

На правах рукописи

МАРЧЕНКО ИВАН НИКОЛАЕВИЧ

**СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА И СМЕШАННЫХ ДИСПЕРСИЙ $AlOOH-ZnO$**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

МОСКВА – 2017

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Киенская Карина Игоревна,
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, доцент кафедры коллоидной химии

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Хлебников Вадим Николаевич,
Российский университет нефти и газа имени И.М. Губкина, профессор кафедры физической и коллоидной химии.

Доктор технических наук, профессор
Череватова Алла Васильевна,
Белгородский государственный университет имени В.Г. Шухова, профессор кафедры технологии стекла и керамики.

Ведущая организация:

Государственный Национальный исследовательский университет (ФГАОУ ВО НИУ "БелГУ")

Защита состоится 26 сентября 2017 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская площадь, д. 9) в конференц.-зале (ауд. 443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru

Автореферат диссертации разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.204.11



Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время большое внимание уделено синтезу материалов с заданными характеристиками и уникальными свойствами. Несмотря на то, что получено большое количество соединений в ультрамикрорегетерогенном состоянии, интерес к данной технологии не ослабевает.

Особенное внимание уделяется сейчас созданию смешанных композиций, которые имеют более широкие области применения. В частности, смесям кислородсодержащих соединений алюминия и цинка. Такие композиции могут служить основой для оптоэлектроники, люминофоров, катализаторов, детекторов газов, изготовлении композиционных и полимерных материалов, стекол, керамики, пигментов, красок и пленок. Помимо этого, композиции на основе бемита и оксида цинка проявляют антибактериальные свойства.

Получение водных дисперсий бемита, оксида цинка, а также смешанных композиций золь-гель методом представляет собой интересную и актуальную задачу и открывает широкие возможности для создания композиций с новыми уникальными свойствами.

Необходимо отметить, что создание таких композиций возможно только при знании основных коллоидно-химических свойств индивидуальных и смешанных гидрозолей, таких как состав и размер частиц, агрегативная устойчивость, электрокинетические свойства, реологические свойства и др.

Цель работы заключалась в синтезе агрегативно устойчивых гидрозолей бемита из различных перкурсоров и получении смешанных систем на основе бемита и оксида цинка, обладающих антибактериальными свойствами и используемыми в качестве добавок в бетонные композиции.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- синтезировать ряд алкоксидов алюминия из спиртов с различной длиной радикала;
- получить агрегативно устойчивые гидрозоли бемита из синтезированных алкоксидов алюминия и нитрата алюминия;
- отработать различные методики получения смешанных гидрозолей – бемит-оксид цинка;

- определить основные коллоидно-химические свойства всех полученных гидрозололей;
- исследовать синтезированные золи и смешанные дисперсии на антибактериальную активность;
- оценить влияние синтезированных гидрозололей и смешанных дисперсий в качестве добавок на прочность бетонных блоков.

Научная новизна. Получен ряд гидрозололей бемита из алкоксидов алюминия с различной длиной радикала; при этом установлено, что наиболее концентрированные и агрегативно устойчивые гидрозолы могут быть получены из втор-бутоксида алюминия. Предложено два способа получения смешанных дисперсий – бемит-оксид цинка – совместным осаждением из неорганических солей и смешиванием индивидуальных гидрозололей. Определены основные коллоидно-химические свойства всех синтезированных гидрозололей, такие как: фазовый состав, размер и форма частиц, электрофоретическая подвижность частиц. Определены области рН агрегативной устойчивости и пороги быстрой коагуляции полученных гидрозололей в присутствии некоторых электролитов. Разработан состав бетонной композиции с повышенной прочностью и антибактериальной активностью.

Практическая значимость. Разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозололей бемита и органических и неорганических прекурсоров. Получена смешанная агрегативно устойчивая композиция на основе смешанного золя – бемита и оксида цинка. Показана возможность применения полученных гидрозололей в качестве основы для создания цементных блоков, не поддающихся развитию плесневых грибов.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на II Всероссийской конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013); на 3-й международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Иваново, 2014) и на конференции «Химическая технология функциональных материалов» (Москва, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах рекомендованных ВАК, 3 тезиса докладов на научно-технических конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения; литературного обзора; раздела, описывающего объекты и методы исследования; обсуждения результатов эксперимента; выводов; списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 114 страницы; включает 15 таблиц и 37 рисунков. Список литературы включает 104 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы основная цель работы, научная новизна и практическая значимость.

В литературном обзоре представлен аналитический обзор литературных данных. Рассмотрены основные физико-химические свойства оксида цинка кислородсодержащих соединений алюминия, включая алкоголяты; подробно представлены способы получения и свойства бемита. Приведены области применения высокодисперсного бемита, а также смешанных систем $AlOOH-ZnO$.

