

УДК 666.965:541.182:621

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

В.А. Лотов

Томский политехнический университет

E-mail: kvic@list.ru

Приведены примеры получения нанодисперсных систем и материалов. Показано, что нанодисперсные системы образуются при гидратации вяжущих материалов, глинистых минералов, прямом растворении кремнезема в гидрооксиде натрия, растворении различных карбонатов в угольной кислоте и др. Управление процессами образования нанодисперсных систем и использование в этих процессах материалов, получаемых искусственными методами, является основной задачей строительного материаловедения.

Технология строительных материалов неразрывно связана с использованием дисперсных систем, состоящих из твердой, жидкой и газообразной фаз (Т + Ж + Г). Основной задачей технологии является перевод свободнодисперсных систем, т. е. систем с подвижной твердой фазой в связнодисперсное состояние в результате последовательной трансформации первоначальной коагуляционной структуры в конденсационную и далее – в структуру высшего порядка и прочности – кристаллизационную.

Отличительной особенностью технологии строительных материалов на основе дисперсных систем является постоянное присутствие твердой фазы в системе, независимо от присутствия жидкой и газообразной фаз. Твердая фаза является носителем основного свойства строительных материалов – прочности, она участвует в формировании всех трех типов вышеназванных структур. Частицы твердой фазы являются элементарными «кирпичиками», из которых формируются различные структуры, прочность которых предопределяется, прежде всего, дисперсностью и гранулометрическим составом частиц. Чем меньше размер частиц, тем меньше внутренних дефектов они содержат, и присутствие таких частиц в исходных дисперсных системах является обязательным. В структуре приготовленных исходных дисперсных систем (цементное тесто и растворы, гипсовое тесто, формовочные массы и смеси, различные суспензии и т. п.) необходимо различать две составные части: структурный каркас, образованный грубодисперсными частицами, и поровое вещество, состоящее из тонкодисперсных частиц и жидкой фазы, расположенное в поровом пространстве грубодисперсного каркаса. Коллоидно-химические свойства порового вещества, его содержание в системе оказывают решающее влияние на формирование прочности различных структур.

В коллоидной химии, науке о дисперсных системах и поверхностных явлениях [1] системы с подвижной твердой фазой подразделяют на три группы:

1. Ультрамикрорегетерогенные, с размером частиц 1...100 нм.
2. Микрогетерогенные, с размером частиц 0,1...10 мкм.
3. Грубодисперсные, с размером частиц более 10 мкм.

Системы первой группы с полным основанием можно назвать нанодисперсными, и они вместе с частицами второй группы (до 500 нм) образуют в присутствии жидкой фазы поровое вещество или суспензию в различных строительных смесях.

Материалы с частицами нанодисперсного размера получают, в основном, следующими искусственными методами [2]:

- диспергированием твердой фазы при помеле в струйных и вибрационных мельницах и распылением в пульверизаторах или на быстровращающихся дисках зольей или растворов солей;
- плазмохимическим способом в процессе испарения и конденсации различных веществ;
- электродуговым способом, сопровождающимся также испарением и конденсацией веществ;
- испарением и конденсацией с участием химических реакций в процессе гидролиза и окисления летучих хлоридов (SiCl_4), термическим разложением углеводородов и окислением металлов в газовых средах с образованием оксидного дыма;
- осаждением, либо соосаждением зольей, растворов солей растворами гидрооксидов;
- термическим разложением солей;
- электрическим взрывом металлов и проводников [3].

В естественных условиях существование веществ в нанодисперсном состоянии весьма проблематично вследствие их термодинамической нестабильности. Тем не менее, породы осадочного происхождения (глины, мел, диатомиты) содержат вещества, способные образовывать с водой нанодисперсные системы в процессе перехода конденсационных структур в коагуляционные. В первую очередь, такой переход характерен для некоторых глин и глинистых минералов (аллофан, монтмориллонит, гидрослюда и др.), имеющий большое значение в технологии строительных материалов на основе глин.

