

УДК 691.57

ЛОГАНИНА В. И.
АВЕРИН И. А.
МАЖИТОВ Е. Б.
КАРМАНОВ А. А.



**Логанина
Валентина
Ивановна**

доктор технических наук,
профессор, зав. кафедрой
«Управление качеством
и технология строительного
производства» ФГБОУ
ВО «Пензенский государственный
университет архитектуры
и строительства»

e-mail: loganin@mail.ru



**Аверин
Игорь
Александрович**

доктор технических наук,
профессор, зав. кафедрой
нано- и микроэлектроники
ФГБОУ ВО «Пензенский
государственный
университет архитектуры
и строительства»

e-mail:
nano-micro@mail.ru



**Мажитов
Еркебулан
Бисенкалиевич**

аспирант,
ФГБОУ ВО «Пензенский
государственный
университет архитектуры
и строительства»

e-mail:
mazhitiv201090@gmail.com



**Карманов
Андрей
Андреевич**

кандидат технических
наук, доцент кафедры
нано- и микроэлектроники
ФГБОУ ВО «Пензенский
государственный
университет архитектуры
и строительства»

e-mail: nano-micro@mail.ru

Состав полисиликатного связующего для силикатных красок

Предложено использовать в качестве связующего при изготовлении силикатных красок полисиликатные растворы, полученные смешением жидкого стекла и золя кремниевой кислоты. Приведены сведения о структуре и свойствах натриевого полисиликатного связующего. Установлено, что введение золя способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов, причем с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезема возрастает. Разработана рецептура состава на основе полисиликатного связующего.

Ключевые слова: жидкое стекло, золь кремниевой кислоты, состав связующего, молибдатный метод, содержание кремнезема.

LOGANINA V. I., AVERIN I. A., MAZHITOV Y. B., KARMANOV A. A.
STRUCTURE OF POLYSILICATE BINDING FOR SILICATE PAINTS

It is proposed to use polysilicate solutions obtained by mixing liquid glass and silicic acid sol as a binder in the manufacture of silicate paints. Information on the structure and properties of the sodium polysilicate binder is presented. It was found that the introduction of the sol contributes to an increase in the fraction of high-polymer fractions of silicic anions, and with an increase in the sol content the fraction of the polymer form of silica increases. A composition based on a polysilicate binder was developed.

Keywords: liquid glass, silicic acid sol, binder composition, molybdate method, silica content.

В практике отделочных работ хорошо зарекомендовали себя силикатные краски, представляющие собой суспензию пигментов и наполнителей в калиевом жидком стекле [1–3]. Представляет интерес разработка рецептуры силикатных красок с использованием натриевого жидкого стекла, учитывая его более низкую стоимость. Однако применение натриевого жидкого стекла в рецептуре силикатных красок не обеспечивает водостойкость покрытий. В связи с этим актуальной является разработка способов модификации натриевого жидкого стекла с целью использования его в рецептуре силикатной краски, покрытий на основе которой обладают высокими защитными и декоративными свойствами.

Анализ патентной и научно-технической литературы показывает, что одним из способов модификации является введение в состав связующего кремнийорганических соединений [4–6]. Представляет интерес применение в качестве пленкообразователей силикатных красок полисиликатов, которые обеспечивают более высокие эксплуатационные свойства покрытий [7–10]. Полисиликаты характеризуются широким диапазоном степени поли-

Таблица 1. Характеристики кремнезоля

Наименование показателей	Nanosil 20	Nanosil 30
pH	9–10,8	9–10,6
Массовая концентрация диоксида кремния, г/л	220–237	329–362
Массовая концентрация оксида натрия, г/л	3–7	2,5–6,5
Силикатный модуль	50–90	55–100
Площадь удельной поверхности	220–370	220–300

Таблица 2. Влияние добавки золя кремниевой кислоты Nanosil 20 на изменение силикатного модуля натриевого жидкого стекла

№ п/п	Состав полисиликатного раствора	Силикатный модуль
1	Жидкое стекло с плотностью 1,2 г/см ³	2,78
2	Жидкое стекло с плотностью 1,2 г/см ³ + 10% золя	3,3
3	Жидкое стекло с плотностью 1,2 г/см ³ + 20% золя	4,6
4	Жидкое стекло с плотностью 1,2 г/см ³ + 30% золя	5,29
5	Жидкое стекло с плотностью 1,3 г/см ³ + 10% золя	3,86
6	Жидкое стекло с плотностью 1,3 г/см ³ + 15% золя	4,25
7	Жидкое стекло с плотностью 1,3 г/см ³ + 30% золя	4,8

Таблица 3. Изменение состава жидкостекольных растворов с содержанием золя кремниевой кислоты Nanosil 20