В разделе, посвященном объектам и методам исследования, приведены характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых систем. Все используемые в работе реактивы имели соответствующую квалификацию и дополнительной очистке не подвергались. Синтез алкоксидов алюминия осуществляли по реакции соответствующего спирта с алюминиевой стружкой в присутствии хлорида галлия и иода. Для получения гидрозолей бемита синтезированные алкоксиды гидролизовали в водной среде в присутствии азотной кислоты. Концентрацию золей в пересчете на Al_2O_3 определяли гравиметрически.

Размеры частиц гидрозолей измеряли методом фотон-корреляционной спектроскопии на установке ФК-22 и с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе LEO 912AB Omega фирмы «Carl Zeiss». Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей. Исследование агрегативной устойчивости гидрозоля осуществляли турбидиметрическим методом. Термический анализ образцов проводили на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей Q – 1500 D фирмы «MOM». Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 фирмы

«Rigaku» с CuK_α - излучением. Измерение реологических свойств смешанных композиций осуществляли на ротационном вискозиметре марки «Rheotest - 2» фирмы Medingen Prufgerat. Удельную поверхность порошков определяли по методу БЭТ с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII Micromeritisc. Приготовление цементных растворов проводилось согласно ГОСТ 3044-2011.

В главе «Обсуждение результатов экспериментов» представлены и проанализированы результаты проделанной работы. Поскольку выпуск алкоксидов алюминия на территории РФ в данный момент существенно сокращен, они были синтезированы в лаборатории по методике, разработанной Е.Е.Гринбергом с сотр. (рисунок 1). В качестве спиртов были выбраны соединения с различной длиной радикала – пропиловый, вторбутиловый и изоамиловый.

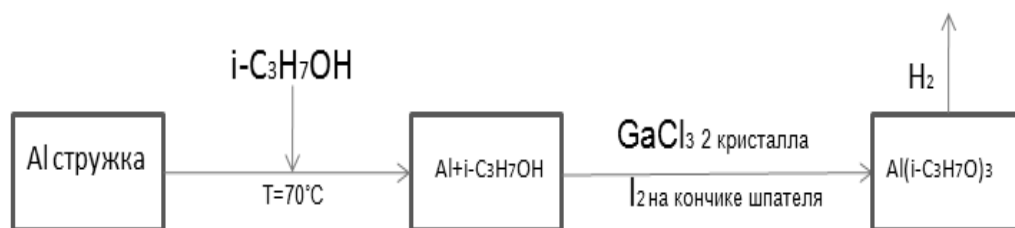


Рисунок 1. Блок-схема синтеза алкоксидов алюминия
(на примере изопропоксида алюминия).

Выход конечного продукта во всех синтезах был не менее 87-90%, физико-химические свойства синтезированных алкоксидов хорошо согласовались с литературными данными (таблица 1).

Таблица 1.

Основные характеристики синтезированных алкоксидов алюминия

Алкоксид	Литературные данные				Экспериментальные данные			
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/$ мм.рт.ст	$T_{\text{пл}}$ $^\circ\text{C}$	$\rho,$ $\text{кг}/\text{м}^3$	n	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}$ $^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	n
Изопропоксид	141/5	118	1,035	1,4321	110/14	---	---	---
Втор-бутоксид	181/14	154	0,967	1,4443	187/14	149	0,960	1,4440
Изоамилат	205/14	172	0,982	1,4512	200/14	168	0,979	1,4500

Получение гидрозолей из алкоксидов основано на реакции гидролиза алкоксида в кислой среде, с последующей пептизацией и отгонкой выделившегося спирта. Данный метод получил название в литературе как метод Йолдаса (Yoldas-method). Данный процесс можно представить в виде уравнения (1) и блок-схемы рисунка 2 (на примере гидролиза изопропоксида алюминия).

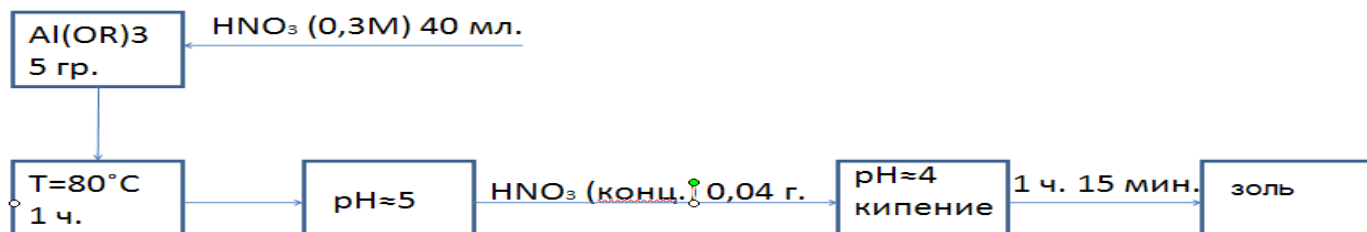


Рисунок 2. Блок-схема гидролиза изопропоксида алюминия.