Существенным недостатком искусственных методов получения нанодисперсных материалов является их весьма малая производительность и поэтому широкое использование нанопорошков в строительных технологиях достаточно проблематично. Исключение составляют технологии, в которых нанодисперсные материалы образуются в

качестве побочного продукта, и примером тому является микрокремнезем, образующийся при получении ферросилиция в электродуговых печах. На 1 т ферросилиция образуется от 50 до 250 кг микрокремнезема с истинной плотностью 2200 кг/м^3 и удельной поверхностью до $40 \text{ м}^2/\text{г}$ [4]. Общий объем образующегося микрокремнезема составляет до 25 тыс. т/год только в ОАО «Кузнецкие ферросплавы». Среднеповерхностный размер частиц микрокремнезема составляет 68 нм, при этом суммарная доля частиц с размером 200 нм составляет 50 %, частиц до 500 нм – 96 %.

Уникальным свойством микрокремнезема является высокое значение полной свободной поверхностной энергии (U_F), которая складывается из энергии Гиббса (единицы поверхности) и скрытой теплоты образования единицы новой поверхности [1]:

$$U_F = \sigma + q_F = G_F + T \cdot S_F,$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, $\sigma = dG/dF$; G_F – энергия Гиббса единицы поверхности; q_F – скрытая теплота образования единицы новой поверхности, $q_F = T \cdot S_F$; S_F – избыточная энтропия единицы поверхности; T – температура.

Особенности строения частиц микрокремнезема и избыток свободной поверхностной энергии обуславливают его высокую химическую активность. Например, реакция образования силикатов натрия из раствора гидроксида натрия и микрокремнезема интенсивно протекает при стандартных условиях с большим выделением тепла. Осуществление аналогичной реакции с природным, кристаллическим кремнеземом возможно лишь при давлениях 1...1,5 МПа и температурах 180...200 °С. При образовании растворимого силиката натрия (жидкого стекла) происходит дополнительное диспергирование и аморфного, и кристаллического кремнезема до состояния высококонцентрированного лиозоля, являющегося также нанодисперсной системой.

Жидкое стекло является весьма перспективным сырьем для получения пеносиликатных негорючих теплоизоляционных материалов с жесткой структурой и плотностью 80...300 кг/м^3 , прочностью 0,15...0,85 МПа и коэффициентом теплопроводности 0,04...0,08 $\text{Вт/м} \cdot \text{°С}$ [5, 6]. На основе жидкого стекла получают также вспененный гранулированный материал – силипор, с коэффициентом теплопроводности 0,028...0,035 $\text{Вт/м} \cdot \text{°С}$ и плотностью 10...60 кг/м^3 [7]. Получение высокопористых материалов на основе жидкого стекла обусловлено чрезвычайно высокой дисперсностью натрий-силикатных группировок в его составе, что позволяет формировать во вспененном материале межпоровые перегородки толщиной до 5...10 мкм.

Водные растворы жидкого стекла можно также использовать для получения высокодисперсных порошков методом осаждения раствором хлорида кальция или другими солями. При взаимодействии силиката натрия с хлоридом кальция протекает обменная реакция с образованием гидросиликатов

кальция и кремнегеля. Соотношение продуктов реакции предопределяется стехиометрическим соотношением исходных реагирующих веществ, а дисперсность – концентрацией исходных растворов. Если обменную реакцию осаждения проводить в присутствии растворимых солей Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Mn, то можно получать объемно-окрашенные порошки различного цвета [8].

Получаемые таким образом порошки можно использовать в качестве добавок в сухие строительные смеси, в поризованные и плотные бетоны в качестве крентов, а также в полимерные и силикатные краски.

