

Роль цинкосодержащих модифицирующих добавок в формировании структуры силикатнатриевых композиционных материалов

Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Аннотация: Рассмотрены некоторые закономерности структурообразования силикатнатриевых композиций с добавкой уксуснокислого цинка в виде водного раствора. Представлены результаты рентгенофазового анализа образца на основе модифицированного силикатнатриевого связующего и показано, что в результате взаимодействия водных растворов силиката натрия и уксуснокислого цинка в пределах установленного оптимума, цинковая соль полностью подвергается щелочному гидролизу. Также показано, что с большой долей вероятности продуктами реакции являются побочное растворимое соединение в виде ацетата натрия (уксуснокислого натрия), образующееся на начальном этапе химического взаимодействия и различные формы ортосиликата и гидроксида цинка, которые характеризуются как соответственно нерастворимые и малорастворимые соединения, что способствует повышению водостойкости исследуемых композитов, отвержденных при низкотемпературном режиме (110°C).

Ключевые слова: жидкое натриевое стекло, уксуснокислый цинк, модифицирование, щелочной гидролиз, ортосиликат цинка, гидроксид цинка, уксуснокислый натрий, коэффициент размягчения, водостойкость, силикатнатриевые композиты.

Перспективными строительными материалами с возможным получением комплекса заданных свойств являются композиты на основе силикатнатриевых связующих. Современные методы модифицирования позволяют улучшить функциональные свойства силикатнатриевых композитов и расширить область их применения в строительном комплексе и жилищно-коммунальном хозяйстве [1-4].

Одним из эффективных способов повышения водостойкости силикатнатриевых композитов является применение модифицирующих соединений, содержащих ионы поливалентных металлов (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}). В научно-технической литературе отмечается перспективность применения водных растворов силикатов натрия и солей поливалентных металлов как прекурсоров (источников кремнезема и оксидов металлов) в синтезе силикатов цинка, магния, кадмия, кальция,

алюминия и т.д., используемых в различных областях промышленности [5-8]. По известным данным нитраты, ацетаты, сульфаты и т.д. поливалентных металлов при термолизе способны разлагаться до соответствующих оксидов металлов, а при щелочном гидролизе образовывать соответствующие гидроксиды, которые, в свою очередь, способны вступать в химическое взаимодействие с силикатом натрия и образовывать труднорастворимые силикаты соответствующих металлов [6,9].

Проведенные ранее научные исследования показали, что получение водостойких силикатнатриевых композитов (значения коэффициента размягчения (K_p) которых находятся в пределах 0,81-0,84), отвержденных при низкотемпературном режиме (110°C), возможно при использовании в качестве отвердителя кремнефтористого натрия и модифицирующей добавки – уксуснокислого цинка (ацетата цинка), представляющего собой водорастворимую цинковую соль уксусной кислоты. Экспериментально установлено, что наиболее эффективно вводить предлагаемый модификатор в связующее в виде водного раствора [10].

Целью настоящей работы является исследование процессов структурообразования силикатнатриевого связующего, модифицированного уксуснокислым цинком.

Понимание механизма формирования труднорастворимых комплексов при модифицировании силикатнатриевого связующего уксуснокислым цинком и развития представлений о процессах структурообразования в модифицированной системе, позволят контролировать их синтез и разрабатывать силикатнатриевые композиты с заранее заданными свойствами и с улучшенными функциональными характеристиками.

Для приготовления силикатнатриевых композиций применялись следующие материалы: натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81);

модификатор: уксуснокислый цинк (чистый для анализа (ЧДА) ГОСТ 5823-78 (с изм. 1,2.); вода, соответствующая ГОСТ 23732-2011.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K_α излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного Центра по дифракционным данным. (JCPDS).

Уксуснокислый цинк, введенный в силикатнатриевое связующее в виде водного раствора, очевидно, подвергается щелочному гидролизу с выпадением белого осадка в виде объемистых волокнистых (рыхлых) сгустков (рис.1).