Помимо алкоксидов синтез гидрозолей может быть осуществлен и из неорганических солей. Гидролиз нитрата алюминия раствором аммиака осуществлялся при следующих условиях: концентрация $\text{Al(NO}_3)_3$ - 0,2М; температура - 80-90 °С. Полученный гидроксид алюминия отмывали водой до нейтральной величины рН промывных вод; далее осадок пептизировали разбавленной азотной кислотой при интенсивном перемешивании и нагревании до 90 °С в течение 1,5 часа.

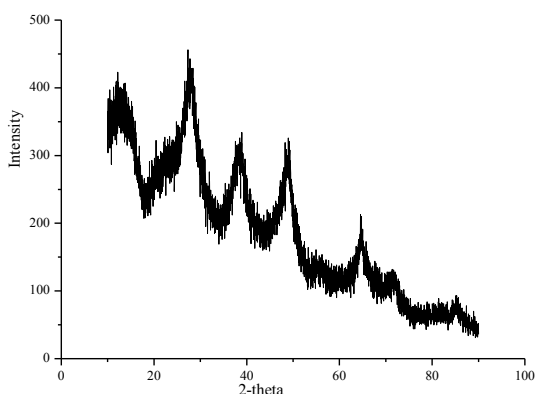


Рисунок 3. Рентгенограмма порошка, полученного сушкой гидрозоля из изопропоксида Al.

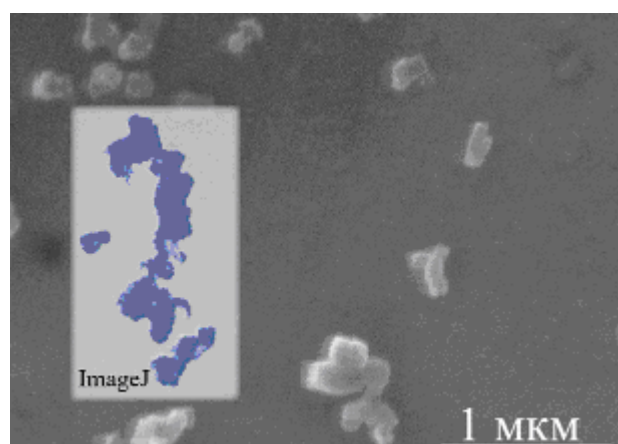


Рисунок 4. Микрофотография частиц золя бемита, синтезированного из втор-бутоксида алюминия.

Рентгенографически было установлено, что, независимо от исходного прекурсора, частицы золей представляют собой бемит (рисунок 3). Анализ микрофотографий высушенного золя (ксерогеля) показал, что частицы имеют пластинчатую форму (рисунок 4).

Область агрегативной устойчивости всех гидрозолой бемита лежит в кислой области, в интервале $pH = 3,3-3,6$; что неплохо согласуется с известными литературными данными (рисунок 5). В области агрегативной устойчивости зависимость электрофоретической подвижности от pH проходит через максимум, т.е. величина ζ -потенциала наибольшая, а заряд частиц положителен (рисунок 6).

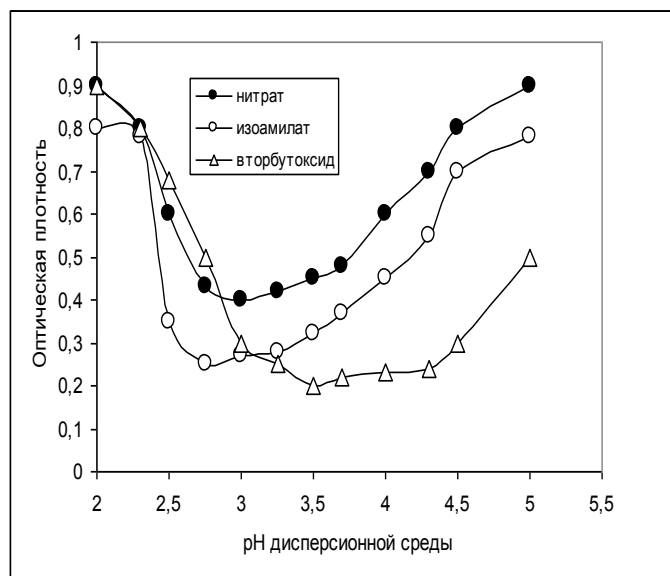


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности от величины pH дисперсионной среды золя. Концентрация золей – 2,5 % масс.

