода материалам следующие: они должны быть энергосберегающими, экологически чистыми и безопасными. Основным видом выпускаемых в настоящее время в республике теплозащитных материалов являются минераловатные изделия. На рынке строительных материалов такая продукция представлена в основном изделиями, изготовленными из стеклянного волокна или шлаковаты с применением органических связующих, которые не отвечают современным требованиям по экологической и пожарной безопасности. Поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является создание теплоизоляционных плит с эксплуатационными свойствами, позволяющими использовать их в промышленном и гражданском строительстве без нанесения ущерба здоровью людей и окружающей среде. Повысить тепло- и огнезащитные свойства такого рода материалов можно, используя в качестве добавки в состав связующего ультрадисперсной суспензии на основе диоксида кремния.

Методы испытаний. Нами предлагается использовать для приготовления концентрированного ультрадисперсного коллоидного кремнезёма порошок диоксида кремния, который получают из SiCl_4 путём высокотемпературного гидролиза в водородно-кислородном пламени. Частицы диоксида кремния, синтезированные таким образом, имеют форму, близкую к сферической и их дисперсность лежит в диапазоне от 0,005 до 0,3 мк [2].

Нами разработаны новые ультрадисперсные суспензии полирующие стабильные (СПС) на основе пирогенного диоксида кремния различных марок и исследованы их основные макрореологические и электрокинетические характеристики. Полученные продукты представляют собой суспензии молочного цвета и имеют характеристики, представленные в таблице 1:

Таблица 1 - Основные характеристики суспензий на основе пирогенного диоксида кремния

| Марка суспензии | рН при 20 ⁰ С | Плотность суспензии, г/см ³ | Содержание SiO_2 , масс. % | Стабилизирующее основание | Размер частиц, нм |
|-----------------|--------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| СПС-54 (А-90) | 6,5-7,0 | 1,10-1,12 | 16 | — | 50-140 |
| СПС-55 (А-90) | 9,5-10,9 | 1,130-1,134 | 20 | NaOH | 50-140 |
| СПС (А-90) | 4,0-5,5 | 1,030-1,050 | 12,5 | этилендиамин | 50-140 |
| СПС(МОХ-80) | 4,0-5,5 | 1,070-1,075 | 12,5 | этилендиамин | 100-120 |

Методика приготовления суспензий на основе пирогенного диоксида кремния включает три стадии: смешение исходных компонентов, ультразвуковое диспергирование и очистку полученной смеси от технологических примесей и gritта[3]. Для стабильности таких систем важно добиться высокой гомогенности, которая достигается интенсивным диспергированием. Диспергирование кремнезёма в золь представляет определённые трудности и для достижения приемлемого диспергирования в воде необходимы значительные механические силы. Хорошие результаты получены при перемешивании дисперсий лопастной мешалкой при непрерывном ультразвуковом воздействии. Затем полученная дисперсия подвергалась центробежной сепарации на центрифуге с целью удаления из коллоидной системы более крупных частиц.

Электрокинетические характеристики дисперсий определяли с использованием установки микроэлектрофорометр Zetaphoremeter IV (Франция). Принцип работы прибора основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой по уравнению Гельмгольца-Смолуховского рассчитывается величина ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon E},$$

где η – вязкость жидкости, u_0 – линейная скорость движения частиц, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная), ε – диэлектрическая проницаемость среды, E – напряженность внешнего электрического поля.

Спектры ядерных магнитных резонансов снимали на ЯМР спектрометрах высокого разрешения Bruker WP 100 SY (Германия) с рабочей частотой 100 МГц и Varian Mercury 400 (США), с рабочей частотой 400 МГц. Метод, основанный на использовании низкотемпературной ^1H ЯМР спектроскопии, позволяет определить общую концентрацию связанной воды в суспензии, концентрацию сильно- и слабо-связанной воды, а также величину межфазной энергии. Для возбуждения образца использовались 90-градусные зондирующие импульсы. Температуру регулировали с точностью ± 1 К, используя термоприставку Bruker VT-1000. Относительную интенсивность сигналов определяли с точностью ± 10 %. Для предотвращения переохлаждения исследуемых суспензий, спектры ^1H ЯМР незамерзающей воды записывали в процессе нагревания суспензий, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Важнейшим вопросом при изучении таких суспензий является исследование их устойчивости. Экспериментально установлено, что с повышением температуры значения кислотно-щелочного показателя (рН) и кинематической вязкости суспензий снижаются. На рисунке 1 представлены графики зависимости кинематической вязкости и рН от температуры.

