

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СИЛИКАТОВ

© 2019 г. В. К. Скачкова^{1*}, А. В. Грачев¹, А. Ю. Шаулов¹, А. А. Берлин¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ver.skachkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2019;

после доработки 20.02.2019;

принята в печать 20.03.2019

Методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термо-механического анализа, ИК-спектроскопии исследован процесс поликонденсации силикатов натриевого жидкого стекла, содержащих силанольные группы. Исследования проведены в диапазоне температуры 100–600 °С. Оценена степень поликонденсации в зависимости от условий термолита.

Ключевые слова: натриевое жидкое стекло, силикаты, силанольные группы, конденсация, температура, полисиликаты.

DOI: 10.1134/S0207401X19090115

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники и технологии предъявляет высокие требования к материалам, работающим в экстремальных термических условиях. В этой связи повышенное внимание уделяется неорганическим полимерам. Наиболее известными представителями неорганических полимеров являются линейные полисиликаты, полученные поликонденсацией метасиликата натрия, содержащего две силанольные группы, длина цепи которых может достигать 10^6 [1, 2]. Более сложные полимерные структуры могут быть получены при поликонденсации силикатов, входящих в состав натриевого жидкого стекла (ЖС), которое представляет собой раствор смеси силикатов натрия различной структуры. В составе натриевого жидкого стекла идентифицированы силикаты натрия всех степеней замещения четырехосновной кремниевой кислоты, а также продукты поликонденсации силикатов низких степеней замещения [3].

Жидкое стекло находит применение в различных отраслях, в частности для производства адсорбентов с развитой поверхностью и огнестойких покрытий. Наши исследования показали, что композиции ЖС с кластерными анионами бора: $[B_nR_n]^{2-}$, где $R = H, Cl$, $n = 10, 12$, могут быть использованы для разработки высокотеплостойких нейтронопоглощающих материалов с деформационной устойчивостью ≥ 600 °С при содержании бора до 45–50% [4, 5]. Кластерные анионы бора, представляющие собой трехмерные борные кар-

касы и способные вступать в межмолекулярные контакты различной природы и силы, можно рассматривать как прекурсоры для формирования наночастиц в силикатной матрице ЖС [6, 7]. На структурные параметры полученных таким образом нанокомпозитов оказывают влияние не только особенности электронного строения кластерных анионов, но и степень поликонденсации силикатов ЖС. Настоящая работа посвящена исследованию процесса поликонденсации силикатов, содержащих силанольные группы, которые входят в состав исходного ЖС. Исследования проведены в широком диапазоне температур: 100–600 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования: 30%-ный раствор натриевого жидкого стекла (силикатный модуль равен 2.9, рН = 10).

Термообработку сухих образцов проводили в печи с программным управлением ЭКПС-5.

Термические свойства твердых образцов, полученных после удаления воды из жидкого стекла, исследовали на дериватографе Netzsch 449F3 при скорости нагрева образцов 10 град/мин; измерения проводили на воздухе.

ИК-спектры твердых образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Germany) с разрешением в 4 см^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием приставки GladiATR фирмы "Pike

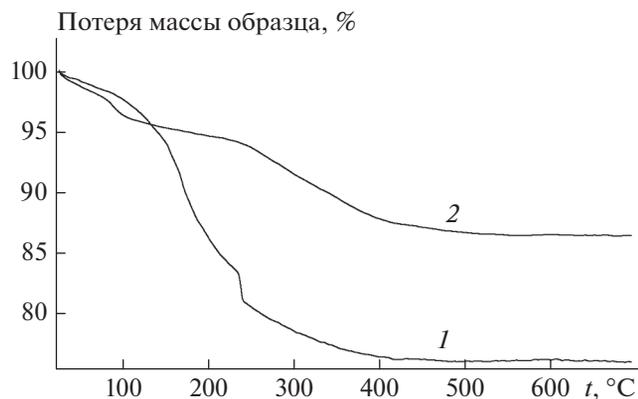


Рис. 1. Кривые ТГА для ЖС после термообработки при: 1 – 100°C, 2 – 200°C.

