



УДК 691.33

А.В. Синкевич – аспирант

В.Ф. Новиков – доктор химических наук, профессор

Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

А.В. Танеева – кандидат химических наук, доцент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

АННОТАЦИЯ

Разработан метод оценки сорбционных свойств керамического материала на основе пространственных моделей. С этой целью предложено использовать правильный тетраэдр, внутри которого точки, соответствующие исследованным материалам, образуют облако. Для графического представления соответствующих величин тетраэдр разворачивается на плоскость с координатами, соответствующими хроматографическим факторам полярности. Этот метод может найти широкое применение для оценки свойств пористых материалов, в том числе и полимерных.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Керамические материалы, хроматография, пространственный метод, сорбент, сорбционные характеристики.

A.V. Sinkevich – post-graduate student.

V.F. Novikov – doctor of chemical sciences, professor.

Kazan State Energy University (KSEU)

A.V. Taneeva – candidate of chemical sciences, associate professor.

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

SPATIAL MODEL FOR ESTIMATION OF SORPTION PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS

ABSTRACT

We have developed an estimation method of sorption properties of ceramic materials on the basis of spatial models. For this aim, we have offered the usage of correct tetrahedron, inside of which the points corresponding to investigated materials are forming the cloud. For graphic representation of relative sizes the tetrahedron is turned on a plane with coordinates corresponding to chromatographic factors of polarity. This method can be widely applied for an estimation of properties of porous materials, including polymeric ones.

KEYWORDS: Ceramic materials, chromatography, spatial method, sorbent, sorption characteristics.

Как известно, качество керамического кирпича в большинстве случаев зависит от физико-химических свойств глинистых материалов, применяемых для его изготовления. При этом практически все материалы, используемые для изготовления керамического кирпича, находятся в метастабильном состоянии, кристаллическая решетка которых может существенно изменяться под действием различных факторов, таких как температура, давление и др. [1]. Поэтому теплозащитные свойства и долговечность керамического кирпича могут зависеть также от его структуры и величины пор, в которые проникают различные вещества, оказывающие воздействие на его эксплуатационные характеристики.

В последнее время наблюдается интенсивное загрязнение атмосферного воздуха от антропогенных

источников, в результате которого примеси токсичных веществ сорбируются ограждающими конструкциями, изготовленными из керамических и других пористых материалов. При этом сорбционные свойства керамических материалов будут также зависеть от физико-химической природы загрязняющих веществ, мигрирующих в микро- макропоры материалов. Миграция воды и других химических активных веществ в поры керамического материала вызывает появление высолов, которые портят не только внешний вид зданий, но и приводят к разрушению кладки. Для защиты от высолов наиболее широко применяются гидрофобизаторы, химические вещества органической природы. Наиболее эффективными являются кремнийорганические соединения, которые наиболее удачно сочетают оптимальную гидролитическую



стабильность, легкость фиксации молекул на поверхности керамического кирпича, а также длительность сохранения гидрофобного эффекта.

Ранее для оценки сорбционных свойств керамического кирпича нами был использован метод обращенной газовой хроматографии, когда в качестве сорбента используется его определенная фракция, на которую в подходящем растворителе наносится органическая жидкость. В этом случае сорбционные свойства исследуемых материалов определяем по анализу стандартных органических жидкостей, являющихся донорами или акцепторами электронов и проявляющих динорм-дипольное и дисперсионное взаимодействие в системе сорбент-сорбат [2-5].

Очевидно, что для комплексной оценки сорбционных свойств керамических материалов можно использовать пространственные модели, которые позволяют определять зависимость одной характеристики от сочетанного взаимодействия других. В настоящей работе для оценки сорбционной способности керамического материала использовали правильный тетраэдр [6], который ранее был использован нами с целью стандартизации и классификации неподвижных фаз для газовой хроматографии [7].

Известен способ графического изображения состава трехкомпонентной системы на плоскости по методу Гиббса и Розебума [8], который Браун применил в газовой хроматографии, он предусматривает использование треугольной системы координат [9]. Однако эта оценка свойств сорбентов имеет ограниченный характер, так как используется совокупность только трех характеристик удерживания сорбатов, графическое изображение которых происходит на одной плоскости.