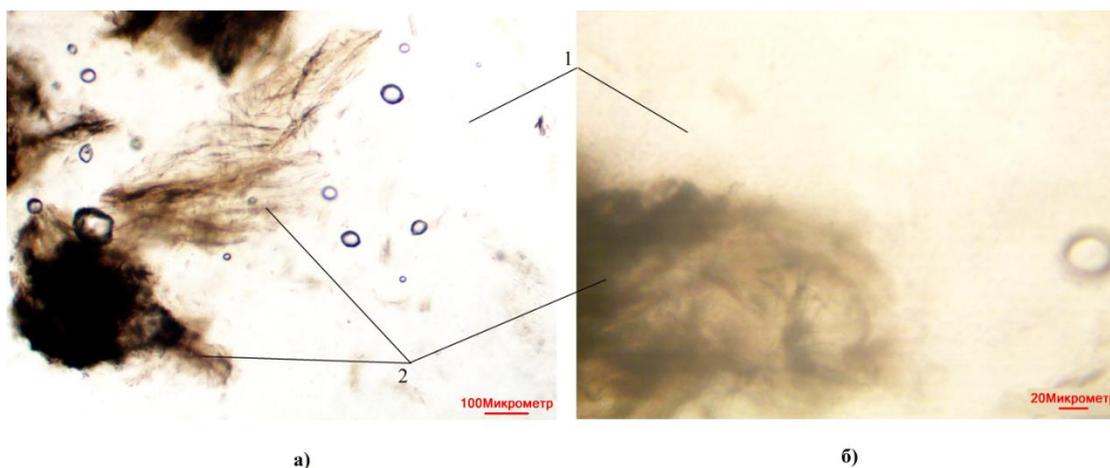


Рис.1. – Микроскопический снимок пленки

модифицированного силикатнатриевого связующего:

а) Ув.х10; б) Ув.х40; 1) матрица связующего; 2) образующийся осадок

В научно-технической литературе вопрос о составе образующегося осадка, а также продуктах реакции водного раствора силиката натрия с растворами солей поливалентных металлов остается дискуссионным. Одни авторы говорят о возможном образовании силикатов металлов, другие утверждают, что осаждение влечет за собой взаимную коагуляцию гидратированного оксида цинка и кремнезема. Айлер пишет, что силикаты

металлов обычно осаждаются из раствора щелочного силиката (например, силиката натрия) в виде гелеобразной аморфной фазы [6].

В результате смешивания водных растворов силиката натрия (жидкого натриевого стекла) и уксуснокислого цинка образуется вязко-пластичная смесь с достаточно равномерным распределением продуктов щелочного гидролиза. При этом наблюдается частичное растворение осадка, что, в свою очередь, позволяет предполагать о наличии гидроксида цинка, который, по-видимому, проявляя свои амфотерные свойства, частично растворяется в избытке водного щелочного раствора. Также вероятнее всего, присутствуют гидратные формы силиката цинка. В работах Каргина В.А. и Пустовалова Е.В. микроскопическими и рентгенографическими исследованиями показано, что продуктом реакции между водным раствором силиката натрия и растворами солей двух- и трехвалентных металлов является гель кремневой кислоты. Помимо этого в системе модифицированного связующего возможно присутствие уксуснокислого цинка, а также образование уксуснокислого натрия (ацетата натрия).

На рис. 2 (а) представлена дифрактограмма РФА образца на основе не модифицированного связующего (жидкого натриевого стекла), который находится в рентгеноаморфном состоянии.

В образце связующего, модифицированного уксуснокислым цинком фиксируется большое количество аморфной фазы (рис. 2 б). Однако, наличие отдельных кристаллических рефлексов рентгеновского спектра свидетельствует о возможном присутствии в системе следующих фаз: $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$; $\gamma-Zn(OH)_2$; $\delta-Zn(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$. Также наличие характерных кристаллических рефлексов не исключает возможного присутствия в системе фазы $\beta-Zn_2SiO_4$.

