

УДК 546.284 + 547.245

П.Б. Разговоров

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ ВВЕДЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Показана актуальность исследований свойств водорастворимых силикатных систем, модифицированных введением органических соединений. Представлен анализ работ отечественных и зарубежных ученых, в которых изучаются вопросы создания новых композиционных материалов на основе растворов силикатов для химической промышленности и строительной индустрии.



Разговоров Павел Борисович -

д.т.н., профессор кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии ИГХТУ.
Область научных интересов: создание органо-неорганических материалов на основе технических и природных силикатов, химия растительного сырья, энерго- и ресурсосберегающие технологии.
Тел.: +7(4932) 30-77-48 доб. 3-62,
e-mail: razgovorov@isuct.ru

Ключевые слова: растворимые силикаты, жидкие стекла, органические соединения

ВВЕДЕНИЕ

Большинство органических соединений в той или иной степени обладают химической активностью в водных растворах силикатов щелочных металлов. Установлено [1], что такие водорастворимые полимеры, как полиспирты, полиэферы (полиэтиленоксиды, метилцеллюлоза и др.), соли полиамина, поливинилпирролидон и белки, при взаимодействии с поликремниевыми кислотами и коллоидным кремнеземом совместно коагулируют. В то же время известно немало органических веществ [2], не вызывающих коагуляции растворов силикатов (глюкоза, декстрин, глицерин, битум). Не акцентируя внимания на проблеме выявления механизмов реакций различных классов органических веществ в таких растворах (отдельные процессы идут мгновенно, а в ряде случаев совместное их протекание во взаимно противоположных направлениях сильно затрудняет задачу исследователя), автор настоящей работы поставил, однако, перед собой задачу обозначить

наиболее перспективные классы соединений, оказывающих влияние на водоустойчивость (гидрофобность), жизнеспособность и ряд других свойств силикатных систем, которые требуют улучшения.

В частности, имеется довольно много данных о введении в растворы силикатов кремнийорганических соединений [3–12]. В [4] композиция (Км), с целью повышения водостойкости и эластичности, дополнительно содержит метилсиликонат натрия в количестве 14–25 % от массы жидкой фазы. Кузнецов А.Т. [7] рекомендует добавлять в растворы смесь этилсиликоната натрия и сульфатноспиртовой барды; такие составы являются водостойкими и наиболее пригодны для защиты подложек, подвергающихся воздействию кислых сред. В этой связи интересными представляются работы [3, 5], согласно которым Семченко [3] и Корнеев [5] с группой исследователей, за счет введения в Км на основе жидких стекол (ЖС) гидролизованного этилсиликоната (в массовом

* Обзорная статья

соотношении 1:1) или, соответственно, смеси небольшого количества гексагидроксидисилоксана (3–5 мас. %) с карбамидной смолой, получали особо прочные Км. Авторы этих работ предлагают использовать полученные модифицированные продукты, главным образом, как связующие для получения покрытий, эксплуатирующихся в условиях агрессивных сред и действия повышенных нагрузок. Повышенным сцеплением с подложкой обладает смесь на основе коллоидного кремнезема SiO_2 и силиката щелочного металла с добавками полиорганосилоксана, в котором ≥ 2 ОН-групп связано с Si-атомом, а также аминсилана, которую, вследствие высоких антикоррозионных свойств, Хидэтоши К. и Таро К. [8] предлагают использовать для защиты металлов. Механизм взаимодействия всех указанных соединений, вероятно, сводится к повышению концентрации силикат-анионов в этих растворах.

Хорошо известно, что недостатками Км на основе ЖС, наряду с неудовлетворительной водостойкостью (особенно для силикатов натрия), являются малая жизнеспособность и нестабильность при хранении. Однако применение кремнийорганических соединений в качестве модификатора способствует частичному решению проблемы. Так, японские исследователи [9], добавляя к вышеописанному в [8] связующему эмульгатор, соли органических кислот (дibuтилдилаурат, дibuтилдиацетонатолово) и эластомер – силан с эпоксидными группами (γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, γ -глицидоксипропилтриэтоксисилан), после введения в состав наполнителя, получали Км с отличной адгезией к различным минеральным подложкам (штукатурке, бетону, шиферу), прочностью на разрыв и эластичностью Пк, а главное, – жизнеспособную > 4 недель. Согласно [10], водная Км, стабильная при продолжительном хранении, может быть получена как дисперсия 25–45 мас. % коллоидного SiO_2 с размером частиц 12 нм в продукте частичной конденсации силанола, но сведений о повышенных адгезионных свойствах и водостойкости авторы, к сожалению, не приводят. Для повышения стабильности при хранении силикатных композиций, а также их водостойкости и прочности, все же лучше использовать малотоксичные гидрофобизаторы типа алкилсиликонатов натрия [4, 7, 11, 12], которые хорошо сочетаются с различными минеральными подложками – силикатными, известковыми, карбонатными (меловыми).