В последнее время микрокремнезем все более широко начинает использоваться при получении высокопрочных (90...140 МПа) бетонов. Высокая реакционная способность микрокремнезема позволяет осуществить связывание гидроксида кальция (портландита), образующегося при гидратации минералов-силикатов, при обычных температурах твердения цемента, в результате чего образуется более стабильные и менее растворимые в воде гидросиликаты кальция, что благоприятно сказывается на таких строительно-технических свойствах бетона, как водонепроницаемость, морозостойкость и долговечность.

Такой же эффект достигается при введении в бетон небольших количеств жидкого стекла (0,25...0,5 % от массы цемента). Образующийся в начальный период гидратации портландит взаимодействует с силикатом натрия с образованием гидросиликатов кальция и кремнегеля, который в последующем интенсивно связывает портландит при обычных температурах твердения. Передозировка жидкого стекла в бетоны нежелательна, так как приводит к образованию кремнегеля в избыточном количестве, который образует рыхлые, неспособные к твердению коагуляционные структуры.

Весьма перспективно использование жидкого стекла при производстве шлакощелочных и поризованных бетонов [9]. Шлакощелочные вяжущие обладают комплексом уникальных строительно-технических свойств, превосходящих свойства цемента, что позволяет изготавливать высокопрочные и долговечные бетоны. Высокие технические характеристики бетона обусловлены, в первую очередь, образующимися продуктами гидратации, в которых преобладающим является цеолитоподобные минералы, практически не растворимые в воде.

В отличие от нанодисперсных систем (твердое + газ), получаемых физическими методами, способ получения нанодисперсных систем в присутствии жидкости (Т+Ж) является более производительным и менее энергоемким, так как образование твердой фазы при этом способе происходит за счет химических реакций обмена и физико-химических процессов растворения и гидратации. Примером тому является процессы получения кремнегеля при нейтрализации жидкого стекла кислотами, солями и щелочами, гидросиликатов кальция и других ме-

таллов при взаимодействии растворов солей, оснований с раствором жидкого стекла. При протекании реакций прямого присоединения воды оксиды кальция и магния образуются соответственно тонкодисперсные гидроксиды кальция и магния. Несомненный интерес представляет реакция гидратации полуводного гипса при соотношении Т:Ж=1:10, в ходе которой происходит диспергирование исходного полуводного гипса, который образует устойчивую коллоидную систему. Использование ее при производстве газобетона позволяет стабилизировать процесс его поризации и повысить строительно-технические характеристики готовых изделий [10]. Избыток свободной поверхностной энергии гипсовых микрочастиц, равномерно распределенных в исходной газобетонной смеси, расходуется на образование и кристаллизацию эттрингита, игольчатые кристаллы которого армируют межпоровые перегородки в газобетоне и повышают его прочность.

Растворением карбоната кальция в угольной кислоте и последующим термическим разложением ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) образующегося дикарбоната кальция получают нанодисперсный порошок карбоната кальция [11], который можно использовать для улучшения реологических свойств отделочных составов на основе сухих строительных смесей и штукатурных растворов.

Исключительно важное значение имеет процесс образования нанодисперсной системы в начальный период гидратации цемента, когда образуются частицы надмолекулярного уровня дисперсности (1...5 нм) [12], состоящие не менее чем из трех элементарных ячеек и обладающие свойствами фазы. Частицы такого уровня дисперсности при различном химическом составе обладают общим признаком – чрезвычайно развитой поверхностью, которая составляет 350...450 м²/г [13]. При истинной плотности первичных продуктов гидратации 1,5...2,2 г/см³ среднеповерхностный размер частиц составляет 6...11 нм.

Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет взаимного срастания в условиях появления стесненного состояния являются наиболее общим признаком проявления вяжущих свойств для всех вяжущих систем. С момента объединения первичных частиц начинается формирование сначала коагуляционной, а затем и кристаллизационной структуры цементного камня. Этот процесс сопровождается значительным уменьшением удельной поверхности продуктов гидратации во времени.