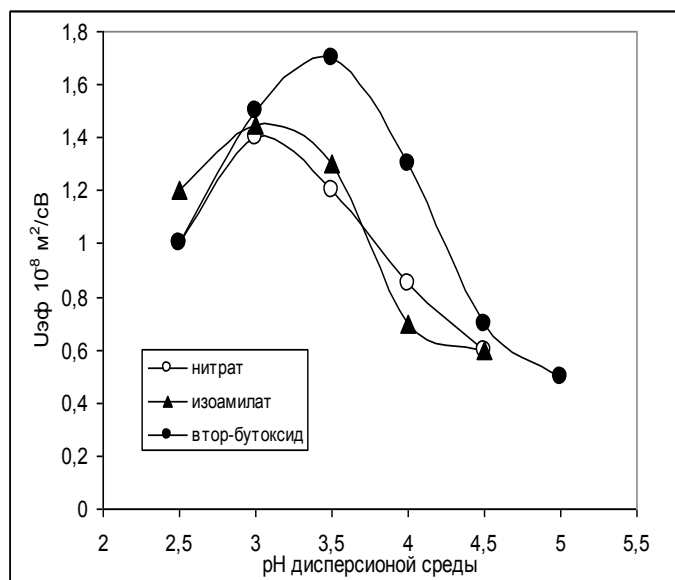


Рисунок 6. Зависимость электрофоретической подвижности частиц золя, полученного из различных прекурсоров, от величины pH . Концентрация золя 2,5 % масс.

Интересно отметить, что в случае золя, полученного из втор-бутоксид алюминия, величина электрофоретической подвижности максимальна. По-видимому, это может быть связано с некоторой разницей в геометрии частиц данного золя.

Анализ зависимости величины ζ -потенциала от pH в широком интервале позволяет определить изоэлектрическую точку (ИЭТ) бемита, величина которой оказалась в интервале 7,5-8,2 величин pH , что хорошо совпало с литературными данными. Для более глубокого понимания коллоидно-химических свойств гидрозолой бемита важным является определение природы потенциалопределяющих ионов (ПОИ) двойных электрических слоев (ДЭС), возникающих на частицах.

Учитывая, что в щелочной среде и при малых концентрациях алюминий в растворе присутствует в основном в форме $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, можно полагать, что при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ отрицательный заряд на поверхности всех частиц обусловлен адсорбцией ионов гидроксила. При $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ положительный заряд на частицах могут создавать ионы Al^{3+} . Однако наиболее вероятными ПОИ являются, по-видимому, полиядерные катионные комплексы алюминия, среди которых наиболее устойчивым является ион $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Эти комплексы могут сформироваться в дисперсионной среде в результате растворения частиц бемита в кислоте-пептизаторе, сопровождающегося повышением pH. Зная знак заряда частиц золя, можно изучать его устойчивость в присутствии различных электролитов. Эта информация полезна, как с теоретической стороны (позволяет судить о факторах агрегативной устойчивости и механизме коагуляции), так и с практической стороны, т.к. в составе различных композиций на основе золь зачастую присутствуют соли. В качестве электролитов были выбраны сульфат и нитрат натрия, как наиболее широко применяемые в различных технологических процессах. На рисунках 7 и 8 показаны зависимости оптической плотности от концентрации электролита (определение величины порога быстрой коагуляции) и зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации золя, соответственно.

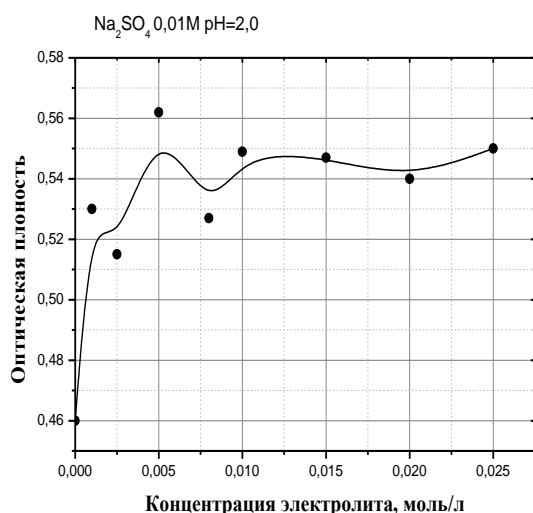


Рисунок 7. Зависимость оптической плотности золя (из втор-бутоксида алюминия) от концентрации сульфата натрия. $\text{pH} = 4,0$