Икуро М. и Хириси К. [13], а также отдельные отечественные [14] и украинские ученые [15] высказываются в пользу совместного модифицирования растворов силикатов кремнийорганическими соединениями и спиртами. При этом свойства Км изменяются как комплексно [13], так и селективно [14] (устойчивость в агрессивных средах); в последнем случае количество введенного в растворы спирта может быть значительным – до 45 % от их массы. Поскольку Григорьев П.Н. и Матвеев М.А. в своей монографии [50] указали, что взаимодействие со спиртами приводит к образованию мало растворимых в воде соединений, обогащенных SiO_2 , в этих случаях следует ожидать получения модифицированных продуктов с большим модулем и, соответственно, иными показателями по водоустойчивости [16]. Что же касается возможности получения стабильных при хранении силикатных растворов, необходимо предварительно решить задачу блокирования либо связывания ОН-групп молекул спирта, вызывающего коагуляционные явления при смешивании фаз.

ническими соединениями и спиртами. При этом свойства Км изменяются как комплексно [13], так и селективно [14] (устойчивость в агрессивных средах); в последнем случае количество введенного в растворы спирта может быть значительным – до 45 % от их массы. Поскольку Григорьев П.Н. и Матвеев М.А. в своей монографии [50] указали, что взаимодействие со спиртами приводит к образованию мало растворимых в воде соединений, обогащенных SiO_2 , в этих случаях следует ожидать получения модифицированных продуктов с большим модулем и, соответственно, иными показателями по водоустойчивости [16]. Что же касается возможности получения стабильных при хранении силикатных растворов, необходимо предварительно решить задачу блокирования либо связывания ОН-групп молекул спирта, вызывающего коагуляционные явления при смешивании фаз.

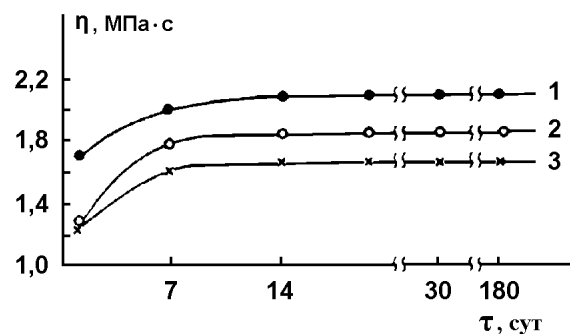


Рис. 1. Зависимость структурной вязкости (η) от времени хранения (τ) растворов технических силикатов при 20°C [17]. Раствор: 1 – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$; 2 – $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$; 3 – $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$
Fig. 1. Dependence of structural viscosity (η) on a storage time (τ) of solutions of technical silicates at 20°C [17]. Solution: 1 – mixture of sodium and potassium silicate; 2 – sodium silicate; 3 – potassium silicate

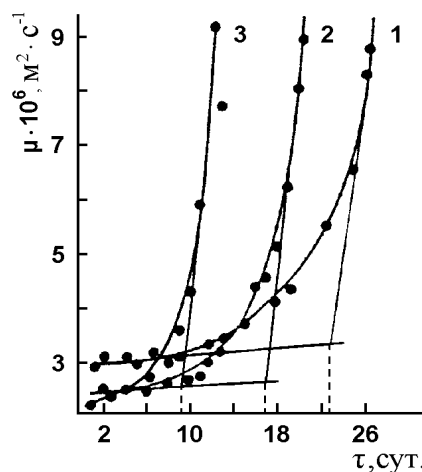


Рис. 2. Изменение вязкости (μ) растворов технических силикатов на основе ТЭОС во времени гелеобразования (τ). Силикат: 1 – Li^+ ; 2 – Na^+ ; 3 – K^+ [15]

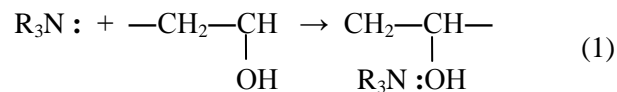
Fig. 2. Viscosity change (μ) of solutions of technical silicates on the base of TEOS on jellification time (τ). Silicate of: 1 – Li^+ ; 2 – Na^+ ; 3 – K^+ [15]

Исследованиями реологии гелеобразования исходных растворов силикатов [17] установлено, что их вязкость изменяется только в течение первых 7 сут, затем она остается практически постоянной до 4–6 мес. Приведенный на рис. 1 характер зависимости структурной вязкости от времени хранения растворов согласуется с основными положениями теории процессов анионной полимеризации, описанной в [18]. Иная картина наблюдается для вязкости силикатных систем на основе гидролизованного тетраэтоксисилана (ТЭОС), полученных при молярном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 2,8$ и выдержанных с целью определения точки гелеобразования (ТГО, рис. 2). Как видно из рис. 2 [15], ТГО можно найти пересечением продолжения прямолинейных участков зависимости $\mu = f(\tau)$. Этот прием, на наш взгляд, является достаточно простым и эффективным при прогнозировании качества пленкообразующих свойств растворов силикатов. Все кривые на рис. 2 (1–3) имеют параболический характер; при этом калиевый силикат набирает вязкость значительно быстрее, чем натриевый. На кривых можно выделить три характерных этапа, в период которых вязкость растворов изменяется с различной скоростью.

