УДК 661.683

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-1-118–123

Б.Д. Тотурбиев, А.Б. Тотурбиев, М.Ш. Абдуллаев

Синтез полисиликатов некоторых щелочных металлов

ФГБУН Институт геологии ДФИЦ РАН; Россия, Республика Дагестан, 367030, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 75; must1952@mail.ru

В статье приведены результаты по синтезу высокомолекулярных полисиликатов натрия, калия и лития с целью использования их в качестве связующих для жаростойких материалов. Исходными компонентами при получении указанных материалов являются золи кремниевой кислоты и соли щелочных металлов. Показано, что синтез полисиликатов с необходимыми для производства особенностями является сложным процессом, многие характеристики которого не изучены. Выявлено, что основным недостатком, который приводит к ограничению широкого применения полисиликатов в производстве композиционных материалов, является их слабая способность к агрегации. Установлено, что синтез полисиликатов натрия непосредственно в самой композиции исключает необходимость придания им агрегативной устойчивости. Показано, что такого типа подходы к синтезу высокомолекулярных полисиликатов щелочных металлов дают возможность управлять микро-, и наноструктурными свойствами композиционных материалов.

Ключевые слова: *композиционные материалы, полисиликаты щелочных металлов, агрегативная устойчивость, наноструктурированные композиционные материалы.*

Введение

Синтез полисиликатов щелочных металлов и их практическое применение для изготовления композиционных материалов – относительно новые направления в этой области науки. Полисиликаты щелочных металлов, входящих в состав композиционных материалов, улучшают их водостойкость и термические свойства.

Разновидностями силикатных систем, коллоидного кремнезема являются полисиликаты щелочных металлов, представляющие водные растворы кремниевых кислот. По современной классификации силикатсодержащие материалы характеризуются мольным отношением двуокиси кремния и окиси щелочного металла (силикатный модуль M). Исходя из величин модуля они образуют следующий ряд состояний [2]: высокощелочные системы ($M < 2$); жидкие стекла ($M = 2 \div 4$); полисиликаты ($M = 4 \div 25$); золи ($M > 25$).

Полисиликаты отличаются от жидких стекол их полимерной формой, представлены в виде кремнеземных частиц размером от 4 до 5 нм, и эта форма составляет более 60 % от общего содержания кремнезема. Это явление обеспечивает высокую прочность образующихся структур. При этом, исходя из того, что эффективность при использовании полисиликатов в 4 раза выше, чем при применении жидких стекол, появляется возможность использовать в производстве технологические растворы с более низкой их концентрацией, что непосредственно связано с экономическими показателями производства.

В литературе представлены определенные результаты теоретических и экспериментальных исследований по получению высокомолекулярных полисиликатов натрия, калия, лития и их использования в качестве связующих для жаростойких материалов [1–6].

Отмечено, что вначале все работы по получению концентрированных растворов натриевых силикатов с соотношениями в интервале от 25:1 до 4:1 приводят к гелеобразованию смесей. Наряду с этим установлено, что такого типа растворы, изготовленные из щелочей калия, лития или тетраметиламмония более стабильны по отношению к процессам сгущения и гелеобразования. Применение же гуанидина и этилендиаминового комплекса меди хорошо стабилизирует получаемые концентрированные растворы силикатов. Отмечается, что полисиликаты можно получать только из золей путем добавления в них гидроксидов щелочных металлов, при отсутствии же щелочей в растворах жидкого стекла происходит процесс осаждения [2]. Используя растворы кремниевой кислоты с низкой молекулярной массой, можно получить полисиликаты натрия в интервале отношений силикатного модуля от 4:1 до 40:1 [5].

Растворы полисиликата натрия с модулем 4–6 можно синтезировать при смешивании раствора жидкого стекла и концентрированного золя кремниевой кислоты с размерами частиц 5–25 нм, при этом концентрация кремнезема в растворе может достигать до 20 % SiO_2 [2].

При длительном хранении или нагревании в таких растворах выпадает кристаллический осадок. Растворы полисиликатов натрия с более высокими модулями можно получить при использовании вместо золей растворов кремниевой кислоты с низкой молекулярной массой, причем стабильность растворов полисиликатов увеличивается, если в 30%-й раствор щелочного золя добавлять концентрированный раствор силиката калия (модуль 3.2). Преимуществом этих систем по сравнению с полисиликатами натрия является высокая стабильность к кристаллизации при нагревании.

