

№ 2005103779/06 ; заявл. 14.02.2005 ; опубл. 27.06.2006, Бюл. № 18.

2. Влияние слабого электромагнитного поля на скорость производства перекиси водорода в водных растворах / В. О. Пономарев, В. В. Новиков, А. В. Карнаузов, О. А. Пономарев // Биофизика. 2008. Т. 53, вып. 2. С. 197–204.

3. Канарёв Ф. М. Вода – новый источник энергии. 2-е изд. перераб и доп. Краснодар : Изд-во Кубан. гос. аграр. ун-та, 2000.

4. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия : учебник для хим.-технол. спец. вузов. 4-е изд., перераб и доп. М. : Высш. шк., 1984.

5. Костин Н. Н., Кублановский В. С., Заблудовский А. В. Импульсный электролиз / отв. ред. А. В. Горыдский. Киев : Наук. думка, 1989.

6. Могорян Н. В. Поляризация и электрохимические измерения при электролизе на асимметричном токе // Электрон. обработка материалов. 1982. № 5. С. 15–19.

7. Широнос В. Г. Резонанс в физике, химии и биологии. Ижевск : Изд. дом «Удмуртский университет», 2001.

8. Барабаш Ю. М. Динамика параметров водных систем под действием слабого электромагнитного излучения. М. : Наука, 2001.

9. Лошицкий П. П. Механизмы воздействия электромагнитных волн низкой интенсивности на воду и водные растворы // Электроника и связь. 2002. № 15. С. 18.

10. Исследование процесса электрохимического полирования деталей подшипников из стали 11Х18М. II. Влияние температуры / А. М. Филиппенко, В. Д. Кащеев, Ю. С. Харитонов и др. // Электрон. обработка материалов. 1979. № 2. С. 29–30.

11. Багманов В. Х. О механизме электролитического пробоя электролита в условиях ЭЭХО // Технология авиастроения. Электрические методы обработки материалов : межвуз. науч. сб. Вып. II. Уфа : Изд-во Уфим. авиац. ин-та им. С. Орджоникидзе, 1982.

12. Бондаренко Н. Ф., Зак Е. З. Электромагнитные явления в природных водах. Л. : Гидрометеоздат, 1984.

13. Колясников Ю. А. К тайнам мироздания. Магадан : Изд-во Сев.-Вост. науч. центра Дальневосточ. отд-ния Рос. акад. наук, 1997.

A. A. Fadeev, I. Ya. Chestakov

## ABOUT POSSIBLE MECHANISM OF HEATING OF WATER AND WATER SOLUTIONS UNDER THE INFLUENCE OF VARIABLE ELECTROMAGNETIC FIELD

*The work presents experimental data of research of a process of heating of water and water solutions by variable electromagnetic field of industrial frequency. It is considered and motivated possible mechanism of heating of water and water solutions by variable electromagnetic field.*

*Keywords: heating of water and water solutions, variable electromagnetic field, electrochemical reactions, double electric layer.*

© Фадеев А. А., Шестаков И. Я., 2011

УДК 66.017, 543.424.2

О. В. Шабанова, А. С. Крылов

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИНТЕЗЕ СИЛИКАТНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ\*

*Методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света исследуются структурные особенности кремнеземсодержащих материалов и нового силикатного связующего, приготовленного на их основе.*

*Ключевые слова: силикатное связующее, коллоидный кремнезем, минераловатные изделия, КР-спектры.*

Одним из важнейших направлений практического использования коллоидных систем кремнезема является получение связующих материалов на их основе. Активно ведутся исследования по применению природных и синтезированных неорганических коллоидных связующих

силикатного состава в производстве теплоизоляционных минераловатных изделий, поскольку данный класс материалов позволяет заменить токсичные синтетические связующие композиции на основе фенолформальдегидных смол (ФФС).

\*Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки науки и научно-технической деятельности».

Синтетические связующие на основе ФФС, широко используемые в минераловатной промышленности, отвечают практически всем требованиям, предъявляемым к связующим, только при условии создания многокомпонентных составов с добавлением антипиренов, нейтрализаторов, стабилизаторов и т. д. Но и в этом случае максимально возможная температура применения материалов на их основе не превышает 400 °С [1]. Нарекания потребителей также вызывает значительная усадка минераловатных теплоизоляционных изделий в процессе эксплуатации.