Представляет определенный интерес разработка методов наглядной графической интерпретации физико-химических характеристик сорбентов, в частности, используя трехмерное пространство. Для этого применяли совокупность четырех факторов полярности и не сами их значения, а так называемые «доли», величины, пропорциональные значениям [10-11].

$$F_x = x/(x + y + z + u), F_y = y/(x + y + z + u), \quad (1)$$

$$F_z = z/(x + y + z + u), F_u = u/(x + y + z + u), \quad (1)$$

Видно, что

$$F_x + F_y + F_z + F_u = 1 \quad (3)$$

В тетраэдре можно отобразить «доли» удерживания стандартных сорбатов в пространстве, при этом точка в тетраэдре может быть найдена двумя способами. Один из них: координаты точки откладываются на высотах тетраэдра, сумма которых равна единице. Для второго способа используют различные сочетания трех факторов полярности, исходя из четырех, а каждая грань тетраэдра при этом должна представлять собой график (по аналогии с известным графиком Брауна), на гранях которого откладываются «доли». По проекциям точек каждой грани определяли их положение внутри тетраэдра. Рассмотрим более подробно эти случаи.

Сумму F_x, F_y, F_z, F_u , равную единице, можно рассматривать как расстояние некоторой точки Р правильного тетраэдра до его граней (рис. 1).

Обозначим плоскости граней $(ABC) = \bar{u}$, $(BCD) = \bar{x}$, $(ACD) = \bar{y}$, $(ABD) = \bar{z}$. Через P_x, P_y, P_z, P_u обозначим

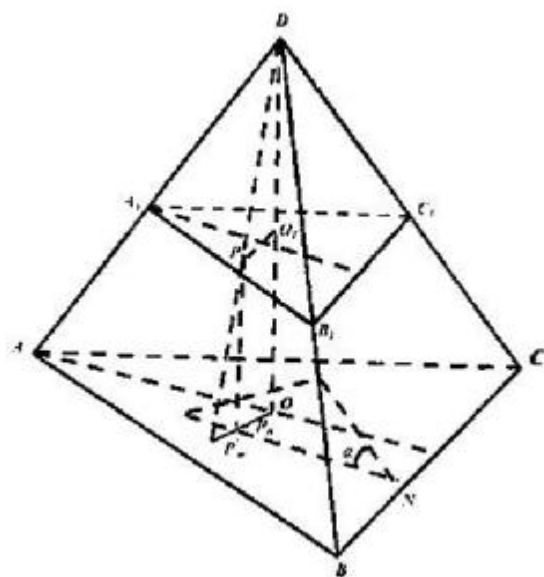


Рис. 1. Тетраэдр для оценки сорбционных свойств керамических материалов на основе трехмерного пространства

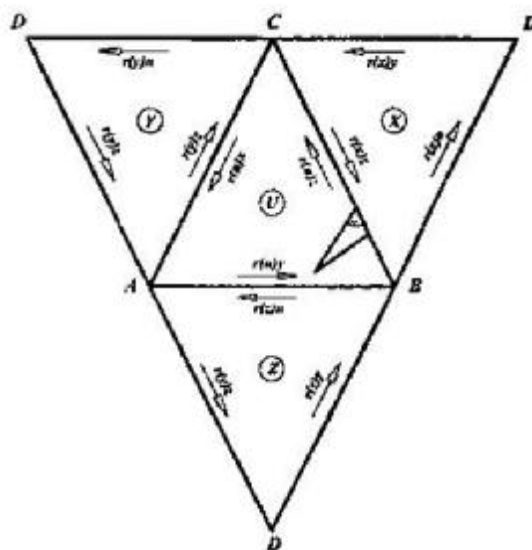


Рис. 2. Развертка на плоскость тетраэдра для графического представления сорбционных свойств керамических материалов



ортогональные проекции точки Р соответственно на грани x, y, z, u , а через P_x', P_y', P_z', P_u' – центральные (с центром в соответствующей вершине тетраэдра) проекции точки Р на грани (например, P_u' на рис. 1).

Сумму F_x, F_y, F_z, F_u , равную единице, можно рассматривать как расстояние некоторой точки Р правильного тетраэдра до его граней (рис. 1).

