

УДК 677.027.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА
СИЛИКАТА НАТРИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КИСЛОТ**

**ӘРТҮРЛІ ҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ ӘСЕРІМЕН НАТРИЙ СИЛИКАТЫ СУЛЫ
ЕРІТІНДІСІНІҢ ГЕЛЬ ТҮЗУ ПРОЦЕССИН ЗЕРТТЕУ**

**RESEARCH OF THE SODIUM SILICATE WATER SOLUTION UNDER VARIOUS ACIDS
INFLUENCE GELLING PROCESS**

К.Ж. ДЮСЕНБИЕВА
К.Ж. ДЮСЕНБИЕВА
K.ZH. DYUSSENBIEVA

(Алматынський технологический университет, Алматы, Қазақстан)
(Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан)
(Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan)
E-mail: atu.kz, d.kulmairam@mail.ru

В работе рассматривается возможность создания защитных покрытий на основе золь-гель метода. Изучено влияние pH среды, молярного отношения компонентов, модуля, концентрации силиката натрия на процесс гелеобразования. С помощью электронно-сканирующего микроскопа был произведен элементный состав и морфология пленкообразующих растворов с различным содержанием водного раствора силиката натрия. Научная новизна и практическая значимость определяется тем, что предложен процесс гелеобразования при взаимодействии различных кислот с растворами жидкого стекла (водный раствор силиката натрия). Полученные покрытия могут быть использованы для модификации большого количества материалов, таких как стекло, бумага, синтетические полимеры, дерево, металл и текстиль.

Берілген мақалада сұйық шыны ерітіндісіне (натрий силикаты сулы ерітіндісі) әртүрлі қышқылдардың әсерімен гель түзу процессінің зерттеулері қарастырылған. Гель түзу процессіне pH ортасы, компоненттердің молярлық қатынасы, модулі, натрий силикатының концентрациясы зерттелінді. Натрий силикаты сулы ерітіндісінің элементтік құрамы және түзілетін жамылғының морфологиялық құрылымы электронды – сканерлеуші микроскоптың көмегімен қарастырылды. Зерттеудің ғылыми жаңалығы мен зерттеудің маңыздылығы, әртүрлі қышқылдар мен сұйық шыны ерітіндісінің (натрий силикаты сулы ерітіндісі) өзара арақатынасы гель жасау әдісіне ұсынылған. Алынған жабындар осындай шыны, қағаз, синтетикалық полимерлер, ағаш, металл, тоқыма және сондай-ақ материалдар санын өзгерту үшін пайдалануға болады.

The article considers the possibility of creating protective coatings based on the sol-gel method. The effect of pH, the molar ratio of the components, the module, concentration of sodium silicate on the gelling process. Using a scanning electron microscope was produced elemental composition and morphology of the film-forming solutions with different contents of an aqueous sodium silicate solution. A scientific novelty and practical meaningfulness are determined by that the process of

gelling proposed in the interaction of various acids with water-glass solution (aqueous sodium silicate). The coatings can be used to modify a large number of materials such as glass, paper, synthetic polymers, wood, metals, and textiles.

Ключевые слова: золь-гель метод, композиция, водный раствор силиката натрия, гелеобразование, гидролиз.

Негізгі сөздер: золь-гель әдісі, композиция, натрий силикаты сулы ерітіндісі, гель түзу, гидролиз.

Keywords: sol-gel method, the composition, the aqueous solution of sodium silicate, gellation hydrolysis.

Введение

Интерес к жидкому стеклу значительно возрос в последние годы. Он определяется широким спектром его ценных свойств, экологической чистотой производства, негорючестью и нетоксичностью, а также во многих случаях дешевизной и доступностью исходного сырья. Жидкое стекло – водный щелочной раствор различных силикатных солей. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые, а также на основе четвертичного аммония или других сильных органических оснований. Область составов жидких стекол охватывает широкий диапазон. Они начинаются с высокощелочных систем и высококремнеземистых полисиликатных растворов, и заканчиваются в области стабилизированных кремнезольей [1]. Основное свойство жидкого стекла, делающее его популярным, – эффективная клеящая способность. В структуре твердых материалов, подлежащих склеиванию, на поверхности молекулы связаны между собой не так прочно, как внутри. Внедряясь в структуру материала, жидкое стекло отдает ему влагу и увеличивает за счет адгезивности собственную плотность и вязкость.

Область применения жидкого стекла обширна, его применяют для изготовления кислотоупорного и гидроупорного цемента и бетона, для пропитывания тканей, приготовления огнеупорных красок и покрытий по дереву антипирены, укрепления слабых грунтов, в качестве клея для склеивания целлюлозных материалов, в производстве электродов, при очистке растительного и машинного масла. Применение жидкого стекла увеличивает срок эксплуатации материала или конструкций в несколько раз [2].