В связи с этим представляется перспективным использование неорганических связующих, обладающих повышенной адгезионной способностью и позволяющих создавать изделия, способные выдерживать температуры до 800 °С без потери массы и прочности. Такими свойствами обладают, например, природное неорганическое связующее – бентонитовая глина – и составы вяжущих композиций, разработанные на основе глинозема, жидкого стекла, кремнезема, алунда и других видов алюмосиликатных материалов. Однако применение бентонитовой глины ограничено дефицитностью данного вида сырья, а искусственные алюмосиликатные связующие отличаются повышенной морозостойкостью, атмосферостойкостью и температуростойкостью, но требуют значительных затрат времени и энергоресурсов на изготовление [2; 3].

Неоднократно предпринимались попытки использовать растворы силикатов натрия и калия для получения жестких минераловатных плит. Неорганическая природа полимера, высокая температура эксплуатации, низкая стоимость, пожаробезопасность и экологичность относятся к их положительным характеристикам. Но их применение сдерживают такие серьезные недостатки, как технологические затруднения, связанные с равномерным распределением связующего при сушке изделий, и ограниченная водостойкость материала, обусловленная высокой растворимостью жидких стекол в высушенном виде.

Целью данного исследования было изучение процесса формирования и структурных особенностей силикатного коллоидного связующего, изготовленного из модифицированного тетраэтоксисиланом натриевого жидкого стекла.

Гидролиз тетраэтоксисилана с выделением нанодисперсного коллоидного кремнезема в водном растворе силиката натрия приводит к повышению силикатного модуля жидкого стекла в несколько раз, что значительно улучшает эксплуатационные характеристики полученного связующего и, соответственно, минераловатной продукции на его основе.

В процессе синтеза коллоидных систем кремнезема (рис. 1), содержащих щелочные компоненты (катионы щелочных металлов или аммоний), величина рН раствора должна быть в пределах 8...10. При понижении рН менее 7 резко возрастает опасность гелеобразования, а в сильнощелочных средах растет скорость деполимеризации. При рН более 7 велика энергия электростатического отталкивания частиц коллоидного кремнезема за счет образования двойного электрического слоя на поверхности дисперсной фазы, однако учет одних электростатических сил не позволяет объяснить большую агрегативную устойчивость щелочных нанодисперсий кремнезема в воде. В щелочных средах высокая лиофильность коллоидных частиц кремнезема и рост агрегативной устойчивости обеспечиваются совокупными факторами электростатической и неэлектростатической природы (структурным, стерическим, энтропийным), роль которых увеличивается при росте рН более 7 по мере формирования поверхностных слоев коллоидной частицы.

Соотношение концентраций оксидов кремния и щелочного компонента в силикатных коллоидных системах принято характеризовать величиной силикатного модуля, который определяется как мольное соотношение  $[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$ , где М – катион щелочного металла или аммоний. Растворы силикатов с мольным отношением меньше 4 принято называть жидкими стеклами, силикатный модуль золь соответствует диапазону примерно от 40 до 300, силикатные системы, имеющие соотношение  $[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$  от 4 : 1 до 25 : 1, обычно называют полисиликатами [4].

Золи кремнезема, содержащие относительно крупные дисперсные частицы, подвержены седиментации, что значительно снижает срок хранения связующих материалов на их основе. Полисиликаты в качестве клеящих композиций являются более предпочтительными.

Полученное авторами силикатное связующее относится к полисиликатам (силикатный модуль равен 20...25) с  $\text{pH} \approx 9...9,5$ .

Соотношение между электростатической и неэлектростатической составляющими агрегативной устойчивости коллоидных растворов кремнезема существенно зависит от степени гидроксирования поверхности коллоидных частиц, т. е. от концентрации силанольных групп – предистории получения дисперсной системы. Поэтому приводимые в литературе данные по агрегативной устойчивости различных дисперсий кремнезема противоречивы, что объясняется не только влиянием размеров частиц на стабильность дисперсий, но и условиями их получения [4]. Экспериментальным методом, позволяющим разрешить эти противоречия, является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света.