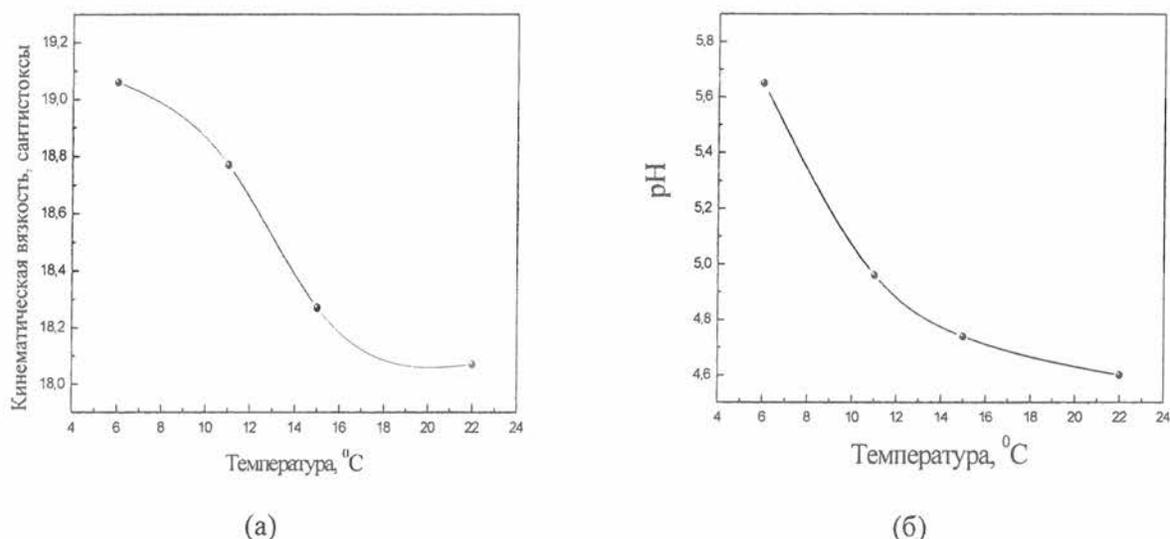


Рисунок 1: а) График зависимости кинематической вязкости от температуры и б) График зависимости рН от температуры для концентрированных водных дисперсий на основе пирогенного диоксида кремния (А-90).

Анализ данных показывает, что для исследованных экспериментальных образцов оптимальной температурой, при которой мало изменяются характеристики суспензий, является 18-20 °С. Это связано с тем, что перикинетическая скорость агрегации возрастает с повышением температуры, следовательно, увеличивается вероятность преодоления барьера коагуляции.

Коллоидные частицы, диспергированные в полярной жидкости, такой как вода, обычно несут чистые (несвязанные) заряды на своей поверхности. Ионы дисперсионной среды, имеющие заряд, противоположный заряду частицы (противоионы), притягиваются к поверхности частицы, а ионы одинакового заряда отталкиваются от нее. Наложение этого эффекта на эффект перемешивания от теплового движения приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС)[4]. Таким образом, частица может рассматриваться как окруженная диффузной ионной атмосферой с общим зарядом, равным ее заряду, но противоположного знака. В основном, два параметра количественно определяют строение ДЭС: поверхностный потенциал и эф-

фективная толщина. Определение поверхностного потенциала, так называемого ζ -потенциала, часто используется в исследованиях устойчивости коллоидных систем. ζ -потенциал рассчитывается из результатов электрокинетических измерений, которые проще всего получить при исследовании электрофореза – движения заряженных частиц в электрическом поле [5].

В результате этих исследований определены характеристики суспензий, которые представлены в таблице 2.