Аналогичными методами получены различные полисиликаты, обладающие сходными ионообменными свойствами, которые отличались от ранее упоминавшихся кристаллических полисиликатов натрия [3].

Также представлены результаты по получению растворов полисиликатов калия медленным приливанием концентрированного раствора КОН к 24%-му раствору кремнезоля, с размером частиц около 14 нм при перемешивании [2].

При достаточно высокой концентрации низкополимерных форм кремнезема усиливается их гидролиз, это высвобождает гидроксильные ионы, которые снова вступают в реакцию растворения исходного золя. Этот процесс в итоге приводит к образованию гидратированного кремнезема с более высокой степенью гидратации, поэтому удельная поверхность кремнезема растет.

В области высоких значений pH полисиликаты натрия менее устойчивы по отношению к кристаллизации или гелеобразованию, чем калиевые, но по практической значимости особое место занимают литиевые полисиликатные растворы, которые обладают хорошими свойствами.

При добавлении раствора гидроксида лития к золю кремнезема образуются концентрированные и очень устойчивые растворы с силикатным модулем от 4:1 до 25:1 [3].

Водные растворы силикатов четвертичного аммония (СЧА) обладают гораздо большей стабильностью в широком диапазоне значений силикатного модуля, чем полисиликаты лития [4].

Силикаты четвертичного аммония соответствуют формуле $n\text{SiO}_2 \cdot (\text{NR}_4)_2\text{O}$, где R может быть радикалом алифатического и ароматического ряда или любой природы, что

обуславливает многообразие этих систем, которые могут храниться месяцами и даже годами без изменения их вязкости.

Промышленным способом получения полисиликатных растворов с этими катионами является растворение активного кремнезема в водных растворах гидроксида лития или оснований четвертичного аммония NR_4OH :

При получении полисиликата натрия с силикатным модулем от 4,2 до 6,0 путем взаимодействия 30%-х растворов силиката натрия и гидрозоля диоксида кремния – при нагревании от 40 до 100 °С – образуется гель, который при последующем перемешивании с нагреванием в течение 2,5 ч переходит в раствор полисиликата натрия [6]. Недостатком этого способа является нестабильность полученных полисиликатов и снижение силикатного модуля.

Кристаллогидраты полисиликата натрия, соответствующие формуле $\text{Na}_2\text{O}(4-6)\text{SiO}_2(8-10)\text{H}_2\text{O}$, можно использовать в качестве гелеобразующего компонента при изготовлении теплоизоляционного материала, что позволяет снизить плотность (125–300 мг/см³), повысить водостойкость и прочность (3.9 МПа) теплоизоляционного материала.

При описании процессов коагуляции и гелеобразования в полисиликатных системах в литературе не приводятся данные о комплексных исследованиях процессов перехода золя в полисиликаты с учетом кинетики растворения кремнезема и природы агрегативной устойчивости этих систем.

Коллоидно-химические закономерности получения полисиликатов натрия исследованы мало. Это связано с тем, что они менее устойчивы по отношению к кристаллизации или гелеобразованию, чем калиевые и литиевые, особенно при высоких значениях pH растворов.

Экспериментальная часть

Агрегационная неустойчивость натриевых полисиликатов ограничивает их применение в производстве композиционных материалов. В этой связи проводились научные исследования, связанные с разработкой нанодисперсных полисиликатных натриевых композиций различного назначения в лаборатории «Комплексных исследований горных пород и композиционных материалов» Института геологии ДФИЦ РАН [7–11]. Согласно выдвинутой нами научной гипотезе предусматривается получение полисиликатов натрия на уровне наночастиц непосредственно в самой композиции, что придает ему необходимую агрегативную устойчивость. Это открывает возможность получения полисиликатов натрия любой модульности и, следовательно, снижения концентрации гидроксида натрия в массе вяжущего материала, что приводит к повышению водостойкости, морозостойкости обычных бетонов и огнеупорности, термостойкости материалов на этой основе.

