



**ВЕСТНИК ПНИПУ.
СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА
Т. 9, № 2, 2018
PNRPU BULLETIN.
CONSTRUCTION AND ARCHITECTURE**
<http://vestnik.pstu.ru/arhit/about/inf/>



DOI: 10.15593/2224-9826/2018.2.04

УДК 691.57

ПОЛИСИЛИКАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ СИЛИКАТНЫХ КРАСОК

В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 12 декабря 2017
Принята: 21 марта 2018
Опубликована: 29 июня 2018

Ключевые слова:

полисиликатные растворы,
золь кремниевой кислоты,
структура, высокополимерные
фракции, силикатные покрытия.

АННОТАЦИЯ

Приведены сведения о структуре и свойствах полисиликатного связующего, полученного смешиванием золя кремниевой кислоты с жидким стеклом. Установлено, что введение золя кремниевой кислоты в жидкое стекло способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Повышение содержания золя способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Приведены результаты кинетики изменения содержания кремнезема в мономерной форме в калиевом и натриевом полисиликатном растворе. Выявлено, что зависимость содержания кремнезема в мономерной форме на ранних стадиях взаимодействия золя кремниевой кислоты с жидким стеклом носит экстремальный характер. Показано, что при смешивании калиевого жидкого стекла с золем кремниевой кислоты образование кремнезема в мономерной форме на начальном этапе протекает медленнее по сравнению с натриевым жидким стеклом.

Приведены результаты изучения структуры полисиликатных растворов методом нарушения полного внутреннего отражения. Методом ИК-спектроскопии выявлен сдвиг полосы, соответствующий колебаниям Si–O–Si, в область более высоких частот по сравнению с жидким стеклом, что свидетельствует о большей степени полимеризации кремнезема. Установлено наличие в составе полисиликатного связующего полимерных разновидностей кремнезема, что обеспечивает повышение стойкости силикатных покрытий. Приведены сведения о свойствах силикатного состава с применением полисиликатного пленкообразующего и покрытий на его основе. Состав предназначен для отделки наружных и внутренних стен зданий.

© ПНИПУ

© Логанина Валентина Ивановна – доктор технических наук, профессор, e-mail: loganin@mail.ru.
Кислицына Светлана Николаевна – кандидат технических наук, доцент, e-mail: kislitsyna_sn@mail.ru.
Мажитов Еркебулан Бисенгалиевич – аспирант, e-mail: mazhitov201090@gmail.com.

Valentina I. Loganina – Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: loganin@mail.ru.
Svetlana N. Kislitsyna – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, e-mail: kislitsyna_sn@mail.ru.
Erkebulan B. Mazhitov – Postgraduate Student, e-mail: mazhitov201090@gmail.com.

POLYSILICATE BINDER FOR SILICATE PAINTS

V.I. Loganina, S.N. Kislitsyna, Y.B. Mazhitov

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 12 December 2017
Accepted: 21 March 2018
Published: 29 June 2018

Keywords:

polysilicate solutions, silicic acid sol, structure, high polymer fractions, silicate coatings

ABSTRACT

Information is given on the structure and properties of a polysilicate binder obtained by mixing a silicic acid sol with a liquid glass. It was found that the introduction of a silicic acid sol in a liquid glass promotes an increase in the fraction of high-polymer fractions of silicic anions. An increase in the sol content promotes an increase in the fraction of high-polymer fractions of silicic anions. The results of the kinetics of the change in the silica content in the monomeric form in the potassium and sodium polysilicate solution are given. It was found that the dependence of the silica content in the monomeric form in the early stages of the interaction of the silicic acid sol with liquid glass is extremely extreme. It has been shown that when the potassium liquid glass is mixed with silica sol, the formation of silica in the monomeric form proceeds more slowly at the initial stage than in the sodium liquid glass. The results of studying the structure of polysilicate solutions by the method of violation of total internal reflection are presented. IR-spectroscopy revealed a shift in the band corresponding to Si-O-Si vibrations to the region of higher frequencies compared to liquid glass, which indicates a higher degree of polymerization of silica. The presence of silica in the polysilicate binder polymeric species is established, which ensures an increase in the stability of silicate coatings. Information on the properties of silicate composition with the use of polysilicate film-forming and coatings based on it is given. The composition is intended for interior and exterior walls of buildings.

© PNRPU

Анализ научно-технической литературы убедительно свидетельствуют о перспективности нанотехнологий для повышения качества строительных материалов [1, 2]. Так, в работе [3] отмечается, что формование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов получило интенсивное развитие в технологии керамики и неорганических композитов. О перспективности применения золя кремниевой кислоты в строительных материалах различного функционального назначения свидетельствуют также работы [4–6]. Золь кремниевой кислоты находит применение и при получении полисиликатных растворов, которые являются пленкообразователями для силикатных красок. Применение в качестве связующего полисиликатных растворов обеспечивает более высокие эксплуатационные свойства покрытий [7, 8].

Нами получены полисиликатные растворы путем взаимодействия стабилизированных растворов коллоидного кремнезема (золей) с водными растворами щелочных силикатов (жидкими стеклами). Использовали золь кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30, выпускаемые ПК «Промстеклоцентр». Характеристики кремнезоля приведены в таблице. Применяли натриевое жидкое стекло с модулем $M = 2,78$, калиевое жидкое стекло с модулем $M = 3,29$.