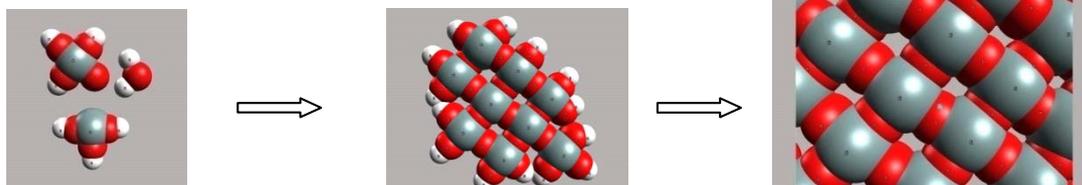


Рис. 1. Схема формирования полимерных силикатных частиц

Преимуществом метода спектроскопии комбинационного рассеяния света является его универсальность. Он применяется для исследования газообразных, жидких и твердых тел, при этом отсутствует необходимость в специальной пробоподготовке. В ряде практических задач диагностики жидких сред КР-спектроскопия, обладающая высокой чувствительностью количественных параметров спектральных полос к типу и концентрации растворенных в жидкости веществ, крайне актуальна [5; 6]. Именно по этим причинам данный метод был использован при отработке технологических условий изготовления неорганического полимерного связующего, когда изменялись концентрации компонентов, температурные условия, время и интенсивность механоактивации. Краткое описание результатов исследований для оптимально подобранных условий получения неорганического полимерного связующего силикатного состава представлено ниже.

На спектрометре комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 были исследованы образцы тетраэтоксисилана (рис. 2), натриевого жидкого стекла (рис. 3) и приготовленного на их основе неорганического полимерного связующего силикатного состава (рис. 4–6). Для сравнения представлены КР-спектры этанола и воды (рис. 7).

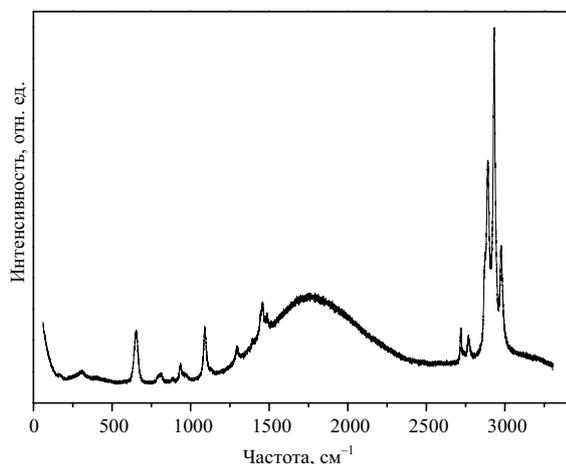


Рис. 2. КР-спектр тетраэтоксисилана

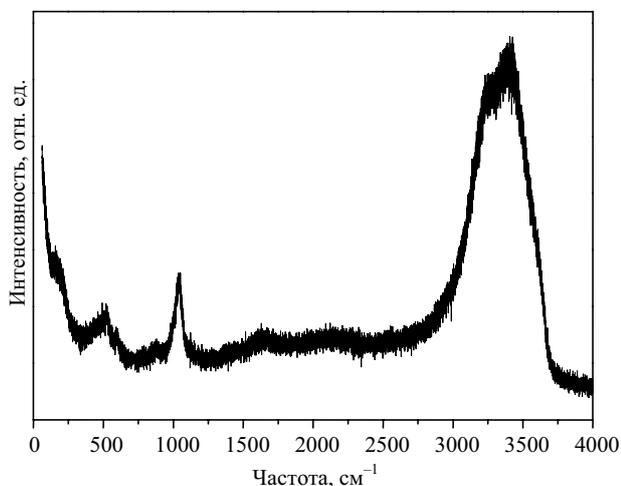


Рис. 3. КР-спектр натриевого жидкого стекла

В КР-спектрах этанола  $C_2H_5OH$  и тетраэтоксисилана  $Si(OC_2H_5)_4$  видно наличие линий в диапазоне  $1\ 250...1\ 300$ ,

$1\ 480...1\ 510\ cm^{-1}$ , относящихся к деформационным колебаниям С–С-связей. Интенсивные полосы в области  $2\ 600...3\ 050\ cm^{-1}$  обусловлены валентными симметричными и асимметричными колебаниями связей  $CH_2$  и  $CH_3$  этанольных групп в спирте и тетраэтоксисилане.