Содержание золя, %	Натриевое жидкое стекло		
	Общее содержание кремнезема SiO ₂ , %	Содержание α-SiO ₂ + β-SiO ₂ , %	Содержание γ-SiO ₂ , %
0	23,72	20,937	2,783
5	25,63	20,285	5,345
10	27,019	19,799995	7,219
15	30,57	18,83	12,04

меризации анионов и являются дисперсиями коллоидного кремнезема в водном растворе силикатов щелочных металлов. Полисиликатные растворы обладают рядом преимуществ по сравнению с золями и жидкими стеклами, так как содержат в своем составе, наряду с частицами золя, мономер, олигомеры и полимерные разновидности кремнезема. Такой состав полисиликатного раствора способствует проявлению высокой реакционной способности кремнезема в составе различных композиций [11, 12].

В работе полисиликатные растворы получали путем взаимодействия стабилизированных растворов коллоидного кремнезема (золей) с водными растворами щелочных силикатов (жидкими стеклами). Применяли золь кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30, выпускаемые ПК «Промстеклоцентр». Характеристики кремнезоля приведены в Таблице 1. Применяли натриевое жидкое стекло

с модулем $M = 2,78$, калиевое жидкое стекло — с модулем $M = 3,29$.

Использование золя в количестве 15–30% от массы жидкого стекла с модулем $M = 2,78$ позволяет получить натриевые полисиликатные растворы с модулем $M = 4,25–5,29$ (Таблица 2).

Выявлено, что добавление кремнезоля к жидкому стеклу плотностью 1,46 г/см³ вызывает с течением времени гелеобразование. Так, при добавлении золя в количестве 5% от массы жидкого стекла рост вязкости жидкого стекла наблюдался спустя 5 суток, а при добавлении 3% — спустя 7 суток хранения. Для обеспечения стабильности полисиликатного раствора в жидкое стекло вводили гидроксид лития.

Для изучения структуры жидких стекол применяли молибдатный метод, основанный на различной скорости взаимодействия мономерных, олигомерных и полимерных ККА с молибденовой кислотой [13–16].

Растворы полисиликатов анализировали на содержание SiO₂. По методике определения SiO₂ с образованием желтого кремнемолибдатного комплекса снимали кинетическую кривую образования этого комплекса в состарившихся растворах полисиликатов за первые 30 мин реакции. С молибдатом кремнезем взаимодействует только в мономерной форме, поэтому полученная кинетическая кривая представляет суммарный результат взаимодействия молибдата с мономерным кремнеземом, бывшим в растворе и деполимеризовавшимся за время реакции. Результаты исследований приведены в Таблице 3.

Установлено, что введение золя (повышение силикатного модуля) способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА), причем с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезема возрастает. Так, при добавлении золя кремниевой кислоты Nanosil 20 в ко-

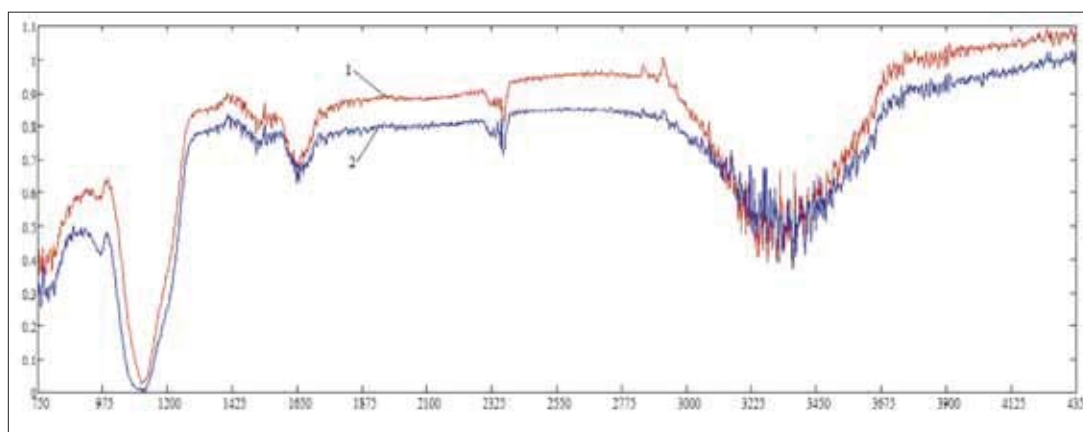


Иллюстрация 1. ИК-спектр МНПВО золя Nanosil 20 и Nanosil 30: 1 — золь Nanosil 20; 2 — золь Nanosil 30