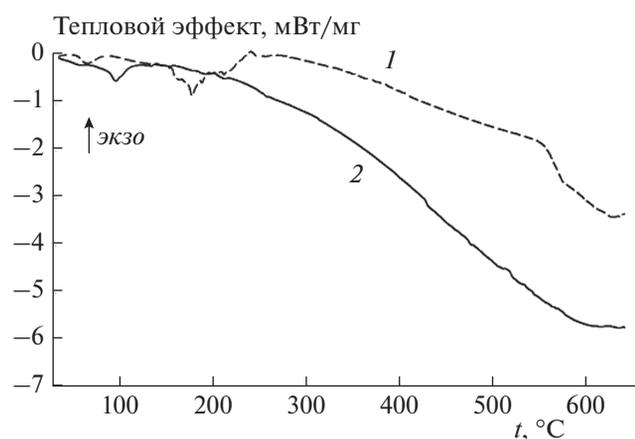


Рис. 2. Кривые ДСК для ЖС после термообработки при: 1 – 100°C, 2 – 200°C.

Technologies” (USA). Материал элемента внутреннего отражения – алмаз (показатель преломления – 2.4). Регистрацию, обработку спектров, т.е. преобразование спектров МНПВО в спектры поглощения, а также коррекцию базовой линии проводили с помощью пакета программ “Opus” (Bruker, Germany).

Термомеханические свойства исследовали на приборе ТМА-420 фирмы “Netzsch” (Германия) со сферическим индентером диаметром 3 мм при нагрузке 50 г и скорости нагрева 10 град/мин. Измерения проводили на воздухе. Для исследования использовали спрессованные образцы высотой ~1 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные превращения силикатов ЖС при термолитизе связаны с удалением кристаллизационной и так называемой “связанной” воды, выделяющейся в процессе конденсации силанольных групп, входящих в состав исходных силикатов.

Известно, что силикаты, выделенные из жидкого стекла при температуре <100°C, содержат кристаллогидраты, которые разрушаются уже при 48°C. С повышением температуры до 180–200°C стартует интенсивно протекающий процесс конденсации силикатов с участием силанольных групп, сопровождающийся образованием полисилоксановых структур. При этом силикаты частично растворяются в выделяющейся воде с образованием вязкого раствора, который вспенивается под воздействием паров воды [3].

Данные процессы наглядно иллюстрируют кривые, полученные методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА), (рис. 1–3) для образцов, полученных при различных условиях удаления воды из ЖС и последующей термообработки. Образец I был высушен при 100°C. При этих условиях из твердого образца удалялась кристаллизационная и адсорбированная вода, реакций конденсации силикатов с участием силанольных групп не происходило, образец представлял собой прозрачную пленку. Образец II после сушки при 100°C дополнительно прогревали при 200°C в течение 2 ч, что привело к интенсивному процессу поликонденсации и вспениванию. Однако в данном образце, как показали наши исследования, еще остаются реакционно-способные силанольные группы. В ходе испытаний образцов I и II методами ТГА, ДСК и ТМА при подъеме температуры от 20 до 600°C со скоростью 10 град/мин силанольные группы участвуют в процессе поликонденсации с выделением воды как в случае образца I, содержащего неизрасходованные в процессе сушки силанольные группы, так и образца II.

Потеря массы образцов по данным ТГА при температуре выше 160°C и вплоть до 500°C связана с процессом дегидратации в ходе поликонденсации, что позволяет оценить количество воды, выделяющейся при поликонденсации силикатов ЖС в условиях испытаний при скорости повышения температуры 10 град/мин. Из сопоставления кривых ТГА для образцов I и II следует, что потеря массы образца I приблизительно в два раза выше по сравнению с образцом II, предварительно прогретом при 200°C (рис. 1). Максимальная скорость процесса дегидратации для образца I достигается в диапазоне 180–250°C. Именно в этом температурном интервале интенсивно протекают процессы поликонденсации с образованием полисилоксановых цепей, способных давать вязкие растворы в воде, что приводит к пенообразованию. Особенностью кривой ТГА для образца I является скачок потери массы при 220°C, что связано с выбросом паров воды. Данные процессы отражаются на кривой ДСК. Сложный характер процессов в диапазоне интенсивной потери массы образцом I связан с одновременно протекаю-