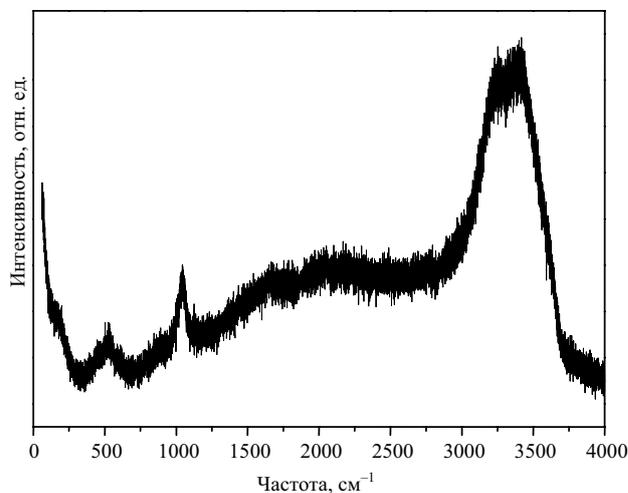


Рис. 4. КР-спектр свежеприготовленного неорганического силикатного связующего

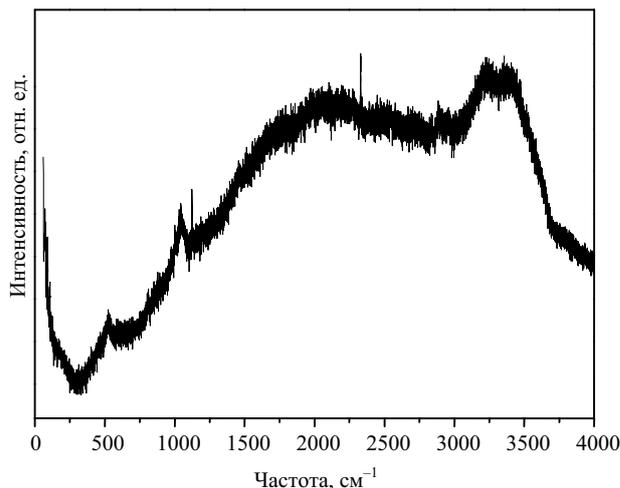


Рис. 5. КР-спектр неорганического силикатного связующего после начала полимеризации в процессе сушки

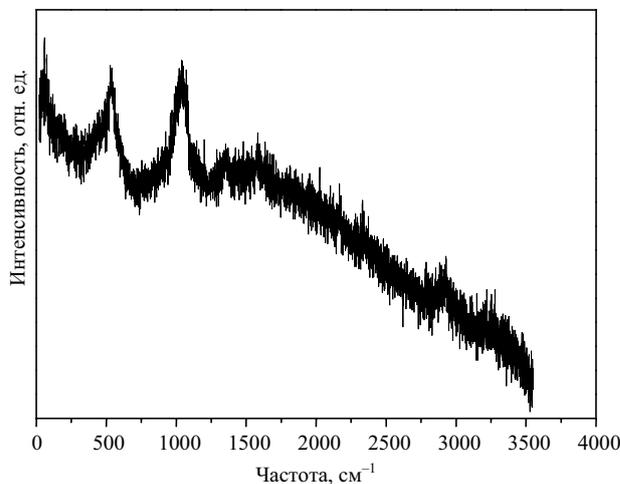


Рис. 6. КР-спектр полностью высушенной пленки неорганического силикатного связующего

Для структурного компонента Si–O–Si характерны собственные частоты колебаний в области  $1\ 106\ \text{см}^{-1}$  [7]. Они присутствуют с некоторой вероятностью в тетраэтоксисилане (у этанола в этой же области имеется полоса валентных колебаний C–O) и определенно – в жидком стекле и силикатном связующем.