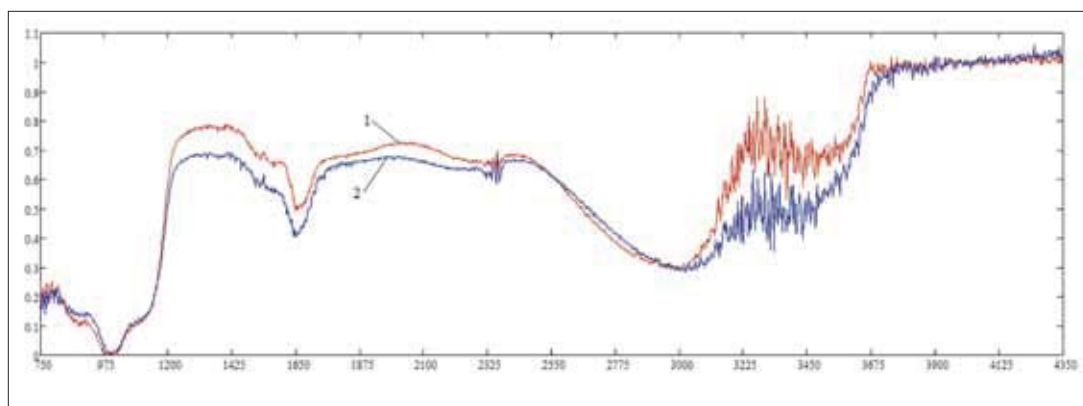


Иллюстрация 2. ИК-спектр МНПВО натриевого жидкого стекла и полисиликатного раствора с добавкой золя кремниевой кислоты в количестве 15%: 1 — натриевое жидкое стекло; 2 — натриевое жидкое стекло + 15% золя Nanosil 30

личестве 5% от массы натриевого жидкого стекла увеличивается содержание полимерной формы кремнезема γ -SiO₂ до 5,345%, в количестве 15% — до 12,04%, в то время как в контрольном составе (без добавки золя) — 2,783%. Аналогичные закономерности характерны и для калиевого жидкого стекла.

Для изучения структуры золей и полисиликатных растворов применяли метод нарушения полного внутреннего отражения, который обеспечивает исследование образцов с высоким коэффициентом поглощения [17–19]. На Иллюстрации 1 представлен ИК-спектр МНПВО (многократного нарушения полного внутреннего отражения) золя кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30 в спектральном диапазоне 750–4350 см⁻¹. ИК-спектры МНПВО исследуемых золей Nanosil 20 и Nanosil 30 практически идентичны, что указывает на близкий качественный состав.

Из Иллюстрации 1 видно, что исследуемый золь Nanosil 20 и Nanosil 30 имеет ряд характерных полос поглощения, которые в спектральном диапазоне 1000–1250 см⁻¹ отве-

чают колебаниями Si–O–Si связей. Существует глубокая полоса поглощения с минимумом пропускания при (1114–1134) см⁻¹, связанная с продольными, поперечными и смешанными колебаниями Si–O–Si связей. Пик поглощения (966–972) см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей Si–OH. Имеются широкие полосы отражения с максимумами (1655–1666) см⁻¹, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям молекул воды. В спектральном диапазоне 1000–1250 см⁻¹ наблюдается увеличение доли ИК-излучения, проходящего через золь Nanosil 20. Это объясняется уменьшением массовой доли гидроксида кремния, что характерно для золя Nanosil 20. В спектральном диапазоне (3277–3765) см⁻¹, который отвечает валентным колебаниям O–H связей, наблюдается некоторое уменьшение доли инфракрасного излучения, проходящего через золь Nanosil 20, что объясняется увеличением содержания в составе золя воды H₂O.

При анализе ИК-спектров жидкого стекла и полисиликатного раствора установлены характерные для жидкого стекла полосы поглоще-

ния, соответствующие колебаниям групп Si–O–Si (1084 см⁻¹), H–O–H (1645 см⁻¹) и колебаниям групп –OH воды (несколько полос в интервале 3273...3670 см⁻¹) (Иллюстрация 2, кривая 1). Отражения в области 980–880 см⁻¹ (963 и 969 см⁻¹ на Иллюстрации 2) характеризуют валентные колебания Si–(OH) трех типов гидроксидов.

Анализ ИК-спектров показывает, что в составе полисиликатного раствора содержится вода. На это указывают широкие полосы отражения с максимумами в 3300 и 3688 см⁻¹ и полосы с максимумами 1640 см⁻¹, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям молекул воды.