Наличие характерных рентгеновских линий указывают на кристаллизацию ацетата натрия, образовавшегося по схеме:

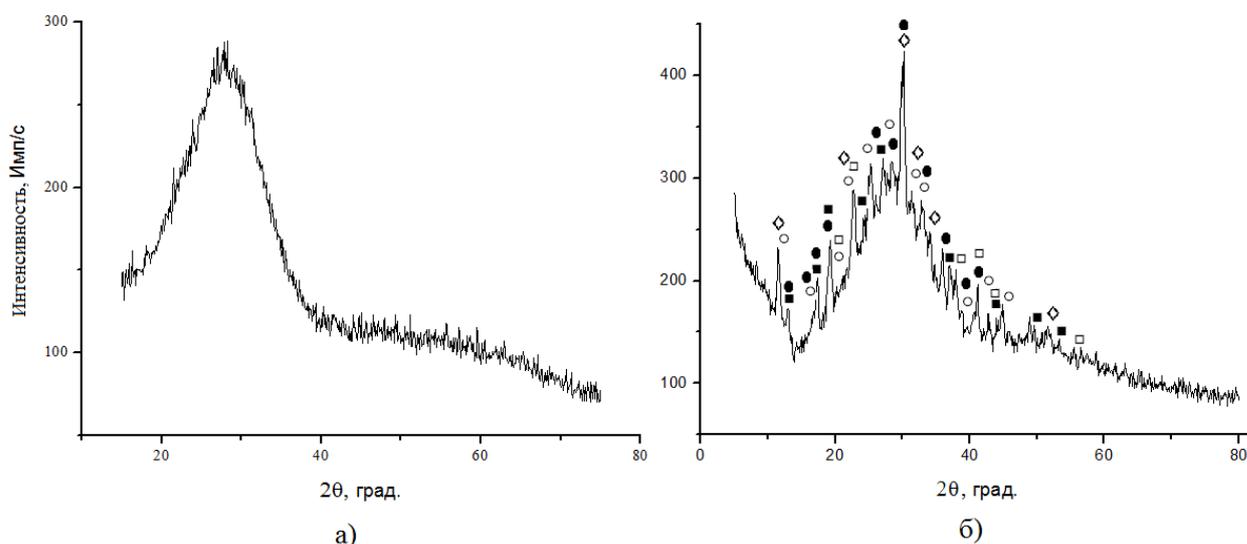


Рис. 2. – Дифрактограмма: а) силикатнатриевого связующего (жидкого натриевого стекла) ($T=110^\circ\text{C}$); б) силикатнатриевого связующего, модифицированного водным раствором уксуснокислого цинка ($T=110^\circ\text{C}$)

По данным РФА образца двуводного уксуснокислого цинка, термически обработанного в диапазоне температур $110-180^\circ\text{C}$ все линии на дифрактограмме принадлежат фазе $\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$. Отсутствие на дифрактограмме образца на основе модифицированного силикатнатриевого связующего рентгеновских линий идентичных фазам цинковой соли свидетельствуют о том, что уксуснокислый цинк, введенный в силикатнатриевое связующее в виде водного раствора в пределах установленного оптимума, полностью подвергается щелочному гидролизу с образованием идентифицированных цинкосодержащих соединений.

В табл. 1 представлены результаты обработки дифрактограммы силикатнатриевого связующего, модифицированного водным раствором уксуснокислого цинка (рис. 2б).

Таблица № 1

Результаты обработки дифрактограммы

Соединение (обозначение на дифрактограмме)	Межплоскостное расстояние, D,Å	Примечание: растворимость соединения в воде
$Zn_2SiO_4H_2O$ (▪)	6,758; 4,575; 3,67; 3,12; 2,57; 2,43; 2,027; 1,815...	нерастворимое
$\beta-Zn_2SiO_4$ (▢)	4,100; 3,490; 2,470; 2,118; 2,027; 1,631...	нерастворимое
$\gamma-Zn(OH)_2$ (°)	7,500; 5,539; 3,968; 3,867; 3,708; 2,755; 2,698; 2,005 ...	малорастворимое
$\delta-Zn(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$ (●)	8,450; 6,110; 5,130; 4,745; 4,270; 4,100; 3,375; 3,253...	малорастворимое
$CH_3COONa \cdot 3 H_2O$ (◇)	7,640; 5,310; 3,910; 3,570; 2,980; 2,860; 2,220; 1,790....	растворимое