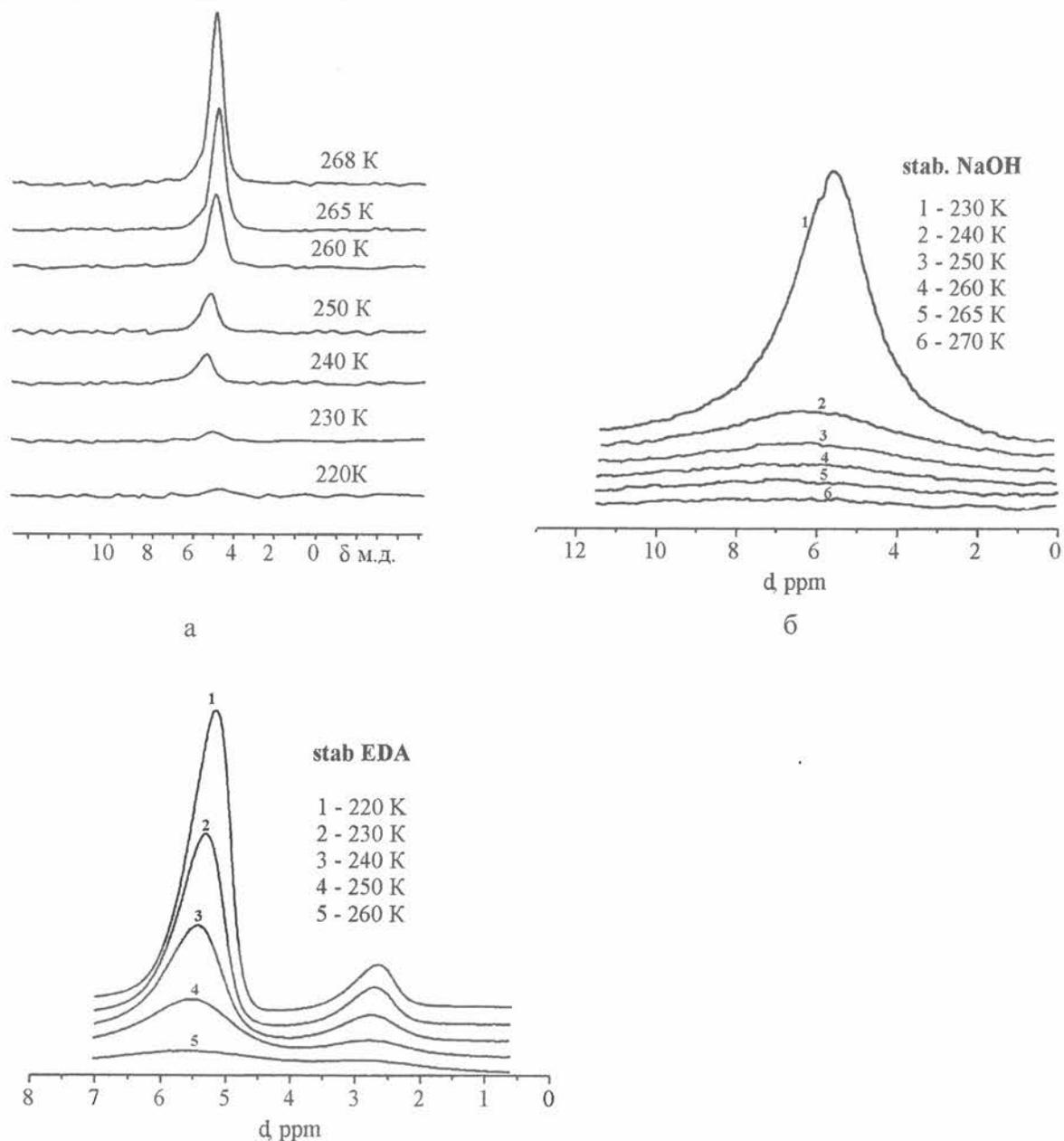
Таблица 2 – Электрокинетические характеристики суспензий на основе пиро-генного диоксида кремния

| Суспензия | Темпе- ратура, °С | рН | Вязкость, мПа | Подвижность частиц, мкм/с/В/см | ζ - потенциал, мВ |
|-----------|-------------------------|-------|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| СПС-54 | 18,24 | 7,0 | 1,0472 | -0,87 | -12,67 |
| СПС-55 | 17,94 | 10,57 | 1,0553 | -0,01 | -0,14 |

Суспензия пирогенного кремнезема при добавлении едкого натра имеет больший заряд на поверхности частиц, в отличие от нестабилизированной суспензии кремнезема, что обеспечивает большую стабильность такой системы.