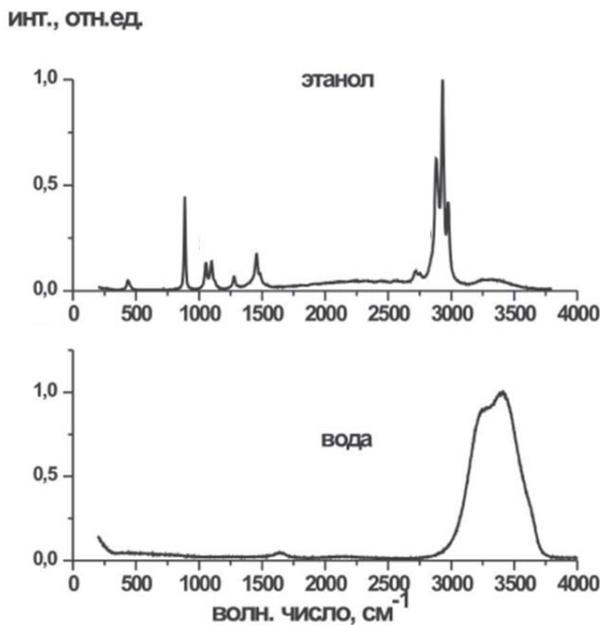


Рис. 7. КР-спектры этанола и воды [5]

На КР-спектрах полученного связующего видно полное отсутствие линий, обусловленных колебаниями молекул этанола.

Таким образом, все вышеперечисленное указывает на то, что по разработанной технологии получается именно неорганическое полимерное связующее силикатного состава.

Весьма информативным является поведение воды в жидком стекле и силикатном связующем. Валентная полоса КР групп O–H воды, которая находится в области  $2\ 700\ \dots\ 3\ 750\ \text{см}^{-1}$ , несколько изменяет свое положение, ширину и интенсивность при переходе от силикатных моно- и низкомолекулярных полимеров в жидком стекле к более высокомолекулярным структурам в неорганическом силикатном связующем, возможно за счет формирования двойного электрического слоя на поверхнос-

ти частиц (см. рис. 3–5), и полностью исчезает в спектре высушенной пленки связующего (см. рис. 6).

Таким образом, в ходе исследований методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света были выявлены молекулярные механизмы формирования полимерной структуры силикатного связующего и оптимальные условия его синтеза. На основе полученного связующего были разработаны методики изготовления безусадочных, нетоксичных и негорючих теплоизоляционных минераловатных изделий, также обладающих улучшенными прочностными и теплофизическими характеристиками. Эти разработки положили начало исследованиям по получению новых безобжиговых керамических теплоизоляционных материалов на основе силикатного коллоидного связующего.

### Библиографические ссылки

1. Канашов С. С. Современные системы связующих для производства теплоизоляционных материалов и изделий: состояние и перспективы развития // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : докл. VII Всерос. науч.-практ. конф. Белокураха, 2007. С. 18–19.
2. Латышева Е. А. Теплоизоляционные изделия на основе минерального волокна и алюмосиликатной связки : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2006.
3. Шабанова О. В., Павлов В. Ф., Шабанов В. Ф. Исследование вяжущих свойств пеносиликата алюмосиликатной системы // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : докл. VII Всерос. науч.-практ. конф. Белокураха, 2007. С. 44–46.
4. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов : учеб. пособие. М. : Академкнига, 2007.
5. Буриков С. А., Доленко Т. А. Лазерный анализатор жидкостей с комплексным программным обеспечением // Вода: химия и экология. 2010. № 1. С. 31–37.
6. Ботвич А. Н., Подопригра В. Г., Шабанов В. Ф. Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1989.
7. Крутикова А. А. Спектральный анализ композитных материалов на основе нанокристаллического кремния : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.

O. V. Shabanova, A. S. Krylov

## RESEARCH OF MOLECULAR PROCESSES IN SYNTHESIS OF SILICATE COLLOIDAL SYSTEMS BY METHOD OF RAMAN SPECTROSCOPY

*In the article we investigate features of silicate materials and the new silicate binding substance based on it by combinational scattering method.*

*Keywords: silicate binding, colloidal silica, mineral wool materials, CS-spectra.*

© Шабанова О. В., Крылов А. С., 2011