Идентификация различных форм ортосиликата цинка помимо большого количества аморфной фазы затруднена наложением дифракционных линий. К тому же различные модификации силикатов цинка могут находиться в аморфном состоянии, в связи с чем не предоставляется возможность определить количественное содержание синтезированных в силикатнатриевой системе соединений. Также, несомненно, что продуктом реакции является гель кремневой кислоты, выделение которого в большей степени происходит за счет взаимодействия водного раствора силиката натрия и уксусной кислоты. Методом РФА установлено наличие нерастворимых в воде цинксодержащих соединений, образование которых, очевидно, происходит на первоначальном этапе взаимодействия между модификатором и связующим в результате химического соосаждения в

щелочной системе водного раствора силиката натрия, что способствует повышению водостойкости исследуемых композитов. Разработка и применение методов направленного синтеза позволит контролировать образование побочного растворимого соединения - ацетата натрия.

Мы полагаем, что результат прохождения химических реакций между водным раствором силиката натрия и водными растворами ацетатов кальция, магния, алюминия и железа аналогичен, рассмотренному выше.

Управление процессами структурообразования строительных композитов на основе модифицированного силикатнатриевого связующего и формирования свойств достигается оптимизацией составов, а также технологическими параметрами в процессах гомогенизации смесей, термообработки и т.д. На основании проведенных исследований разработаны и рекомендованы составы для получения строительных изделий различного назначения (теплоизоляционные, теплоизоляционно-конструкционные, конструкционные) с высокими функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов // Инженерный вестник Дона, 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448.
2. Figovsky O., Borisov Yu, Beilin D. Nanostructured Binder for Acid-Resisting Building Materials // J. Scientific Israel-Technological Advantages. 2012. Vol. 14(1). pp. 7-12.
3. Малявский Н.И., Душкин О.В., Великанова Н.В. Новые способы модифицирование цинком щелочно-силикатных пеноматериалов // Вестник МГСУ. 2007. №1. С. 167-169.

4. Figovsky O., Beilin D. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete // International Journal of Concrete Structures and Materials. 2009. Vol. 3 (2). pp. 97-101.

5. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инженерный вестник Дона, 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.

6. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 ч. Ч. 1. изд. М.: Мир, 1982. 416 с.

7. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 1980. 208 с.

8. Сидоров В.И., Малявский Н.И., Покидько Б.В. Получение низкосновных силикатов некоторых переходных металлов методом осаждения // Вестник МГСУ. 2007. №1. С. 163-166.

9. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2 т. Т. 2. изд. Ленинград: Химия, 1973. 688 с.

10. Иващенко Ю.Г., Павлова И.Л., Кочергина М.П. Повышение заданных свойств силикатнатриевых композитов, модифицированных цинкосодержащими органическими соединениями // Национальная ассоциация учёных (НАУ). Ежемесячный научный журнал. 2015. №1 (6). С. 116-118.

References

1. Figovskiy O.L., Kudryavtsev P.G. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448.

2. Figovsky O., Borisov Yu, Beilin D. J. Scientific Israel-Technological Advantages. 2012. Vol. 14(1). pp. 7-12.

3. Malyavskiy N.I., Dushkin O.V., Velikanova N.V. Vestnik MGSU. 2007. №1. pp. 167-169.

4. Figovsky O., Beilin D. International Journal of Concrete Structures and Materials. 2009. Vol. 3 (2). pp. 97-101.



5. Figovskiy O.L., Kudryavtsev P.G. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.
6. Ayler R. Khimiya kremnezema [Chemistry of silica]. V 2 ch. Ch. 1. izd. M.: Mir, 1982. 416 p.
7. Vasserman I. M. Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov [Chemical precipitation from solution]. Leningrad: Khimiya, 1980. 208 p.
8. Sidorov V.I., Malyavskiy N.I., Pokid'ko B.V. Vestnik MGSU. 2007. №1. pp. 163-166.
9. Nekrasov B.V. Osnovy obshchey khimii [Basics of general chemistry]. V 2 t. T. 2. izd. Leningrad: Khimiya, 1973. 688 p.
10. Ivashchenko Yu.G., Pavlova I.L., Kochergina M.P. Natsional'naya assotsiatsiya uchenykh (NAU). Ezhemesyachnyy nauchnyy zhurnal. 2015. №1 (6). pp. 116-118.