Обозначим плоскости граней $(ABC) = \bar{u}$, $(BCD) = \bar{x}$, $(ACD) = \bar{y}$, $(ABD) = \bar{z}$. Через P_x, P_y, P_z, P_u обозначим ортогональные проекции точки Р соответственно на грани $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{u}$, а через P_x', P_y', P_z', P_u' – центральные (с центром в соответствующей вершине тетраэдра) проекции точки Р на грани (например, P_u' на рис. 1).

Проведем через точку Р сечение $A_1B_1C_1$, параллельное плоскости $\bar{u}$. Это сечение пересечет высоту DO в точке O_1 . Треугольник ABC получаем из треугольника с центром D при помощи гометии и коэффициента

$$l_u = |DO|/|DO_1| = 1/(1 - F_u) \quad (4)$$

Тогда расстояния точки Р до граней тетраэдра будут: $l_u F_x; l_u F_y; l_u F_z$, а до сторон AB, BC, CA треугольника ABC – пропорциональны расстояниям этой точки до соответствующих граней. Пусть $P_u' M \perp (BCD), P_u' N \perp BC$, тогда сторона BC , будучи перпендикулярной прямой $P_u' N$ и $P_u' M$, будет перпендикулярной плоскости $P_u' MN$. Это означает, что угол $P_u' NM$ является линейным углом α тетраэдра. Таким образом,

$$|P_u' N| = |P_u' M| / \sin \alpha = l_u F_x / \sin \alpha \quad (5)$$

Ввиду постоянства угла и равенство (3) имеет место для всех точек P_u' внутри треугольника ABC . В свою очередь, расстояние точки P_u' до сторон треугольника ABC можно заменить пропорциональными величинами, а именно длинами $r(u)x, r(u)y, r(u)z$ отрезков от данной точки $P_u' M$ треугольника до его стороны, считая по прямой, параллельной другой стороне (рис. 2)

$$r(u)x = |P_u' F| / \sin 60^\circ \quad (6)$$

Если длину ребра принять за единицу, то каждое ребро тетраэдра делим на n частей, т.е. строим шкалу с ценой деления $1/n$. Устанавливаем направление отсчета на каждом ребре. На гранях тетраэдра с помощью шкал

по числам F_x, F_y, F_z, F_u строим точки P_x', P_y', P_z', P_u' , являющиеся центральными проекциями точки Р на соответствующие грани. Зная эти проекции, то есть следы проектируемых прямых (спиц) DP, AP, BP, CP на гранях, мы проводим прямые (втыкаем спицы $P_u' D, P_x' A, P_y' B, P_z' C$, которые дадут точку Р. Пересечение шкал можно показать на примере грани $\bar{u}$.

Рассмотрим два крайних случая, когда точка P_u' совпадает с точкой C , а потом с точкой A . В первом случае значение $r(u)x$ («расстояние» от x) равно 0, а во втором – равно 1. Следовательно, направление шкалы идет от C к A . Далее если точка P_u' находится в точке A , то $r(u)y=0$, если же точка P_u' находится в B , то $r(u)y=1$, то есть шкала имеет направление от A к B . Наконец, если P_u' находится в точке B , то $r(u)z=0$, если же в точке C , то $r(u)z=1$ и направление шкалы идет B к C . Точно также устанавливается направление шкал на каждой грани. В развертке тетраэдра получается следующая картина (рис. 3). При этом направление на шкалах можно поменять на противоположное, тогда обход каждой грани будет получаться не против часовой стрелки (как это имеет место на рис. 3), а по часовой.

Для оценки сорбционных свойств строительных материалов использовали огнеупорный керамический кирпич, который размалывали в шаровой мельнице, отсеивали фракцию размером 0,25-0,30 мм, которую затем промывали соляной кислотой с целью дезактивации активных центров. На подготовленный таким образом твердый материал из растворителя наносили органические вещества, которые являются стандартами для оценки характера межмолекулярного взаимодействия в системе сорбат – сорбент. Таким образом, мы определим свойство керамического кирпича так называемым методом обращенной газовой хроматографии. В качестве органических жидкостей, которые были использованы для оценки сорбционных свойств керамического кирпича, были использованы вещества различной физико-химической природы, например, слабо-полярные, такие как силиконы и сильнополярные. В качестве стандартных сорбатов использовали органические вещества: бензол (x), этанол (y), метилэтилкетон (z), нитрометан (u), пиридин (S).