На рисунке 2 приведены типичные зависимости формы спектров ^1H ЯМР воды в замороженной водной суспензии высокодисперсного кремнезема, нестабилизированной (а), стабилизированной NaOH (б) и стабилизированной этилендиамином (ЭДА) (в). Спектры нестабилизированной суспензии (рис.2а) и суспензии стабилизированной NaOH(рис.2б), представляют собой одиночные сигналы, химический сдвиг которых равен 5 -5.5 м.д., что близко к химическому сдвигу жидкой воды. Аналогичные спектры адсорбированной воды известны и зарегистрированы для большого количества оксидных материалов [5,6]. Для суспензии, стабилизированной ЭДА (рис.2в), кроме сигнала воды наблюдается сигнал протонов этилендиамина. С понижением температуры интенсивность сигналов уменьшается ввиду частичного замерзания воды и ЭДА в адсорбционном слое, а ширина сигналов возрастает из-за уменьшения подвижности молекул воды. Вид спектров для нестабилизированных и стабилизированных суспензий несколько различается. В последнем случае наблюдается более резкий рост интенсивности сигнала вблизи 273 К. Это обусловлено присутствием в коллоидной системе растворенных веществ стабилизирующей добавки.

Тогда при $T < 273$ К, кроме воды, незамерзающей вследствие межфазных взаимодействий, появляется часть воды, температура замерзания которой понижена в соответствии с законом Рауля. Такая «объемная» незамерзающая вода спектрально неразличима от слабосвязанной воды. Однако, следует отметить, что значительная часть растворенного вещества может концентрироваться в гидратных оболочках высокодисперсных частиц [6] и, тем самым, вовлекает его в процесс формирования межчастичных взаимодействий.



В

Рисунок 2 - Температурная зависимость формы спектров ^1H ЯМР нестабилизированной 5% водной суспензии кремнезема (Аэросил А-300) (а), 16 % суспензии, стабилизированной NaOH (б) и 20 %, стабилизированной этилендиамином.

Испытания экспериментальной партии плит минераловатных марки ПС-200 на возгораемость на базе НПЦ учреждения «Гомельское областное управление МЧС», с использованием в качестве добавки в связующее, разработанной нами суспензии, позволили установить, что получаемые плиты относятся к группе негорючих материалов, т.к. $\Delta m_{\text{средн}} = 3,46\% \leq 50\%$ и $\Delta t_{\text{средн}} = 38,8^\circ\text{C} \leq 50^\circ\text{C}$. При проведении испытаний устойчивое горение образцов не наблюдалось. Также повышается однородность минераловатных плит, снижается хрупкость базальтового волокна, возрастают водоотталкивающие свойства плит на 10 -15%.

Выводы. Разработаны новые ультрадисперсные суспензии на основе пирогенного диоксида кремния различных марок и исследованы их основные макрореологические и электрокинетические характеристики. Установлено, что дополнительное введение в качестве стабилизаторов едкого натра или этилендиамина приводит к повышению стабильности таких суспензий за счет повышения заряда на поверхности частиц диоксида кремния.

Применение разработанной ультрадисперсной суспензии на основе диоксида кремния при производстве теплоизоляционных минераловатных плит позволит повысить их температуро- и пожаростойкость, а также отказаться в процессе производства от применения гидрофобизирующих добавок импортного производства типа «HydroWax» и «Пента-812».

Обозначения

СПС - суспензия полирующая стабильная

ДЭС - двойной электрический слой

ЭДА - этилендиамин

Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезёма.- М:Мир, 1982.-Ч.2.-1128 с.
2. Пат. США №2601235, Alexander G.B., Iler R.K. (США).- 1952
3. Radczewski O.E., Richter H // Kolloid-Z. – 1941.- V.96.- №1.
4. Stober W., Fink A., Bohn E. // Colloid Interface Sci.-1968.- V.26.- №62.
5. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 118. – P. 125-172.

6. Turov V.V., Leboda R. Application of H-1 NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // Adv. Colloid Interface Sci. - 1999. –V.23.- P. 173-211.

Поступила в редакцию 15.11.07.

**Gaishun V.E., Tyulenkova O.I., Kosenok Y.A., Matyuha S.L., Kadol V.F.
APPLICATION OF COLLOIDAL DISPERSIONS ON THE BASIS OF
SILICON DIOXIDE IN THE BUILDING**

For today in Republic Belarus in quality laggings as on industrial objects, so in individual houses the combustible matters will be used, which one at hit even of subcaloric sources of ignition easily ignite, that results in fires and considerable material damage, instead of is rare also to human victims. In this connection now there is a problem of maintenance of more effective protection industrial and utility spaces. We establishment new ultra dispersed suspension on the basis of pyrogenic silicon dioxide which can be used as inorganic additives for introduction in structure binding heat isolation plates on the basis of basalt fibres.