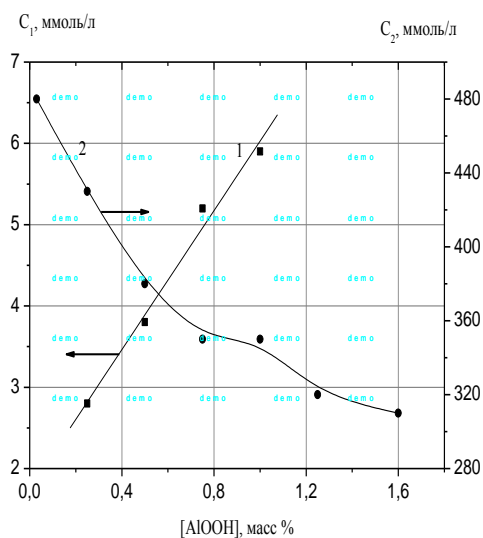


Рисунок 8. Влияние концентрации золя на порог коагуляции в присутствии Na_2SO_4 (1) и NaNO_3 (2). С золя 4 % масс.: $\text{pH} = 4,2$

Из рисунка 8 видно, что оба электролита вызывают коагуляцию золя, но пороги быстрой коагуляции в присутствии нитрата и сульфата натрия различаются примерно на

два порядка. При этом наблюдается совершенно разная зависимость порога коагуляции от концентрации золя. В случае сульфата натрия эта зависимость практически линейна, что указывает на определяющую роль адсорбции ионов сульфата на поверхности частиц золя (нейтрализационная коагуляция). Повышенная адсорбционная способность ионов сульфата на частицах золя бемита очевидно объясняет и тот факт, что предварительные попытки использовать серную кислоту при синтезе золь бемита не привело к успеху, то есть эта кислота не обеспечивает необходимой пептизации.

Более высокая агрегативная устойчивость золя бемита в присутствии нитрата натрия вполне очевидна, и коагуляцию можно было бы рассматривать как концентрационную. Однако высокие значения порогов быстрой коагуляции и их падение с ростом концентрации золя свидетельствуют о том, что последствия введения NaNO_3 нельзя сводить только к сжатию ДЭС. Вероятно, добавки нитрата натрия оказывают воздействие и на состояние гидратного слоя частиц золя, который играет не последнюю роль в обеспечении агрегативной устойчивости рассматриваемой дисперсной системы. Это подтверждается тем, что в присутствии NaNO_3 размер частиц, определенный методом ФКС, заметно уменьшается - от 120 до 80 нм.

Аналогичные результаты были получены для всех золь, синтезированных из различных прекурсоров. Сводная таблица 2 иллюстрирует основные коллоидно-химические характеристики золь бемита.

Таблица 2.

*Основные коллоидно-химические характеристики золь бемита**

Прекурсор (соединения Al)	pH**	C, % Масс.	ζ , мВ	Cк (NO_3^-) ммоль/л	Cк (SO_4^{2-}) ммоль/л	S _{уд} , м ² /г	РФА	R, нм
Изопропоксид	3,5-4,2	4,5-5,5	45	350	20	175	бемит	90
Вторбутоксид	3,5-4,2	5,8-7,5	45	420	27	188	бемит	83
Изоамилат	3,5-4,5	3,0-3,5	40	400	25	180	бемит	75
Нитрат	2,7-3,0	1,2-2,0	30-35	320	16	151	бемит	55

*- пороги коагуляции (Cк) золь определены при pH = 4,2 и при концентрации золь – 2% масс. ** - область агрегативной устойчивости золь.

Анализируя данные таблицы 2, можно подвести некоторые итоги проведенных исследований. Области агрегативной устойчивости всех золь достаточно узкие и

располагаются в кислой области ($\text{pH} = 3,5-4,5$); величины дзета-потенциалов близки между собой и не превышают 45 мВ. Все исследованные системы весьма устойчивы к электролитам - пороги коагуляции (C_k) в присутствии нитрата и сульфата натрия достаточно высоки. Необходимо отметить, что наиболее концентрированные гидрозоль получают из вторбутоксид алюминия. По-видимому, это связано с тем, что в отличие изопророксид, представляющего собой твердое соединение, гидролиз жидкого вторбутоксид протекает более легко и полно. Более того, отгонка выделившегося на последней стадии вторбутилового спирта осуществляется при более низких температурах, чем отгонка изоамилового спирта, что позволяет практически полностью удалить спирт из реакционной смеси.

Наименьшей концентрацией и наименьшей устойчивостью к присутствию электролитов обладает гидрозоль, полученный из соли – нитрата алюминия. Вероятно, это объясняется неизбежным присутствием некоторого количества электролита при данном способе синтеза, что и приводит к снижению агрегативной устойчивости золя. Учитывая вышеизложенное, наиболее перспективным прекурсором для получения гидрозоль бемита можно считать вторбутоксид алюминия.

Смешанные системы на основе AlOOH-ZnO

Несмотря на то, что гидрозоль алюминия являются весьма перспективным материалом различного назначения, еще более уникальными свойствами обладают смешанные системы, содержащие в своем составе бемит и оксид цинка. Получение смешанных систем с использованием золь-гель метода может осуществляться, как минимум, двумя путями.