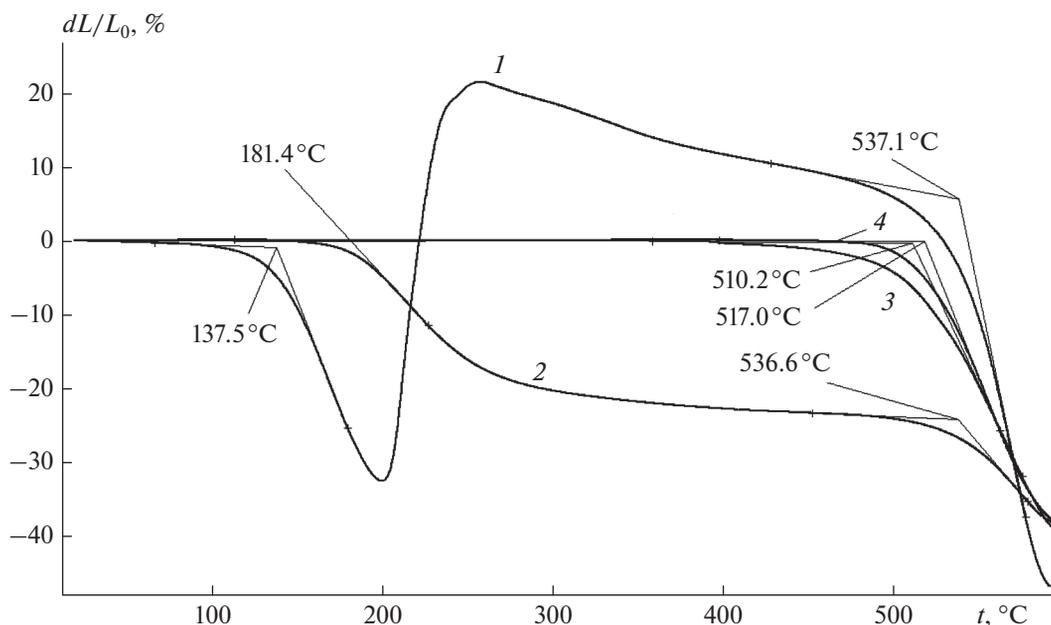


Рис. 3. Кривые ТМА для ЖС после термообработки при: 1 – 150°C, 2 – 200°C; 3 – 300°C; 4 – 600°C.

щими эндо- и экзопроцессами (испарением воды и образованием силоксановых связей) (рис. 2, кривая *Л*). Для образца II, напротив, потери массы в данном диапазоне незначительны, т.е. в реакцию конденсации вступает незначительное количество свободных силоксановых групп, оставшихся после термообработки образца I при 200°C в течение 2 ч. При дальнейшем повышении температуры процесс поликонденсации образцов I и II продолжается вплоть до 500°C с приблизительно одинаковой скоростью, о чем свидетельствует наклон кривых ТГА. По мере повышения температуры до 500°C скорость процесса конденсации уменьшается в силу концентрационного и стерического факторов, обусловленных высокой степенью поликонденсации силикатов ЖС. Изменение степени поликонденсации силикатов ЖС с повышением температуры термообработки можно оценить по величине температуры размягчения (t_p), определяемой методом ТМА.