В последние годы получило интенсивное развитие направление в технологии неорганических композитов - формование

материалов из растворов с использованием золь-гель процессов. Сущность этих процессов заключается в применении золь-коллоидных растворов, соответствующих оксидов и оксигидратов металлов, обладающих способностью в определенных условиях превращаться из жидких систем в твердые продукты.

Наиболее простой системой, используемой для получения зольей является трехкомпонентная система тетраэтоксисилан-вода-этанол. Гидролиз протекает при кислотном, либо основном катализе. Гидролизуемые полимерные материалы дороги, дефицитны, требуют больших трудозатрат, в ряде случаев не имеют необходимой сырьевой базы, обладают повышенной токсичностью. Наиболее перспективными являются составы на основе жидкого стекла, которые лишены этих недостатков [3,4].

Настоящая работа посвящена разработке способа получения гелей на основе жидкого стекла.

Объекты и методы исследования

Исходные вещества.

Жидкое стекло - водный щелочной раствор силикатов натрия $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ и (или) калия $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Реже в качестве жидкого стекла используют силикаты лития. Жидкое стекло растворимо в воде, вследствие гидролиза этот раствор имеет щелочную реакцию. В зависимости от концентрации водных растворов значение pH равно 10-13. Плотность и вязкость растворов жидкого стекла зависят от концентрации раствора, температуры и соотношения кремнекислоты к щелочи.

Плавиновая кислота, фтористоводородная кислота (гидрофторидная кислота) — водный раствор фтороводорода (HF). Промышленностью выпускается в виде 40 % (чаще), а также 50 % и 72 % растворов. Наз-

вание «плавиковая кислота» происходит от плавикового шпата, из которого получают фтороводород.

Уксусная кислота — органическое вещество с формулой CH_3COOH . Слабая, предельная одноосновная карбоновая кислота. Соли и сложные эфиры уксусной кислоты называются ацетатами.

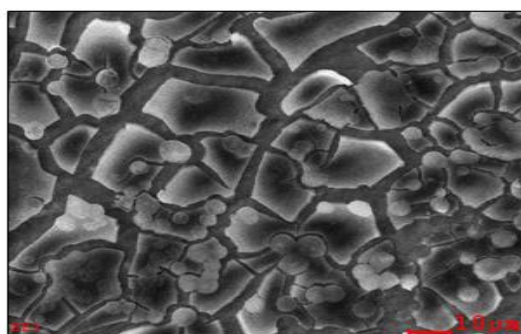
Азотная кислота — сильная одноосновная кислота (HNO_3). Твёрдая азотная кислота образует две кристаллические модификации с моноклинной и ромбической решётками. Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы. Образует с водой азеотропную смесь с концентрацией 68,4% и $t_{\text{кип}} 120^\circ\text{C}$ при нормальном атмосферном давлении.

Морфология и состав поверхности пленкообразующих растворов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа марки Quanta 3D 200i Dual system, оборудованного системой локального рентгеноспектрального микроанализа.

Результаты и их обсуждение

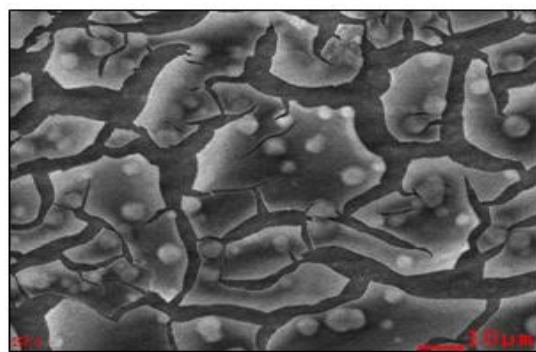
Для приготовления золя в качестве основного компонента используют жидкое стекло, в качестве растворителя воду, в качестве катализатора гидролиза жидкого стекла выступают плавиковая кислота, уксусная кислота, азотная кислота. Время приготовления золя 30 минут, температура 40°C . Опыты проводили в стаканах на 100 мл, объем раствора жидкого стекла составлял 5 мл, 10 мл, 15 мл.

По результатам электронно-сканирующей микроскопии (Quanta 3D 200i Dual system, FEI.) были исследованы элементный состав и морфология пленкообразующих растворов с различным содержанием жидкого стекла-5%, 10%, 15%. Элементный состав для 5% содержания жидкого стекла составил: NaK – 5,70 %, SiK-13,76 % (рис. 1.) Второй раствор с 10% содержанием жидкого стекла NaK-10,71%, SiK-11,14% (рис. 2.) Элементный состав для 15% содержания жидкого стекла составил: NaK-21,17%, SiK-18,36% (рис. 3.) Из полученных данных видно что, различное содержание жидкого стекла, содержит разное содержание натрия, калия и кремния.