Первый – совместное осаждение гидроксидов из солей (или алкоксидов) соответствующих металлов с последующей пептизацией осадка; второй – смешение заранее полученных гидрозоль кислородсодержащих соединений каждого металла. Далее последовательно будут рассмотрены эти два варианта. В качестве исходных реагентов для совместного осаждения гидроксидов алюминия и цинка были выбраны неорганические соли – нитраты алюминия и цинка.

Известно, что для получения золь с наименьшим размером частиц необходимо контролировать скорость образования частиц уже на стадии образования осадка. При

получении золь в дистиллированную воду сначала добавляли рассчитанные объемы растворов нитратов цинка (0,1 М) и алюминия (0,5 М), а затем резко при перемешивании на магнитной мешалке вливали 0,1 М раствор аммиака (избыток). Для удаления избытка аммиака осадок промывали с помощью центрифуги при скорости вращения 3500 об/мин в течение 10 минут, операцию повторяли 4-5 раз. После каждой промывки измеряли электропроводность промывной жидкости. В качестве пептизирующего агента использовали электролит – смесь нитратов алюминия и цинка (1:1).

Для выбора наиболее удачного соотношения для синтезированных систем были определены некоторые коллоидно-химические характеристики (таблица 3). Таблица 3.

Некоторые коллоидно-химические характеристики смешанных гидрозоль при различных мольных соотношениях.

Свойство Соотно- шение Al:Zn	Радиус частиц, нм	Концентрация, мас. %	рН	Интервал рН агрегативной ус- тойчивости
1:1	98,1	0,30	5,72	5,01-5,87
3:1	76,0	0,47	5,48	5,25-6,12
5:1	42,1	0,53	5,97	4,1-6,0

Как видно из таблицы, золь с соотношением Al:Zn равным 5:1, может представлять больший практический интерес, так как интервал рН агрегативной устойчивости у него шире, чем у золь с другими соотношениями, а размер частиц меньше. Поэтому далее будет рассмотрен именно этот золь.

Для того чтобы определить температуру начала образования оксидов алюминия и цинка и завершения процесса кристаллизации был проведен термический анализ ксерогеля, полученного сушкой гидрозоля при 20°C (рисунок 9). Интересно отметить, что в отличие от частиц индивидуальных золь бемита и оксида цинка, имеющих несферическую форму (пластинчатая у $AlO(OH)$ и клиновидная у ZnO), частица смешанного золь ближе к сферической (рисунок 10).

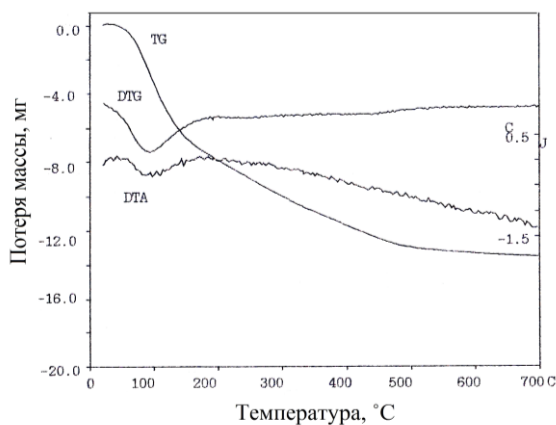


Рисунок 9. Результаты дериватографического исследования ксерогеля кислородсодержащих соединений алюминия и цинка, полученного сушкой при 20 °С.

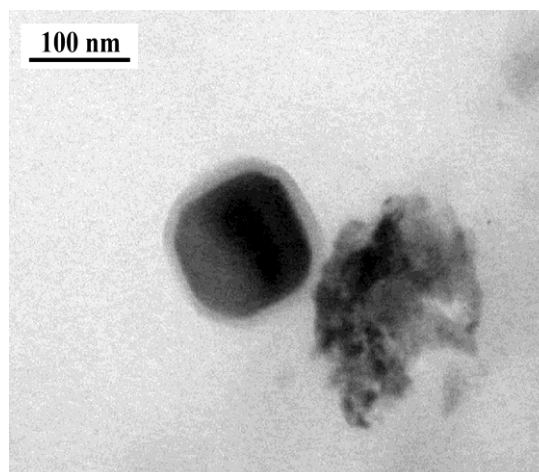


Рисунок 10. Микрофотография частиц дисперсной фазы смешанного золя.

Как видно из полученных данных, изменение массы прекращается при температуре порядка 600 – 700 °С. На кривой ДТА есть только один эндотермический эффект: при температуре около 98,3 °С происходит удаление воды.

Таблица 4.