Образование первичной нанодисперсной системы при гидратации цемента подтверждается и характером термокинетических кривых [14, 15]. Первичный, наиболее интенсивный пик тепловыделения, обусловлен уменьшением свободной поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Свой вклад в это тепловыделение вносят также процессы гидролиза C_3S и гидра-

тации других минералов. Длительность этого тепловыделения составляет примерно 0,5...1 ч, что сопоставимо с длительностью начальных сроков схватывания цемента. Начало схватывания цемента обусловлено появлением нанодисперсных гидратированных частиц, которые связывают значительную часть воды затворения, и за счет увеличения объемной концентрации твердой фазы в системе цемент-вода начинается увеличение ее пластической прочности. В период сроков схватывания происходит адсорбционное связывание всей свободной воды, и система цемент-вода приобретает твердобразное состояние и значительную прочность.

Движущая сила реакций взаимодействия клинкерных материалов с водой предопределяется величиной суммарного теплового эффекта двух составляющих: теплового эффекта гидратации $Q_{\text{Г}}$ и теплового эффекта разрушения и диспергирования кристаллической решетки минералов $Q_{\text{К}}$

$$\Delta Q = Q_{\text{Г}} + (-Q_{\text{К}}).$$

Теплота гидратации является положительной, так как образование связи между двумя атомами или ионами всегда сопровождается уменьшением энтальпии (экзотермический процесс). Процесс разрушения и диспергирования кристаллической решетки, сопровождающийся разрывом связей в кристалле, всегда связан с поглощением тепла (эндотермический процесс) и величина $Q_{\text{К}}$ будет отрицательной. Если $Q_{\text{Г}} > Q_{\text{К}}$, то $\Delta Q > 0$ и избыток тепла расходуется на повышение температуры системы цемент-вода, что мы и наблюдаем при смачивании цемента водой. При диспергировании кристаллов, тепло, затрачиваемое на разрушение кристаллической решетки, превосходит теплоту гидратации, $\Delta Q < 0$ и температура системы понижается. Это явление наблюдается в индукционном периоде гидратации цемента, когда в изолированных условиях температура системы цемент-вода на 3...4 $^{\circ}\text{C}$ ниже температуры сухого цемента.

Образование первичных нанодисперсных продуктов имеет исключительно важное значение для стабильного развития во времени процесса гидратации цемента, так как при диспергировании увеличивается степень беспорядка в системе и течение процесса гидратации обеспечивается энтропийным фактором. В то же время, если бы течение процесса гидратации цемента обеспечивалось только энтропийным фактором, то наблюдалось бы значительное уменьшение температуры системы. В действительности такое явление не наблюдается, и после некоторого снижения температуры системы в индукционном периоде (преобладание энтропийного фактора), через 4...6 ч после соприкосновения цемента, температура системы начинает увеличиваться за счет выделения тепла при объединении первичных нанодисперсных частиц в более крупные и стабильные агрегаты, а также тепла, выделяющегося при взаимодействии диполей и ионов воды с негидратированной поверхностью частиц (преобладание энтальпийного фактора).

Соотношение значений энтальпийного и энтропийного факторов в системе цемент-вода обеспечивает отрицательное значение энергии Гиббса в течение длительного времени процесса гидратации, а различные по знаку тепловые эффекты процессов объединения нанодисперсных частиц (+) и поверхностного диспергирования зерен цемента (–), стимулируют автоколебательное течение реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой, включая индукционный и последующий периоды гидратации цемента.

Необходимо отметить, что диспергирование частиц цемента происходит в основном за счет протонирования приповерхностных и поверхностных слоев частиц. Ионы водорода (протоны), образующиеся при электролитическом разложении молекул воды при первичном контакте с частицами цемента, обладают аномально высокой подвижностью ($3,26 \cdot 10^{-5}$ м/с) и высокой проникающей способностью, так как их размеры на несколько порядков (табл.) меньше размеров кристаллической решетки клинкерных минералов. Протоны, проникающие в кристаллическую решетку минералов, связываются прочной водородной связью с электроотрицательными атомами кислорода и образуют гидроксидионы. Кроме того протоны вступают в реакции ионного обмена с катионами минералов ($\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$ и др.), в результате чего совместно с гидроксидионами образуются первичные молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер которых сопоставим с размерами кристаллической решетки основных минералов, и за счет этого происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц.