Так, для раствора 1 (Li^+) зависимость $\mu = f(\tau)$ представлена прямой; вязкость на первом этапе (1–8 сут) изменяется незначительно и находится в пределах $(2,93\text{--}3,13) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. На втором этапе ($\tau = 8\text{--}20$ сут) на кривой вязкости, ощутимо возрастающей – $(3,13\text{--}4,45) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, наблюдается изгиб, а на третьем этапе ($\tau = 20\text{--}25$ сут) вязкость возрастает стремительно – от $4,45 \cdot 10^{-6}$ до $6,53 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, образуя агрегаты активно захватывают воду, и концентрация микрогеля увеличивается лавинообразно. Аналогичные участки выделяются также для натриевых (кривая 2) и калиевых систем (кривая 3), а характер изменения вязкости растворов позволяет установить основные этапы их структурного преобразования и протекающие при этом процессы [1, 15].

Поведение растворимых силикатов в присутствии спиртов и эфиров представляет большой интерес, так как выявлены приемы, препятствующие коагуляционным процессам путем эффективного связывания гидроксильных спиртовых групп, в ходе которых образуются малоприспособные для основы композиционных материалов нерастворимые продукты. Так, применительно к системе «поливиниловый спирт (ПВС) – силикат» было найдено [19], что в качестве модифицирующего реагента могут использоваться амины общей формулы $\text{R}_m\text{H}_n\text{N}$, где R – замещенные и незамещенные алкилы C_{1-3} , $m = 1\text{--}3$, а $n = 3 - m$. Все они являются водорастворимыми и хорошо смешива-

ются с ПВС, не осаждая его. Атом азота амина имеет свободную электронную пару, благодаря чему в системе образуется донорно-акцепторная связь с атомом водорода гидроксильной группы ПВС:



Подтверждением образования указанного комплекса являются снижение вязкости раствора как следствие уменьшения числа межмолекулярных связей ПВС, а также данные ИК-спектроскопии (рис. 3). В спектре системы «ПВС – амин» (кривая 2) в сравнении со спектром исходного ПВС (кривая 1) появилась полоса поглощения в области $2200\text{--}2280 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к валентным колебаниям $=\text{N}^+\text{H}_2$ и $\equiv\text{N}^+\text{H}$ [20], т.е. координационно-связанных аминов. Введение в такую систему растворимых силикатов (при определенных соотношениях ПВС : амин) не сопровождается коагуляционными процессами; она длительное время сохраняется в виде раствора и может быть использована в качестве основы связующего, клея и т.д. При дегидратации в условиях повышенных температур образуется силикатполимерный каркас из связей Si—O—C и Si—C , способствующих увеличению термостойкости и прочностных характеристик композитов [19].

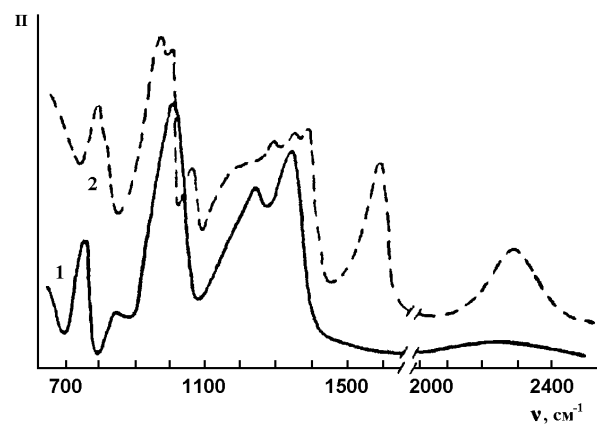


Рис. 3. ИК спектры для образца поливинилового спирта (1) и смеси «ПВС – амин» (2). p – поглощение [19]

Fig. 3. IR spectra for the sample of polyvinyl alcohol (1) and mixtures of «Polyvinyl alcohol – amine» (2). p is absorption [19]

Немалые технические выгоды, по мнению Лисовского В.В. [19], также сулит совмещение технических силикатов со спиртовыми растворами фенолформальдегидной смолы (ФФС) и карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Ранее, в работах Левшина А.М. [21] и Диброва Г.Д. с сотрудниками [6], уже отмечался эффект повышения адгезии к минеральным подложкам и водоустойчивости композиций, включающих спиртовые добавки в количестве 5 % от массы раствора. По-