Свойства гидрозоля, полученного совместным осаждением (соотношение прекурсоров 5:1)

Прекурсор	рН	С, % масс	ζ, мВ	Ск (NO ₃) ⁻ , моль/л	Ск, (SO ₄) ²⁻ , ммоль/л	S _{уд} м ² /г	РФА	R min, нм
Al(NO ₃) ₃ ⁺	4.2-	0.5-	30-				AlOOH/	
+ Zn(NO ₃) ₂	6.0	0.7	40	30	9	210	ZnO	42

Рентгенографически установлено, что частицы смешанного золя состоят из смеси оксида цинка и бемита, т.е. химического взаимодействия не протекает и новое соединение не образуется. Основные характеристики смешанного гидрозоля сведены в таблицу 4.

Другим возможным способом получения смешанных зольей бемит-оксид цинка является вариант смешения заранее полученных индивидуальных зольей бемита и оксида цинка, соответственно.

Таблица 5.

Результаты визуальных наблюдений смешанных золь Zn/Al

Объемные соотношения Al:Zn	Оптическая плотность	Визуальные наблюдения	pH
0:1 (золь ZnO)	0,99	молочно-белый золь	6,8-7,2
1:0 (золь AlOOH)	0,35	опалесцирующий золь	5,5-5,8
4:1	0,28	почти прозрачная система	5,2
3:1	0,24	почти прозрачная система	5,2
2:1	0,24	почти прозрачная гелевая структура	5,5
1:1	0,26	молочно-белая гелевая структура	6,0
1:2	0,39	молочно-белая гелевая структура	6,0
1:3	0,47	молочно-белая гелевая структура	6,1
1:4	0,61	молочно-белая гелевая структура	6,2
1:5	0,80	молочно-белая гелевая структура	6,0
1:6	0,95	белая гелевая структура	6,0
1:7	0,99	белая гелевая структура с небольшим расслоением	6,0
1:8	1,05	белая гелевая структура с небольшим расслоением	6,0
1:9	0,67	белая гелевая структура с расслоением	6,5

На основании исследований, описанных выше, золи были смешаны в соотношении 5:1, т.е. при пятикратном избытке гидрозоля алюминия. Однако дальнейшие исследова-

ния показали, что частицы оксида цинка практически полностью растворяются в золе бемита, Для предотвращения этого был синтезирован золь бемита гидролизом втор-бутоксида алюминия в более мягких условиях, что дало возможность получить устойчивый золь с величиной рН = 5,5. Смешение данного золя с золею оксида цинка привело к положительным результатам - получению устойчивой дисперсии. Такие дисперсии агрегативно устойчивы в широком соотношении индивидуальных зольей вплоть до образования гелевых тиксотропных структур. Такие системы могут быть использованы при получении каких-либо покрытий и пленок.

Для проведения микробиологических испытаний были выбраны следующие системы (таблица 6):

Таблица 6

Результаты микробиологических исследований

№	Система	Размер «чистого» пятна, мм			
		<i>C.albicans</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>B.subtillis</i>	<i>E.coli</i>
1	Гидрозоль Al/Zn, полученный методом совместного осаждения	7	-	10	-
2	Гидрозоль оксида цинка	-	-	10	-
3	Гидрозоль бемита, полученный синтезом из нитрата алюминия	9	5	8	-
4	Гидрозоль бемита, полученный синтезом из втор-бутоксида	12	5	9	-
5	Гидрозоль бемита, полученный синтезом из изопропоксида	12	7	11	-
6	Гидрозоль Al/Zn, полученный смешением системы 2 и 3	10	5	10	-

С точки зрения микробиологических испытаний все смешанные гидрозольи проявляют неплохую антимикробную активность в отношении *B.subtillis* (Г+ бактерия), в меньшей степени по отношению к дрожжевой культуре *C.albicans* и бактерии *P.aeruginosa* (Г- бактерия). В отношении *E.coli* ни одна из систем не проявила антимикробной активности.

Одной из ключевых характеристик строительных материалов является способность к релаксации внутренних напряжений, которые могут возникать вследствие воздействия изнутри и снаружи. Основная причина разрушения строительных материалов – это кор-

розия. В условиях повышенной влажности и увеличивающегося количества переходов через ноль, возникла потребность в изучении свойств строительных материалов, обладающих повышенной прочностью и антимикробным действием. Особенно актуальны эти характеристики при возведении высотных зданий, с подземным многоуровневым паркингом, при устройстве стилобата, например.

Для снижения коррозии активно применяется способ увеличения плотности строительных материалов и, как следствие, увеличение прочности на сжатие. Одним из способов повышения прочности является добавление определенных компонентов в раствор цемента. Гидрозоле кислородсодержащих соединений алюминия и цинка был использован в качестве такой модифицирующей добавки. Результаты испытаний образцов (балочек) без добавки (эталонный образец) и с добавкой гидрозоля представлены в таблицах 7 и 8, соответственно.

Таблица 7. Значение прочности на сжатие эталонных образцов цемента.