Такой подход к синтезу полисиликатов щелочных металлов дает уникальную возможность управлять наноструктурными свойствами композиционных материалов. В результате образуется жидкая фаза с высокой вязкостью, пересыщенная наночастицами полисиликатов в зоне контакта зерен композиционных материалов, что сближает дисперсную фазу до расстояния, при котором возможны сильные взаимодействия и образования контактов различной природы на агрегативном уровне. Такие условия формирования связки всегда способствуют повышению адгезионных свойств композиционных материалов к адгезиву и высокой когезии клеящего слоя, что под-

тверждается исследованиями клеящей способности композиционного связующего на полисиликатах натрия.

В этой связи нами было изучено влияние концентрации связующего из полисиликатов натрия разной модульности, полученного как вне композиции, так и непосредственно в композиции, на клеящую способность материалов. Для чего изготавливали композиционную связующую из огнеупорного шамота тонкого помола и полисиликата натрия разной модульности (6; 8; 10; 15), вне композиции – путем взаимодействия безводного силиката натрия с 30%-ным водным раствором гидрозольа диоксида кремния при температуре 70–100 °С, с последующей получасовой выдержкой. Затем тщательным перемешиванием совместно молотых безводного силиката натрия и огнеупорного шамота (1:4) по массе и кремнезольа изготавливали растворы, которые соответствовали составам, необходимым для получения полисиликатов с модулем 6, 8, 10, 15 внутри композиции.

Клеящую способность связующего материала определяли исходя из сопоставления показателей прочности на изгиб шамотных образцов размерами 11×6×5 см, спиленных из огнеупорного кирпича и попарно склеенных между собой вышеуказанными связующими материалами. Клеящий состав наносили на сухие торцевые стороны склеиваемых образцов. Склеенные таким образом образцы сушили в вертикальном положении при температуре 80 °С и выдерживали в течение 3 часов, а затем поднимали температуру до 200 °С для последующего их упрочнения. Полученные таким образом связующие материалы заполняют контактные зоны соприкасающихся между собой образцов, обеспечивая тем самым формирование прочных клеевых швов в стесненных условиях. При этом концентрация связки в клеевом шве изменялась от неполного его заполнения до толстого слоя. Образцы остывали в печи до комнатной температуры, после чего подвергались испытанию на изгиб.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты испытаний на прочность при изгибе склеенных связкой на полисиликатах натрия, полученных вне композиции, а также в композиции, приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Прочность на изгиб образцов, склеенных связкой на полисиликатах натрия, полученных вне композиции

Мольное отношение (SiO ₂ /Na ₂ O)	Прочность на изгиб, МПа				
	Поверхностная концентрация связки, г/см ²				
	0,06	0,14	0,20	0,28	0,45
4	1,6	2,5	2,8	3,0	2,0
6	1,3	2,3	2,6	2,8	1,9
8	1,1	2,1	2,5	2,7	1,8
10	1,0	2,0	2,4	2,5	1,7
15	0,3	0,4	0,6	0,6	0,4

Таблица 2. Прочность на изгиб образцов, склеенных связкой на полисиликатах натрия, полученных в композиции

Молярное отношение (SiO ₂ /Na ₂ O)	Прочность на изгиб, МПа				
	Поверхностная концентрация связки, г/см ²				
	0,06	0,14	0,20	0,28	0,45
4	2,4	3,2	3,4	3,2	2,5
6	2,0	3,0	2,9	2,8	0,6
8	1,8	2,8	3,0	2,9	2,1
10	1,9	2,8	2,9	2,7	2,0
15	0,4	0,6	0,6	0,5	0,4

Сопоставление прочностных показателей образцов, склеенных связками на полисиликатах натрия, полученных непосредственно в композиции и вне её, показало, что прочные клеевые швы получаются при использовании полисиликатов натрия, полученных непосредственно в композиции. При этом высокая прочность клеевого шва контактной зоны достигается при концентрации связки из полисиликатов, полученных в композиции 0,14–0,20 г на каждый см² склеиваемой поверхности, а при использовании полисиликатов, полученных вне композиции, – 0,20–0,28². Такая существенная разница в концентрации клеящей основы указывает на то, что решающее влияние на прочность шва зоны склеивания оказывает не только поверхностная концентрация связки из полисиликатов натрия, но и плотность клеящего шва и прочность адгезии к склеиваемой поверхности, которая в свою очередь зависит от условия и способа получения полисиликатов натрия.