Углубление полосы 1111 см⁻¹ соответствует колебаниям Si–O–Si. Сдвиг полосы в область более высоких частот по сравнению с жидким стеклом свидетельствует о большей степени полимеризации. Полосы отражения с максимумами в 978...900 см⁻¹ соответствуют колебаниям гидроксидов в группах Si–O–H, что, очевидно, вызвано поликонденсацией гидратированных ионов HSiO₄⁻, H₃SiO₄⁻. Регистрируются полосы поглощения

при 1064, 789 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям связей Si–O и Si–O–Si.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о сложном характере состава полисиликатного раствора. Наличие в составе полисиликатного связующего полимерных разновидностей кремнезема обеспечивает повышение стойкости силикатных покрытий. На основе натриевого полисиликатного раствора разработана рецептура состава, предназначенного для отделки наружных фасадов и внутренних стен зданий [20]. Вязкость красочных составов составляет 17–20 с по ВЗ-4, степень высыхания до степени 5–70–90 мин, адгезия к растворной подложке — 1 балл, смываемость — не более 2 г/м². Краска образует покрытие, характеризующееся ровной однородной матовой поверхностью. Стойкость к статическому действию воды при температуре 20 °С составляет не менее 24 час.

Заключение

Установлено, что натриевое полисиликатное связующее, полученное смешиванием жидкого стекла и золя кремниевой кислоты, характеризуется увеличением доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА), причем с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезема возрастает. Это обеспечивает повышение стойкости силикатных покрытий, изготовленных на основе составов с применением натриевых полисиликатных связующих.

Список использованной литературы

- 1 Климанова Е. А., Барщевский Ю. А., Жилкин И. Я. Силикатные краски. М., 1968.
- 2 Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворов стекла. Л.: Стройиздат, 1991. 176 с.
- 3 Агафонов Г. И., Безгузикова И. А., Ицко Э. Ф. Силикатные лакокрасочные материалы. М.: НИИТЭхим, 1989. 44 [2] с.
- 4 Способ модификации жидкого стекла. Пат. RU 2446100. О. Н. Емельянова (RU), Е. П. Кудрявцева (RU), Л. В. Киселева (RU), Т. В. Ковалева (RU); заявитель и патентообладатель: федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (RU) № 2010117936/05, подано 6 мая 2010 г.; опубл. 27 марта 2012 г. Бюл. № 9.
- 5 Силикатная краска. Пат. RU 2007430, C09D 1/04. Л. Г. Матвеев (RU), В. В. Лазарева (RU), В. Г. Шкуро (RU), А. И. Федотов (RU); заявитель и патентообладатель: Чебоксарское производственное объединение «Химпром», № 2010117936/05, подано 6 мая 2010 г.; опубл. 27 марта 2012 г. Бюл. № 9.
- 6 Силикатная краска. А. С. СССР 767154. Г. Т. Пужанов (RU), Н. А. Фалалеева (RU), К. Куатбаев (RU), А. Вахитов (RU) и В. В. Ли (RU); заявитель и патентообладатель: Алма-Атинский научно-исследовательский и проектный институт строительных материалов; опубл. 30.09.1980 г. Информ. бюл. № 36.
- 7 Получение и применение гидрозолей кремнезема / под ред. проф. Ю. Г. Фролова // Труды МХТИ им. Менделеева. 1979. С. 37.
- 8 Фиговский О. Л., Бейлин Д. А., Пономарев А. Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // Нанотехнологии в строительстве. 2012. № 3. С. 6–21.
- 9 Figovsky O., Beilin D. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete // International J. of Concrete Structures and Materials. 2009. Vol. 3, No. 2. P. 97–101. DOI: 10.4334/IJCSM.2009.3.2.097.
- 10 Figovskiy O. L., Beylin D. A. Nanostructured Silicate Polymer Concrete // Vestnik MGSU. 2014. No. 3. P. 197–204.
- 11 Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured Binder for Acid-Resisting Building Materials // J. Scientific Israel-Technological Advantages. 2012. Vol. 14. No 1. P. 7–12.
- 12 Повышение прочности и влагостойкости силикатных защитных покрытий по металлу / В. Н. Богданов, В. А. Перистый, А. И. Везенцев и др. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 6. С. 7–11.
- 13 РД 52.24.433–2005 Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислотой. ГУ ГХИ. 2005. 13 с.
- 14 ПНД Ф 14.1:2.4.215–06 Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. СПб.: Центр исследования и контроля воды, 2006. 10 с.
- 15 Grasshoff K. On the determination of silica in sea water // Deep-Sea Res. 1964. Vol. 11. № 4. P. 74–81.
- 16 Mullin J. B., Riley J. P. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water // Analyt. Chim. Acta. 1955. Vol. 12. № 2.
- 17 Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шиловой О. А. Основы золь-гель технологии нанокомпозигов. СПб.: ООО Техномедиа: Изд-во Элмор, 2008. 255 с.
- 18 Кудашов А. А. Исследование качественного и количественного состава золей ортокремниевой кислоты // Молодой ученый. 2013. № 6. С. 63–68.
- 19 Аверин И. А., Карпова С. С., Мошников В. А. и др. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 23–25.
- 20 Логанина В. И., Кислицына С. Н., Мажитов Е. Б. Разработка рецептуры золь-силикатной краски // Региональная архитектура и строительство. 2017. № 3. С. 51–53.