

А. П. Яценко, член-кореспондент НАН України Б. Ю. Корнілович,
О. Л. Маковецький, В. А. Завгородній

Колоїдно-хімічні властивості дисперсій на основі шаруватих силікатів для отримання високопористих склокерамічних матеріалів

Вивчено процеси структуроутворення в дисперсіях шаруватого силікату — монтморилоніту для отримання на їх основі з додаванням порошку скла високопористих комірчастих матеріалів методом дублювання пінополіуретанової матриці. Реологічні властивості дисперсій регулювали полівініловим спиртом (ПВС). Встановлено, що після нанесення скломісної дисперсії на поверхні полімерного темплату формується щільний шар порошку скла, товщина якого залежить від концентрації ПВС у системі. Показано, що характер міжчастинкової взаємодії в колоїдних дисперсіях обумовлює міцність індивідуальних контактів, що формуються після термічної обробки скломісних дисперсій.

Створення нових і вдосконалення існуючих хіміко-технологічних процесів потребує розробки ефективних високопористих комірчастих матеріалів (ВПКМ) з метою їх використання в фільтраційних елементах як носіїв сорбентів та каталізаторів тощо [1]. Для їх отримання застосовують відносно новий метод — нанесення дисперсій відповідного складу на комірчасту пінополіуретанову, матрицю з подальшою термічною обробкою до повної деструкції полімеру [2].

Одним з перспективних напрямів застосування ВПКМ є очищення радіоактивно забруднених вод уранодобувної та переробної галузі. Враховуючи великі об'єми уранового виробництва, у першу чергу слід розглядати економічний фактор, зокрема необхідність використання для захисту навколишнього середовища матеріалів, отриманих на основі дешевої мінеральної або органічної сировини [3].

Ефективними природними структуроутворювачами при отриманні дисперсних систем і матеріалів є колоїдні шаруваті та шарувато-ланцюжкові силікати — монтморилоніт і палігорськіт, які широко використовуються для приготування розчинів при бурінні свердловин на нафту і газ. Основні закономірності структуроутворення в розбавлених дисперсіях було встановлено та проаналізовано в публікаціях [4, 5]. Проте, беручи до уваги складність рельєфу поверхні пінополіуретанової матриці з розвиненою комірчастою структурою, по якій буде сформована склокерамічна структура, відповідні дисперсії повинні мати специфічні колоїдно-хімічні властивості. Тому набуває актуальності вивчення процесів структуроутворення в дисперсіях шаруватого силікату — монтморилоніту з набухаючим структурним пакетом 2 : 1 для отримання на їх основі ВПКМ.

Вихідні дисперсії для нанесення на пінополіуретанові матриці готували шляхом змішування порошку скла з водними дисперсіями монтморилоніту. Масовий вміст оксидів у склі, %: SiO₂ 71,0; Al₂O₃ 2,8; CaO 7,0; MgO 4,5; Na₂O 12,7; K₂O 2,0. За об'єкт дослідження брали монтморилоніт Черкаського родовища, мономінеральність якого контролювали рентгенографічно (дифрактометр ДРОН-1 (Росія), CuK_α-випромінювання). Реологічні властивості дисперсій вивчали за допомогою ротаційного віскозиметра "Rheotest-2" (Німеччина),

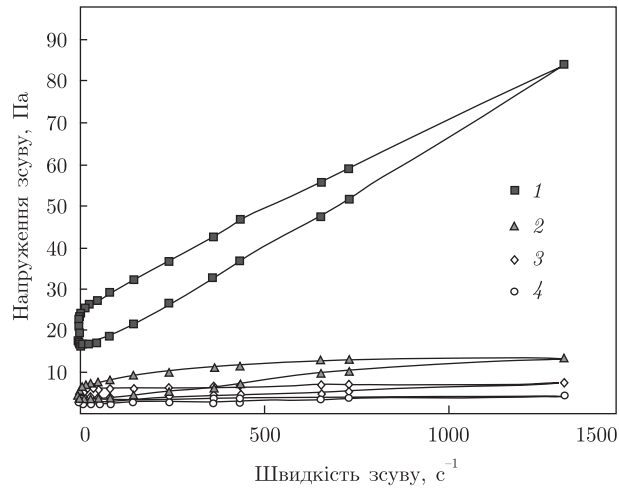


Рис. 1. Реологічні криві течії дисперсій:

1 — 10% Na-форми монтморилоніту, 0,0025% ПВС; 2 — 10% Na-форми монтморилоніту; 3 — 10% Ca-форми монтморилоніту, 0,005% ПВС; 4 — 10% Ca-форми монтморилоніту

електрокінетичні — визначали методом мікроелектрофорезу [6] за величинами електрофоретичної рухливості частинок мінералу. Регулювання реологічних властивостей дисперсій відбувалося за допомогою полівінілового спирту (ПВС) з молекулярною масою 15000 та 27000.

Зразки пінополіуретану з пористістю $\sim 95\%$ були використані як темплат. Нанесення вихідних дисперсій склопорошку здійснювали методом занурення пінополіуретанової матриці. Після висушування при кімнатній температурі зразки нагрівали в електричному муфельі при різних температурах в інтервалі від 700 до 800 °С; тривалість випалу 0,5–1 год. Міцність на стиснення визначали на зразках $3 \times 3 \times 3$ см.

Для описання реологічної поведінки дисперсій монтморилоніту використовували модель Бінгама, яка розглядає деформаційний процес як наслідок деформацій у двох паралельно з'єднаних модельних елементах: в'язкого ньютонівського та кулонівського сухого тертя, що дає змогу характеризувати колоїдні структури глинистих мінералів [7, 8]. При цьому швидкість деформації пропорційна різниці діючого та граничного напруження зсуву $\gamma = (\tau - \tau_0)/\eta$, де γ — швидкість деформації; τ й τ_0 — напруження та граничне напруження зсуву відповідно; η — в'язкість.

Як видно з рис. 1, реологічні криві дисперсій Ca- й Na-форм монтморилоніту з 10%-ю концентрацією мають типовий для дисперсій глини вигляд з чітко вираженими петлями гістерезису, що вказує на формування тиксотропних структур з переважаючим механізмом взаємодії негативно зарядженої базальної поверхні однієї частинки з позитивно зарядженою бічною гранню іншої частинки [9–11]. При цьому міцність структури в дисперсії Na-форми монтморилоніту значно вища за таку в Ca-формі, що пов'язано з диспергуючою дією іонів натрію. Розраховані за даними мікроелектрофорезу значення ζ -потенціалу для обох моноіонних форм монтморилоніту дорівнюють приблизно -35 мВ.

Введення ПВС у дисперсії монтморилоніту неоднозначно впливає на їх реологічні властивості (рис. 2). При малих концентраціях полімеру має місце підвищення міцності структури, в той час як з подальшим збільшенням його концентрації міцність зменшується. При низьких концентраціях довголанцюжкових молекул ПВС характер реологічних кривих

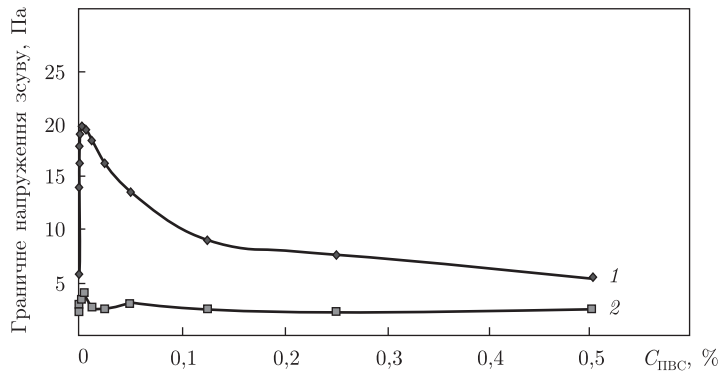


Рис. 2. Залежність граничного напруження зсуву дисперсій монтморилоніту від концентрації ПВС: 1 — 10% Na-форма; 2 — 10% Ca-форма

можна пояснити сорбцією полімеру одночасно двома частинками мінералу з утворенням зв'язків між ними, що призводить до формування просторових коагуляційних структур. При подальшому збільшенні вмісту ПВС ступінь заповнення ним кремнієалюмоокисневих поверхонь силікатних частинок підвищується, що зумовлює більш щільну упаковку молекул полімеру з утворенням структурованого шару на міжфазовій межі та зменшенням взаємодії між частинками дисперсної фази [12–14].