Таблица. Сравнительные размеры кристаллической решетки минералов и ионов

Минерал	Размеры элементарной ячейки (иона), нм	Минерал, ион	Размеры элементарной ячейки (иона), нм
C_2S	0,5...0,7	CaO	0,48
C_3S	1,4...2,5	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,36...0,49
C_3A	1,5	OH^-	0,306
C_4AF	0,53...1,45	H (атом)	0,106 (атом)
H_2O	0,27	H^+	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Постоянное диспергирование исходных частиц цемента, образование и укрупнение нанодисперсных гидратированных частиц в период схватывания приводит к заполнению свободного порового пространства системы цемент-вода, возникновению избыточного внутреннего давления и стесненного состояния, которые стимулируют развитие процессов перекристаллизации первичных продуктов гидратации в более стабильное состояние с плотностью $2,4...2,6$ г/см³. К концу сроков схватывания на термодинамической кривой процесс перекристаллизации характеризуется значительным выделением тепла и в это время происходит схватывание цементного теста и интенсивное формирование достаточно прочного кристаллического каркаса цементного камня.

Содержание капиллярно-неподвижной воды (максимальная молекулярная влажность) в цементном тесте, определенное по методу влагоемких сред [16] (сжатие лепешки цементного теста с водоцементным отношением 0,3, толщиной 1...2 мм, помещенной между двумя пакетами фильтровальной бумаги, при давлении 6,55 МПа в течение 10 мин), составляет в течение всего периода схватывания 12...13 % и лишь к концу сроков схватывания резко увеличивается до 17 %. Этот факт также подтверждает процесс перекристаллизации и свидетельствует о том, что вода в первичных гидратированных продуктах удерживается адсорбционными силами вплоть до конца сроков схватывания, и только при перекристаллизации образуются устойчивые кристаллогидратные соединения.

Увеличение плотности продуктов гидратации при их перекристаллизации приводит вновь к появлению свободного порового пространства в системе и свободной воды, которая вступает во взаимодействие с негидратированными частицами цемента и такой цикл гидратации повторяется с затухающей интенсивностью в течение длительного времени.

Процессы гидратации и твердения цемента являются глубоко взаимосвязанными, и управлять этими процессами можно лишь на основе детального анализа механизма этих процессов. Если движущей силой процесса гидратации является разность тепловых эффектов процессов присоединения воды твердой фазой и диспергирования исходных частиц цемента, то движущей силой процесса твердения является увеличение объемного содержания твердой фазы в системе за счет образования гидратированных продуктов. Поэтому для ускорения процесса твердения необходимо интенсифицировать процесс образования первичной нанодисперсной системы за счет изменения ионного состава воды, регулирования ее адсорбционных свойств, применением электрофизических методов внешнего воздействия и усиления процесса диспергирования путем дополнительного подвода тепла к системе. Повысить прочность цементного камня и изделий на его основе можно путем организации равномерной кристаллической структуры в момент перекристаллизации первичных продуктов гидратации за счет введения кристаллизаторов цемента (кренгов), находящихся в нанодисперсном состоянии (микрокремнезем, жидкое стекло, двуводный нанодисперсный гипс, предварительно полученные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция и т. п.).

На основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что практически все технологии получения строительных изделий (ячеистые и плотные бетоны, глиняный и силикатный кирпич, различные изделия на основе полуводного гипса, пено- и газосиликаты, пеносиликаты на основе жидкого стекла и т. п.) сопровождаются образованием нанодисперсных систем, имеющих важное значение при формировании оптимальных структур с задан-

ными свойствами. Совместное использование таких систем и нанодисперсных материалов, полученных искусственными методами, в технологии

строительных материалов и изделий является весьма актуальной задачей современного строительного материаловедения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
3. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойство, применение. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. – 148 с.
4. Снитко Ю.П., Плюхин С.Б. Павлов С.Ф., Степанов В.И., Сердюков С.П. Утилизация сухой пыли от производства ферросилиция // В сб.: Совершенствование производства ферросилиция. Матер. заводской научно-техн. конф. – Вып. 3. – Новокузнецк, 1997. – С. 349.
5. Пат. 2173674 РФ. МКИ С04В 28/26, 111/20. Состав и способ получения вспученного силикатного материала / В.А. Лотов, В.И. Верещагин, Ю.А. Стальмаков. Заявлено 13.08.1998; Оpubл. 20.09.2001. Бюл. № 26. – 4 с.
6. Пат. 2268248 РФ. МКИ С04В 28/26, 111/40. Вспененный материал и способ его изготовления / В.А. Лотов, К.А. Рудик. Заявлено 06.07.2004; Оpubл. 20.01.2006. Бюл. № 02. – 5 с.
7. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 177–180.
8. Пат. 2133218 РФ. МКИ С01В 33/12. Способ получения высокодисперсных порошков / В.А. Лотов, Ю.В. Пасечников. Заявлено 17.02.1998; Оpubл. 20.07.1999, Бюл. № 20. – 5 с.
9. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. – Киев: Будивельник, 1978. – 184 с.
10. Пат. 2173674 РФ. МКИ С04В 38/02. Состав смеси для изготовления неавтоклавного газобетона / В.А. Лотов, Н.А. Митина. Заявлено 09.11.2004; Оpubл. 10.05.2006, Бюл. № 02. – 5 с.
11. Пат. 2268242 РФ. МКИ С01F 11/18. Способ получения ультрадисперсного карбоната кальция / А.П. Смирнов, В.А. Лотов. Заявлено 05.01.2004; Оpubл. 20.01.2006, Бюл. № 02. – 4 с.
12. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – С. 29–36.
13. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 340–344.
14. Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 105–110.
15. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.

Поступила 12.06.2007 г.

УДК 543.253

АДСОРБЦИЯ АЗИТРОМИЦИНА ДИГИДРАТА НА СТАЦИОНАРНЫХ РТУТНОМ И ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Ю.А. Карбаинов, Е.С. Пучковская, С.Н. Карбаинова

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

Изучена адсорбционная составляющая в процессах окисления и восстановления на различных типах электродах для антибиотика-макролида азитромицина дигидрата. Сделаны расчеты параметров адсорбции для процессов окисления азитромицина на стеклоуглеродном электроде и восстановления на ртутно-пленочном электроде.

Введение

Изучение вольтамперометрического поведения антибиотика макролидного ряда азитромицина дигидрата (азитромицина) необходимо для создания новых, более совершенных методик количественного химического анализа. Важность создания данных методик обусловлена тем, что данный антибиотик относится ко второму поколению полусинтетических антибиотиков ряда макролидов. Наличие в его структурной формуле атома азота определяет азитромицин в отдельный класс азалидов. Антибиотик обладает высокой микробиологической и клинической эффективностью в лечении ряда тяжелых инфекций дыхательных путей, кожи

и мягких тканей, некоторых урогенитальных инфекций. В связи со своей высокой терапевтической эффективностью, препараты, имеющие в качестве действующего вещества азитромицина дигидрат, самые фальсифицируемые на рынке фармацевтических препаратов.

В работе [1] показано, что процесс окисления азитромицина на стеклоуглеродном (СУ) электроде и процесс восстановления на ртутно-пленочном (РП) электроде представляются сложными процессами с участием более одного электрона, осложненными не только дополнительными промежуточными стадиями, но и, вероятно, процессами адсорбции.