На рис. 3 приведены кривые ТМА для ЖС, термообработанного при различных условиях. Термообработку ЖС, высушенного при 100°C, проводили при последовательном повышении температуры со скоростью 10 град/мин от 100 до 150°C (выдержка в течение 30 мин), 200°C (выдержка в течение 2 ч), 300 и 600°C (выдержка – по 30 мин). Как видно из рис. 3, кривые ТМА для ЖС, прогретых при 150 и 200°C, имеют два перехода, связанных с размягчением образца, вблизи 200°C и выше 500°C, о чем свидетельствует уменьшение значений dL/L_0 . Размягчение ЖС вблизи 200°C связано с частичным растворением силикатов в воде, выделяющейся при их поли-

конденсации, которая выполняет роль временно-го пластификатора. Особенностью кривой ТМА для образца, прогретого при 150°C, является обратный ход при 200°C, что вызвано выделением паров воды и пенообразованием. Температура размягчения (t_p) для данного образца составляет 137.5°C. Для силикатов жидкого стекла, прогретых при 200°C, t_p смещаются в область более высоких температур (181.4°C) за счет присутствия высокомолекулярных полисиликатов (рис. 3, кривые 1 и 2). Согласно приведенным выше данным ТГА, после термообработки при 200°C содержание силоксановых групп в ЖС уменьшается приблизительно в два раза, что приводит к снижению эффекта пластификации по сравнению с образцом, прогретым при 150°C (dL/L_0 равно соответственно 22 и 32%).

Образцы, предварительно термообработанные при повышении температуры до 300 и 600°C, размягчаются лишь при температуре $t > 500°C$ (соответствующие значения $t_p = 510.2$ и 517.0°C). Близкие значения t_p для данных образцов позволяют предположить глубокую степень структурирования для ЖС, прогретого до 300°C, которая, по-видимому, достигается за счет участия в реакциях конденсации высокомолекулярных полисиликатов. Незначительные потери массы образцов по данным ТГА (рис. 1) в диапазоне 300–500°C (2.5%) и полное их отсутствие при 500–600°C говорят о незначительном вкладе реакций конденсации в процесс структурирования при термообработке до 600°C.

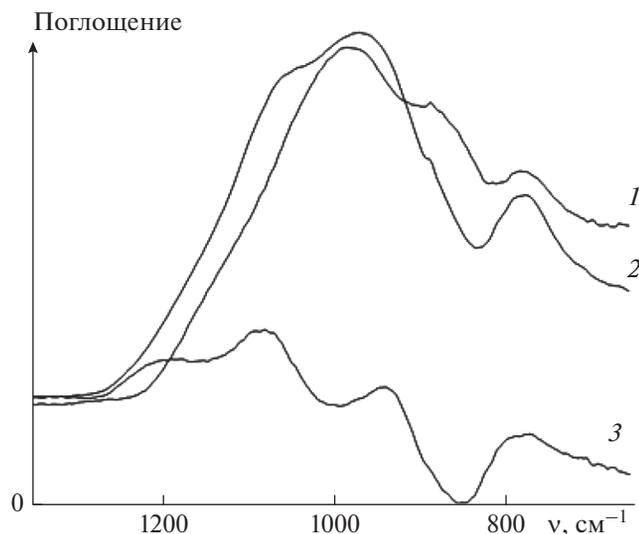


Рис. 4. ИК-спектры ЖС после термообработки при: 1 – 120°C, 2 – 300°C, 3 – спектр, полученный вычитанием спектра 1 из спектра 2.

Следует отметить, что t_p полисиликатов, полученных при повышении температуры до 600°C, зависит от температурного режима термообработки (предварительный прогрев и условия ТМА). Так, для образцов, которые размягчаются в процессе ТМА (кривые 1 и 2 рис. 3), t_p достигает значений 537.1 и 536.6°C, в то время как для образцов, подвергнутых предварительному высокотемпературному прогреву при 300 и 600°C, величины t_p равны соответственно 510.2 и 517.0°C. Очевидно, что для исходного ЖС в условиях ТМА реализуется повышенная молекулярная подвижность за счет механического и термического воздействий с постоянной скоростью повышения температуры, что может интенсифицировать процесс поликонденсации; при этом возрастает вероятность участия в нем силикатов с высокомолекулярными полисилоксановыми цепями.