При визначенні концентрації ПВС, що відповідає переходу від утворення місткових полімерних зв'язків до формування щільного полімерного шару на поверхні частинок, слід брати до уваги можливість проникнення органічних молекул у міжшаровий простір структурних пакетів глинистих мінералів. На дифрактограмах орієнтованих зразків вихідних Ca- й Na-форм монтморилоніту чітко фіксується базальний рефлекс $d_{(001)}$ при 1,48 й 1,25 нм відповідно (рис. 3).

У зразках, оброблених ПВС, спостерігається зсув базального рефлексу в бік більших значень (до 1,75 й 2,20 нм відповідно), що зумовлено розсуванням структурних пакетів внаслідок формування полімерних шарів між структурними елементами силікатів.

З введенням порошку скла в силікатні дисперсії характер розвитку деформаційного процесу в них істотно змінюється. Збільшення концентрації порошку скла, розмір частинок якого значно перевищує розмір колоїдних частинок монтморилоніту, які утворюють тривимірну структурну сітку, призводить до поступового зменшення граничного напруження зсуву дисперсій практично до нульових значень при втраті седиментаційної стійкості системи та руйнації коагуляційної структури. При цьому можливе навіть розшарування системи з утворенням щільного осаду. В той самий час оптимальні значення концентрації ПВС (0,25%), що забезпечують формування найбільш міцних структур високопористих скло-керамічних матеріалів, закономірно збільшуються щодо підвищення вмісту твердої фази в суспензії. Основні структурно-механічні характеристики зразків комірчастих склокристалічних матеріалів після термічної обробки при різних температурах наведено в табл. 1.

Як видно з експериментальних даних, зразки, що отримані на основі вихідних дисперсій з найбільш розвиненою просторовою сіткою та найвищою міцністю одиничних коагуляційних контактів між частинками, характеризуються максимальними значеннями об'ємної густини та міцності на стиснення. Відкрита та загальна пористість зразків при цьому змінюється неістотно. Це свідчить про формування на поверхні полімерного темплату, після нанесення скловмісної дисперсії, щільного шару порошку скла, товщина якого збільшується

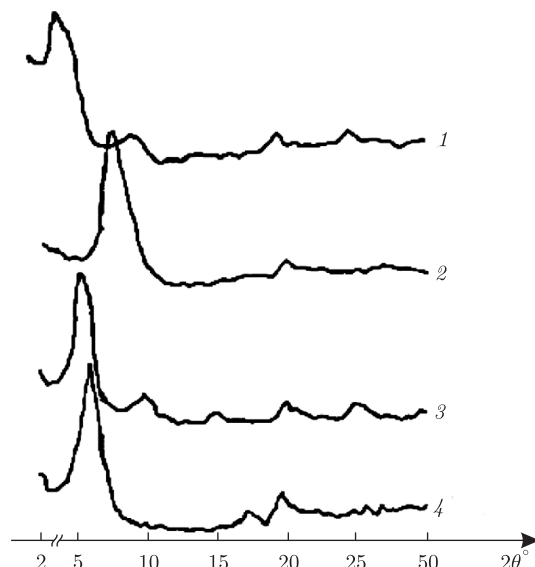


Рис. 3. Дифрактограма орієнтованих зразків вихідних (2, 4) та насичених ПВС (1, 3) Са- й Na-форм монтморилоніту.