При испытаниях образцы, омоноличенные связкой из полисиликатов натрия, полученные вне композиции, отрывались по контактируемой поверхности. Роль наполнителя в композиционных материалах при малых расходах связующего имеет большое значение, так как обеспечивает полное заполнение контактной зоны и создает «стесненные условия» для формирования омоноличивающих новообразований. Важно и то, что в композициях, полученных на основе нанодисперсных полисиликатов натрия, обеспечивается плотная упаковка зернистых составляющих с контактным омоноличиванием. Такая процедура омоноличивания швов обеспечивает высокую прочность структуры при напряжениях сжатия и растяжения, с одной стороны, а с другой – локализует распространение трещин, гарантирует сохранение прочностных свойств материала в условиях циклических нагрузок. Данное явление чрезвычайно важно при получении жаростойких композиций, работающих в условиях циклических изменений температур.

Наряду с этим установлено, что большое влияние на клеящую способность связки на полисиликатах натрия оказывает силикатный модуль. С повышением силикатного модуля до 10 прочность связки, полученной из полисиликатов натрия как вне, так и в композиции, идентично также снижается до небольших значений, а выше 10 наблюдается резкий провал прочности связки вне зависимости от их концентрации, условий и способа их получения.

Литература

1. Айтжанова О.Г. Коллоидно-химические закономерности получения полисиликатов на основе гидрозоль кремнезема: дис. ... хим. наук: 02.00.11. – М., 1998.
2. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – С. 216.

3. Айлер Р. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч. 1. – С. 416.
4. Брыков А.С. Силикатные растворы и их применение: учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2009. – С. 54.
5. Пестерников Г.Н., Максютин А.С., Пучков С.П., Обухова В.Б. Способ получения полисиликатов натрия (варианты) // Патент России № 2124475. 1999. Бюл. № 1.
6. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: Академкнига, 2004. – С. 208.
7. Тотурбиев Б.Д., Тотурбиев А.Б. Полисиликаты щелочных металлов – уникальные связующие вещества для получения нанодисперсных полисиликат – натриевых композиций // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – № 4. – С. 72–76.
8. Тотурбиев Б.Д., Черкашин В.И., Тотурбиев А.Б., Мантуров З.А. Состав и способ изготовления магнезитового жаростойкого бетона // Патент на изобретение № 2015132773 от 12.06.2016. Бюл. №
9. Абдуллаев М.Ш., Абдулганиева Т.И. и др. Использование аргиллитовых глин для производства керамзита // Горный журнал. – 2018. – № 3. – С. 58–62.
10. Строчкова В.В., Мусаджиев Н.Б. и др. Высокоогнеупорный жаростойкий бетон на нанодисперсном связующем // Промышленное и гражданское строительство. – 2014. – № 1. – С. 75–77.
11. Тотурбиев Б.Д., Черкашин В.И., Тотурбиев А.Б. Состав и способ изготовления хромомагнезитового жаростойкого бетона // Патент на изобретение № 2662820 от 31.07.2018. Бюл. № 22.

Поступила в редакцию 16 июля 2019 г.

UDC 661.683

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-1-118–123

The Synthesis of Some Polysilicates of Alkaline Metals

B.D. Toturbiyev, A.B. Toturbiyev, M.S. Abdullayev

Russian Academy of Sciences, Institute of Geology, Russia, 367030., Makhachkala, M. Yaragsky st., 75; must1952@mail.ru

The paper presents the results of the synthesis of high-modulus polysilicates of sodium, potassium and lithium in order to use them as binders for heat-resistant materials. The initial components in the preparation of these materials are sols of silicic acid and salts of alkaline metals. It is shown that the synthesis of polysilicates with the necessary features for production is a complex process, many characteristics of which have not been studied. It is revealed that the main drawback that leads to limiting the wide use of polysilicates in the production of composite materials is their weak ability to aggregate. It was found out that the synthesis of sodium polysilicates directly in the composition itself eliminates the need to give them aggregate stability. It is shown that this type of approach to the synthesis of high-modulus alkali metal polysilicates makes it possible to control both micro- and nanostructural properties of composite materials.

Keywords: *composite materials, alkali metal polysilicates, aggregate stability, nanostructured composite materials.*

Received 16 July 2019