В качестве примера рассмотрим оценку сорбционных свойств керамического кирпича, хроматографические факторы полярности которых, определенные на основе анализа стандартных сорбатов, приведены в таблице.



Таблица

**Хроматографические факторы полярности стандартных сорбатов
для керамического кирпича, пропитанного различными органическими жидкостями**

№ п/п	Керамический кирпич, пропитанный органической жидкостью	Хроматографические факторы полярности (100 С)				
		X	Y	Z	U	S
1	Силикон SE-30	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
2	Силикон OV-210	1,41	2,13	3,55	4,73	3,04
3	Силикон OV-225	2,17	3,20	3,33	5,16	3,69
4	Силикон ХЕ-60	2,08	3,85	3,62	5,33	3,45
5	Карбовакс-4000	3,22	5,46	3,86	7,15	5,17
6	b, b' – оксидипропионитрил	5,88	8,48	8,14	12,58	9,19
7	1,2,3-трис (b – цианэтокси) пропан	6,00	8,71	7,94	11,53	9,40
8	Арсенированный полиэтиленгликоль-1500	3,34	10,51	3,77	7,43	6,77
9	Полиоксизтилен бис (арсенат)	3,14	10,05	3,90	7,06	4,77
10	Полиоксизтилен бис (арсенат): метил- b – цианэтилсилоксановый каучук (50:50%)	0,23	12,30	6,16	6,73	7,20
11	Полиоксизтилен бис (арсенат): метил- b – цианэтилсилоксановый каучук (10:90%)	0,92	12,10	5,85	6,20	7,60
12	Полиоксизтилен бис (арсенат): метил- b – цианэтилсилоксановый каучук (90:10%)	1,10	11,86	5,31	6,12	7,18

Из таблицы видно, что хроматографические факторы полярности изученных соединений в сильной степени зависят от химической структуры молекулы органического вещества и процента пропитки твердого носителя. Наиболее широко применяемый ассортимент сорбентов, полученных на основе кремнийорганических соединений (№ 1-4), полиэтиленгликолей (№ 5) и нитросоединений (№ 6-7), характеризуется самыми разнообразными значениями хроматографических факторов полярности. При этом силиконовые сорбенты характеризуются относительно небольшими значениями факторов полярности, не превышающими 6 единиц для нитрометана (фактор $\bar{u}$). Наиболее высокое значение хроматографических факторов полярности в данном ряду сорбентов характерно для b, b' - оксидипропионитрила и 1, 2, 3-трис (b - цианэтокси) пропана. При этом для них характерны высокие значения хроматографических факторов полярности практически по всем стандартным сорбатам. Наиболее высокие абсолютные

значения характерны для нитрометана (фактор u), когда их величина достигает 11 и 12 единиц и выше. Это говорит о протоноакцепторной природе этих сорбентов. Для исследованных нами арсенированных сорбентов (№ 8-12) и их бинарных композиций хроматографические факторы полярности имеют иные значения. Так, для этого ряда сорбентов характерными являются относительно низкие значения хроматографического фактора полярности (x), т.е. энергия взаимодействия ароматических углеводородов с этим рядом сорбентов небольшая. Наиболее высокие значения характерны для хроматографического фактора полярности (y), который, как известно характеризует способность сорбентов к образованию межмолекулярной водородной связи с протонодонорными веществами.

На рис. 3 приведена развертка на плоскость (x), (z), (u), (y) правильного тетраэдра, которая позволяет оценить вклад различных по структуре органических веществ в общую величину хроматографического удерживания. На гранях тетраэдра представлены точки, являющиеся проекциями исследуемых сорбентов.