№ образца	Возраст в днях	Условия твердения	Масса, г	Прочность, МПа		Средняя $R_{сж}$, МПа
1	2	н/у	564	19,5	16,1	
2	2	н/у	566	18,4	18,6	
3	2	н/у	566	17,4	19,2	

Таблица 8. Значение прочности на сжатие образцов цемента, модифицированных гидрозоле.

№ образца	Возраст в днях	Условия твердения	Масса, г	Прочность, МПа		Средняя $R_{сж}$, МПа
1	2	н/у	578	22,2	21,6	
2	2	н/у	578	22,6	22,8	
3	2	н/у	580	23,9	23,7	

При добавлении гидрозолей в раствор цемента прочность образцов увеличивается на 23 %. Проведенные испытания на противомикробную активность в одной из подземных галерей, расположенной на уровне минус 5 метров. Данная галерея не отапливается, и используется для приема и перемещения инертных материалов. При реконструкции этой галереи и был использован бетон, с применением в качестве добавки модифицирован-

ным гидрозолем. В течение 2 лет с момента эксплуатации, наличие плесени и грибка отмечено не было, что подтверждено актом об испытании (рисунок 11).



МИБ
МОСИНЖБЕТОН
ОСНОВАН В 1974 ГОДУ

Информационное письмо.

В настоящее время проводятся испытания эффективности образцов бемита и смешанных систем бемит-оксид цинка на предприятиях ОАО «Комбинат «Мосинжбетон» в качестве добавки при изготовлении бетонной смеси. Получены результаты, доказывающие увеличение прочностных характеристик, снижение водоцементного отношения. На образцах контрольных образцов кубов, с использованием золя бемита в качестве добавки, не были обнаружены признаки образования грибков и плесени.

Директор по развитию
ОАО «Комбинат «Мосинжбетон»

_____/ Стржалковская Н.В. /



ОАО КОМБИНАТ «МОСИНЖБЕТОН»
127061, РФ, Москва ул. Басильевская д.3 этаж 1

тел: +7 (495) 957-1-957 / факс: +7 (495) 231-20-71
e-mail: info@mosinjbeton.com / www.beton-mib.ru

Рисунок 11. . Информационное письмо о проведении испытаний.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд гидрозолей бемита из органических и неорганических прекурсоров. Установлено, что наиболее агрегативно устойчивые и концентрированные (до 8% масс.) гидрозолы бемита могут быть получены гидролизом втор-бутоксида алюминия.

2. Синтезированы смешанные гидрозолы бемит-оксид цинка. Показано, что при соотношении $Al:Zn = 1:5$ методом совместного осаждения могут быть получены агрегативно устойчивые золи с концентрацией до 1% масс.

3. Определены фазовый состав, размер и форма частиц всех синтезированных золей. Показано, что независимо от способа синтеза частицы всех золей представляют собой частицы бемита; в случае смешанных золей - дисперсная фаза представлена бемитом и оксидом цинка.

4. Определены области агрегативной устойчивости золей и показано, что все исследуемые золи устойчивы в слабокислой среде. Наиболее широкая область агрегативной устойчивости наблюдается у гидрозоля бемита, синтезированного из втор-бутоксида алюминия ($pH = 3,6-4,7$). Электрофоретическими исследованиями установлено, что частицы золей заряжены положительно, а величина ζ -потенциала не превышает 45 мВ. Обнаружено, что в присутствии нитрата и сульфата натрия золи коагулируют по концентрационному и нейтрализационному механизмам, соответственно.

5. На основании синтезированных золей получена базовая композиция, обладающая высокими прочностными и антибактериальными свойствами.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Кузовкова А.А., Киенская К.И., Марченко И.Н. «Синтез и некоторые области применения гидрозолей бемита» // Научные ведомости Белгородского университета. Естественные науки. 2014, №3 (174), Вып. 26, С. 114-118.
2. Белова И.А., Малова А.В., Марченко И.Н., Киенская К.И., Жилина О.В. «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений алюминия и цинка» // Химическая промышленность сегодня, 2014, № 7, с. 25–30.
3. Малова А.В., Белова И.А., Киенская К.И., Марченко И.Н. «Получение и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений Al^{+3} и Zn^{+2} » // II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» Черноголовка: Издательская группа «Граница». – 2013. – С.211.
4. Марченко И.Н., Кузовкова А.А., Киенская К.И. «Синтез, основные коллоидно-химические свойства и применение гидрозолей бемита // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: сб.науч. тр. Иваново.: издательство «Иваново», 2014 – с. 54-55.
5. Марченко И.Н., Киенская К.И. «Синтез смешанных нанодисперсий $AlOOH-ZnO$ » // «Химическая технология функциональных материалов»: Москва, РХТУ, 26-27 ноября 2015, С. 141.