Рост молекулярной массы полисиликатов в процессе термообработки наглядно иллюстрируют данные ИК-спектроскопии. На рис. 4 приведен ИК-спектр вычитания (спектр 3) для образцов ЖС, термообработанных при 120 (спектр 1) и

300°C (спектр 2). Выбор данных образцов для спектрального анализа обусловлен тем, что в процессе сушки и последующей термообработки при 120°C реакции поликонденсации с участием силанольных групп в заметной степени не протекают, в то время как в диапазоне температур 180–300°C наблюдается интенсивный процесс поликонденсации, как отмечалось выше. Таким образом, ИК-спектр вычитания дает информацию о спектральных характеристиках силикатов, участвующих в процессе конденсации и образовавшихся в результате поликонденсации. Из спектра вычитания (спектр 3) следует, что в процессе конденсации при прогревании до 300°C участвуют силикаты, ИК-спектры которых характеризуются поглощением в области ~930–1070 см⁻¹, характерной для валентных колебаний Si–O. Именно в этом диапазоне наблюдается максимальное поглощение для исходного образца (спектр 1). Полосы поглощения в ИК-спектре вычитания 3 в диапазоне ~1070–1250 см⁻¹ с максимумами при 1075 и 1184 см⁻¹ характеризуют продукты поликонденсации, образовавшиеся в результате термообработки до 300°C. При повышении температуры прогрева ЖС до 500°C наиболее интенсивная полоса в спектре вычитания при 1075 см⁻¹ уширяется в сторону высоких частот с образованием новых высокочастотных максимумов, значения которых приведены в табл. 1 для образцов ЖС, термообработанных при различных температурах. Термообработку проводили при последовательном повышении температуры со скоростью 10 град/мин от 100 до 200°C (выдержка в течение 2 ч), 300 и 500°C (выдержка – по 30 мин).

Результаты спектрального анализа термообработанных образцов ЖС хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии, полученными при исследовании продуктов поликонденсации метасиликатов натрия [2]. В работе [2] было показано, что полоса поглощения в области 950 см⁻¹, характеризующая валентные колебания Si–O для исходных низкомолекулярных силикатов, смещается в область 1120 см⁻¹ в случае их полимерных продуктов с молекулярной массой вплоть до 10⁶. Аналогичная картина наблюдается в ИК-спектрах ЖС по мере возрастания степени поликонденсации с повышением температуры данного процесса от 100 до 500°C (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог проделанной работе, следует отметить, что процесс дегидратации ЖС при термолize в диапазоне 100–600°C исследован с позиций полимерной химии как реакция поликонденсации с участием силанольных групп. Показано, что температурный режим процесса поликонденсации силикатов оказывает существенное влияние на

Таблица 1. Положение максимумов полос Si–O в ИК-спектрах вычитания в зависимости от температуры процесса конденсации силикатов ЖС

Температура термообработки, °C	ν_{max} , см ⁻¹
200	1073, 1078
300	1073, 1088, 1104
500	1073, 1092, 1105

молекулярную подвижность силикатов ЖС в процессе формирования полимерных цепей и, как следствие, на структурные характеристики полисиликатов, которые отличаются от характеристик достаточно хорошо исследованных линейных полимеров на основе дифункционального метасиликата в силу сложного состава исходного ЖС. Полученные результаты представляют интерес для разработки гибридных и неорганических полимеров, а также композиционных материалов на основе дешевого и доступного ЖС.

Работа выполнена при поддержке Программой 35 Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов” (госзадание: разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения, № АААА-А17-117040610309-0, № 0082-2014-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Ч. 1. М.: Мир, 1982.
2. *Beard W.C.* // *Adv. Chem. Ser.* 1973. V. 121. P. 162.
3. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 1996.
4. *Гоева Л.В., Малинина Е.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т., Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* Борсодержащий нейтронозащитный материал: Патент РФ № 2550156 // Офиц. бюлл. ФИПС “Изобретения. Полезные модели”. 2015. № 31.
5. *Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Кочнева И.К., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 2. С. 192.
6. *Скачкова В.К., Малинина Е.А., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* // Сб. тр. XII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Т. 2. Черногловка: ИПХФ РАН. 2017. С. 96.
7. *Малинина Е.А., Скачкова В.К., Козерожец И.В., Авдеева В.В., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* // *Докл. АН.* 2019. № 1.