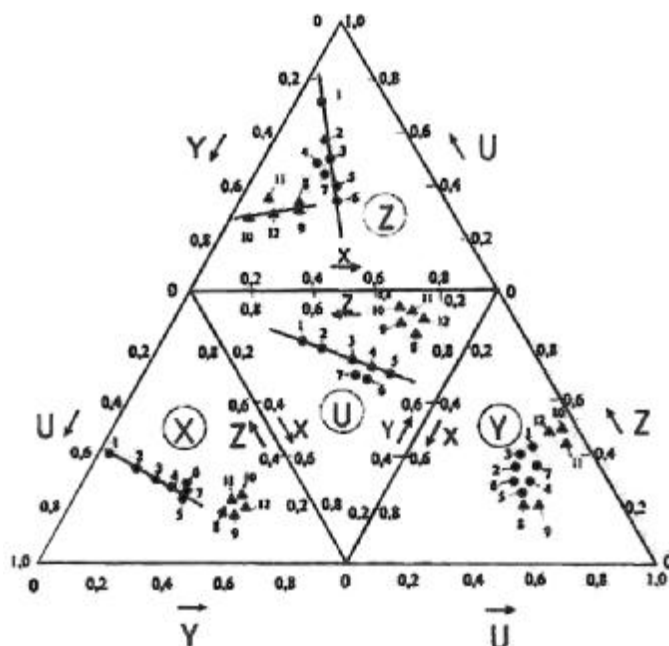


Рис. 3. Оценка сорбционных свойств керамических материалов на основе развертки на плоскость правильного тетраэдра. Номера точек соответствуют данным таблицы

Из рис. 3 видно, что на развертке, на плоскости тетраэдра точки группируются довольно кучно. При этом они находятся в двух явно видимых областях. В одной области сгруппированы точки, соответствующие полиоксиэтиленбис (арсенатам), а в другой – все остальные. При этом экспериментами точки группируются около соответствующей прямой, что свидетельствует о четкой зависимости сорбционной способности керамического кирпича от структуры заместителей у центрального атома органического вещества и степени его пропитки.

Таким образом, для оценки сорбционных свойств керамических материалов предложено использовать пространственную модель, базирующуюся на трехмерном пространстве. С этой целью применяется метод обращенной газовой хроматографии, когда исследуемый керамический материал используется в качестве сорбента, а его свойства определяются по анализу стандартных сорбатов.

Литература

1. Какошко Е.С. Повышение качества керамического кирпича путем микробиологической обработки сырьевых материалов // Строительные материалы, 2007, № 2. – С. 76-77.
2. Аликина И.Н., Новиков В.Ф. Сравнительная оценка вклада межмолекулярных взаимодействий в величины удержания сорбатов для 10-ти алкилфенолсорбинов // Известия вузов. Химия и химическая технология, 1987, т. 30, вып. 3. – С. 46-49.
3. Вигдергауз М.С. Роль неподвижной фазы в газовой жидкостной хроматографии и методы подбора сорбентов. // Успехи химии, 1967, т. 36, № 10. – С. 1810-1841.
4. Каратаев О.Р., Федоренко А.В., Новиков В.Ф. Способ получения сорбента для газовой хроматографии. Патент Российской Федерации № 2216017, зарегистрирован 10 ноября 2003 г.
5. Новиков В.Ф. Органические производные фосфора и мышьяка в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии. // Журнал физической химии, 1999, т. 67, № 4. – С. 848-853.
6. Рязанова Л.В., Сандлер А.И., Новиков В.Ф., Вигдергауз М.С. Оценка характеристик неполных фаз в газовой хроматографии на основе пространственных представлений // Журнал физической химии, 1985, № 9. – С. 2261-2265.
7. Новиков В.Ф., Вигдергауз М.С., Нуртдинов С.Х., Исмагилова Н.М. Исследования фосфорорганических неподвижных фаз на основе факторов полярности // Журнал аналитической химии, 1979, т. 34, № 12. – С. 2393.
8. Физическая химия. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1972. – 417 с.
9. Brown J.J. Chromatogr. 1963, v. 10, p. 284.
10. Новиков В.Ф., Бобров Б.Н., Ардамов А.В., Харрасова Ф.М. Взаимодействие между аммониевыми солями арилтрихлорметилловых фосфиновых кислот и органическими растворителями // Журнал общей химии, 1986, т. 56, вып. 9. – С. 2009-2012.
11. Каратаев О.Р., Танеева А.В., Карташова А.А., Новиков В.Ф. Основы газохроматографического анализа. Научное издание. – Казань: КГЭУ, 2007. – 243 с.