Element	Wt%	At%
OK	14.30	21.51
FK	5.70	7.23
NaK	5.70	5.97
AlK	59.28	52.88
SiK	13.76	11.79
KK	0.44	0.27
FeK	0.82	0.35
Matrix	Correction	ZAF

Рисунок 1 - СЭМ изображения и ЭДС анализ пленкообразующего раствора с 5% содержанием жидкого стекла



Element	Wt%	At%
OK	14.84	21.85
FK	7.01	8.69
NaK	10.71	10.97
AlK	56.30	49.15
SiK	11.14	9.34
Matrix	Correction	ZAF

Рисунок 2 - СЭМ изображения и ЭДС анализ пленкообразующего раствора с 10% содержанием жидкого стекла

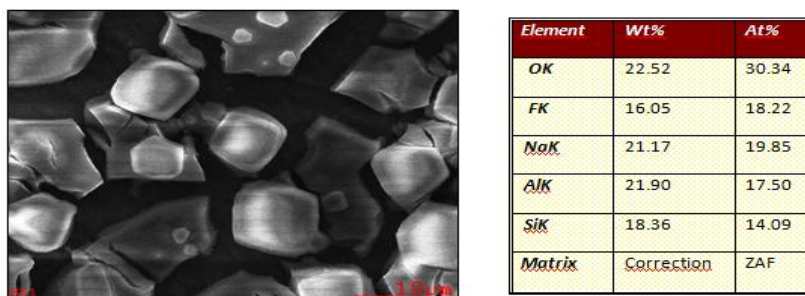


Рисунок 3 - СЭМ изображения и ЭДС анализ пленкообразующего раствора с 15 % содержанием жидкого стекла

Условия, используемые для подготовки золь - растворитель, pH, температура, концентрация, концентрация золя, определяют развитие частиц, а также их размер. Скорость гелеобразования зависит от типа кислоты, использованной при приготовлении золя. Было изучено влияние молярного отношения кислоты на процесс гелеобразования. В опытах использовали три кислоты, имеющих различную константу диссоциации (Кд) и разную основность. При действии на раствор жидкого стекла раствором HF (40%) гелеобразование наблюдается при pH = 8,5, концентрация

0,5-1 мл/л. При действии (CH₃COOH (50%) гелеобразование наблюдается при pH = 8,5, концентрация 2-4 мл/л. При действии на раствор жидкого стекла раствором HNO₃ (68,4%) гелеобразование наблюдается при pH = 8,0, концентрация 1-2 мл/л. Причем, характер зависимости времен застывания от pH для растворов жидкого стекла примерно одинаков. В зависимости от концентрации жидкого стекла 5 мл, 10 мл, 15 мл раствор приготовленного золя имеет разный цвет и плотность (рис. 4.)

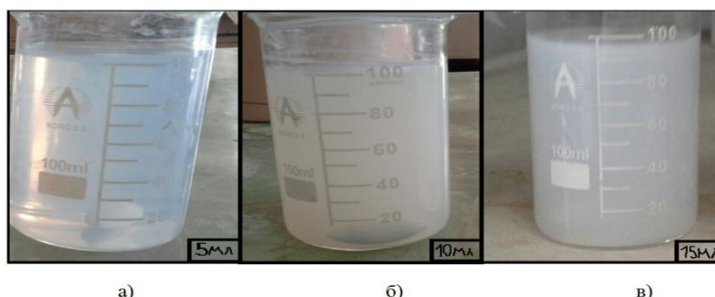


Рисунок 4 – пленкообразующие растворы: 5 мл жидкого стекла (а), 10 мл жидкого стекла (б), 15 мл жидкого стекла (в)

Выводы

1. В статье изложены исследования процесса гелеобразования при взаимодействии различных кислот с водными растворами силиката натрия. Были найдены оптимальные составы золь-гель систем и условий проведения синтеза.

2. С помощью электронно-сканирующей микроскопии исследован элементный состав пленкообразующих растворов с различным содержанием жидкого стекла 5% - NaK – 5,70%, SiK-13,76%, 10% - NaK-10,71%, SiK-11,14%, 15% - NaK -21,17%, SiK-18,36%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматуллин Э.Н., Акчурин Х.И., Ленченкова Л.Е. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликатов натрия при

действии кислот// Нефтегазовое дело. - 2012.-№ 2.- С. 375 – 382.

2. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов //Инженерный вестник Дона.- 2014. – Т. 29, № 2. – С. 55 – 83.

3. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем// Бинум. Лаборатория знаний. – М., 2012.- 309 с.

4. Дюсенбиева К.Ж., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж. Антимикробная обработка целлюлозного текстильного материала на основе жидкого стекла золь-гель методом //материалы Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы и технологии для повышения эффективности производств в условиях глобальной конкуренции», г. Семей, 1 марта 2016г. - С- 30-33.