Зразки: 1 — Na-форми монтморилоніту з ПВС; 2 — Na-форми монтморилоніту; 3 — Са-форми монтморилоніту з ПВС; 4 — Са-форми монтморилоніту

Таблиця 1. Структурно-механічні характеристики зразків, отриманих при оптимальній температурі термообробки (750 °С)

Вміст ПВС у дисперсії, % за масою	Густина матеріалу, кг/м ³	Пористість, %		Границя міцності на стиснення, МПа
		відкрита	загальна	
0	267	88	90	2,1
0,01	294	87	89	2,3
0,025	347	85	87	2,7
0,05	350	85	87	2,7
0,1	374	83	86	3,6
0,25	401	82	85	4,7
0,5	369	83	86	3,5

ся при введенні в систему ПВС та досягає максимуму при оптимальних значеннях органічного реагенту. Подальша термічна обробка призводить до деструкції молекул полімеру з одночасним переходом існуючих достатньо слабких коагуляційних контактів у більш міцні конденсаційні і надалі — кристалізаційні, що супроводжується зростанням структурно-механічних характеристик зразків [15].

Таким чином, характер міжчастинкової взаємодії в колоїдних дисперсіях шаруватих силікатів обумовлює міцність індивідуальних контактів, які формуються після термічної обробки скловмісних дисперсій. Це дає змогу змінювати властивості кінцевих кристалізаційних структур у широкому діапазоні та отримувати на їх основі комірчасті склокристалічні матеріали з необхідними характеристиками.

1. Fogler H. S. Elements of chemical reaction engineering. – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 2006. – 1088 p.
2. Егоров А. А., Семин М. А. Высокопористые ячеистые материалы на основе стекла щелочной алюмоборосиликатной системы // Стекло и керамика. – 2007. – № 6. – С. 8–10.

3. *Корнилович Б. Ю.* Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии // Укр. хим. журн. – 2006. – **72**, № 5. – С. 3–10.
4. *Овчаренко Ф. Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 292 с.
5. *Фізична хімія дисперсних мінералів* / За ред. акад. НАН України Ф. Д. Овчаренка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 128 с.
6. *Корнилович Б. Ю., Морару В. Н., Овчаренко Ф. Д.* Электрокинетические свойства механически активированных глинистых минералов // Докл. АН СССР. – 1984. – **275**, № 3. – С. 675–677.
7. *Рибиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. – Москва: Наука, 1978. – 368 с.
8. *Рибиндер П. А.* Физико-химическая механика. – Москва: Наука, 1979. – 381 с.
9. *Sondi I., Pravdic V.* Electrokinetic investigations of clay mineral particles // In Interfacial electrokinetics and electrophoresis. – New York: Marcel Dekker, 2002. – P. 773–797.
10. *Malfoy C., Pantet A., Monnet P., Righi D.* Effects of the nature of the exchangeable cation and clay concentration on the rheological properties of smectite suspensions // Clays and Clay Miner. – 2003. – **51**, No 6. – P. 656–663.
11. *Faers M. A., Choudhury T. H., Lau B. et al.* Syneresis and rheology of weak colloidal particle gels // Colloids and Surfaces A. – 2006. – **288**. – P. 170–179.
12. *Isci S., Gunister E., Ece O., Gungor N.* The modification of rheologic properties of clays with PVA effect // Mater. Lett. – 2004. – **58**. – P. 1975–1978.
13. *Gunister E., Isci S., Oztekin N. et al.* Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions // J. Colloid and Interface Sci. – 2006. – **303**. – P. 137–141.
14. *Tunc S., Duman O.* The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions // Colloids and Surfaces A. – 2008. – **317**. – P. 93–99.
15. *Физико-химическая механика природных дисперсных систем* / Под ред. Е. Д. Шукина. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 266 с.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 21.01.2010

A. P. Iatsenko, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **B. Yu. Kornilovych**,
O. L. Makovets'kyi, **V. A. Zavgorodnii**

Colloidal-chemical properties of layer silicate dispersions used for production of highly porous glass-ceramic materials

We study the processes of structure formation in dispersions of layered silicate montmorillonite for the production of highly porous materials with the addition of glass powder by duplication of a polyurethane matrix. Rheological properties of dispersions were regulated by polyvinyl alcohol (PVA). It is established that the dense layer of glass powder is formed after the application of glass containing a dispersion on the surface of a polymer template. The thickness of this layer depends on the PVA concentration in the system. It is established that the nature of particle interactions in the colloidal dispersion determines the strength of individual contacts that are formed after heat treatment of glass-containing dispersions.