Характеристики кремнезоля Silica powder characteristics

Наименование показателей	Nanosil 20	Nanosil 30
pH	9–10,8	9–10,6
Массовая концентрация диоксида кремний, 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, м ² /г	220–370	220–300

Для изучения структуры жидких стекол применяли молибдатный метод, основанный на различной скорости взаимодействия мономерных, олигомерных и полимерных кремнекислородных анионов (ККА) с молибденовой кислотой¹ [9, 10]. Растворы полисиликатов анализировали на содержание SiO_2 . По методике определения SiO_2 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 на рис. 1.

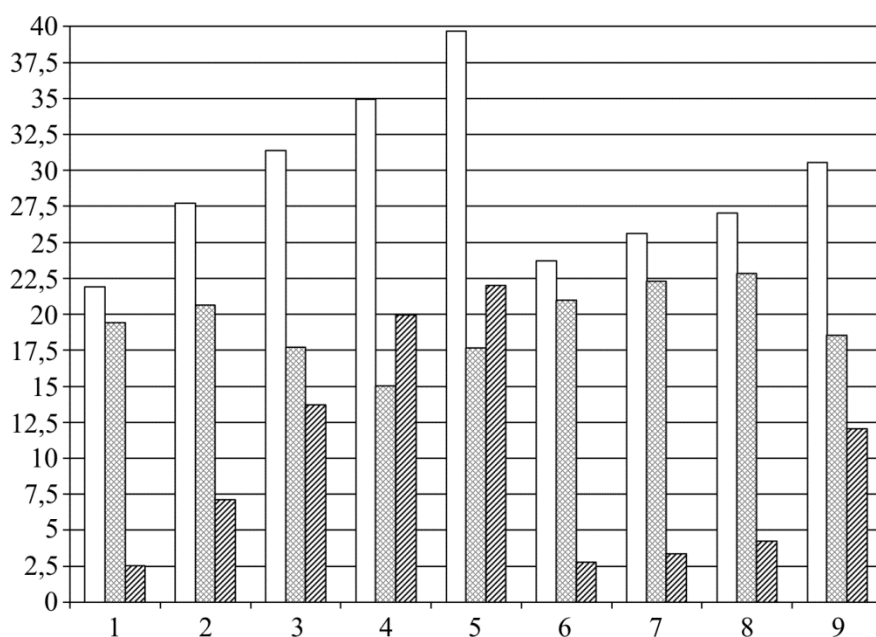


Рис. 1. Изменение состава полисиликатных растворов с содержанием золя кремниевой кислоты Nanosil 20: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевый полисиликатный раствор с содержанием золя в количестве 5 %; 3 – калиевый полисиликатный раствор с содержанием золя в количестве 10 %; 4 – калиевый полисиликатный раствор с содержанием золя в количестве 15 %; 5 – калиевый полисиликатный раствор с содержанием золя Nanosil 30 в количестве 15 %; 6 – натриевое жидкое стекло; 7 – натриевый полисиликатный раствор с содержанием золя в количестве 5 %; 8 – натриевый полисиликатный раствор с содержанием золя в количестве 10 %; 9 – натриевый полисиликатный раствор с содержанием золя в количестве 15 %; □ – общее содержание кремнезема, %; ▨ – содержание $\alpha\text{-SiO}_2 + \beta\text{-SiO}_2$, %; ■ – содержание $\gamma\text{-SiO}_2$, %

Fig. 1. Change in the composition of polysilicate solutions with the content of sol of silicic acid Nanosil 20: 1 – potassium liquid glass; 2 – potassium polysilicate solution with a sol content of 5 %; 3 – potassium polysilicate solution with 10 % sol content; 4 – potassium polysilicate solution with a sol content of 15 %; 5 – potassium polysilicate solution with the content of sol Nanosil 30 in an amount of 15 %; 6 – sodium soda glass; 7 – sodium polysilicate solution with a sol content of 5 %; 8 – sodium polysilicate solution with 10 % sol content; 9 – sodium polysilicate solution with a sol content of 15 %; □ – Main content silica, %; ▨ – Content $\alpha\text{-SiO}_2 + \beta\text{-SiO}_2$, %; ■ – Content $\gamma\text{-SiO}_2$, %

¹ 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.; 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 гетерополиокислоты. СПб.: Центр исследования и контроля воды, 2006. 10 с.

При исследовании состояния кремниевой кислоты в полисиликатных растворах в зависимости от содержания золя установлено, что повышение содержания золя способствует увеличению доли высокополимерных фракций ККА. Так, при содержании золя Nanosil 20 в калиевом полисиликатном растворе в количестве 5 % содержание высокополимерных фракций возрастает до 7,1 %, а при содержании золя в количестве 15 % – до 19,95 %. Замена золя Nanosil 20 на Nanosil 30 способствует увеличению доли высокополимерных фракций до 22,01 %. Аналогичные закономерности характерны и для натриевого жидкого стекла.

Зависимость содержания кремнезема α -SiO₂ на ранних стадиях взаимодействия золя с жидким стеклом носит экстремальный характер (рис. 2, 3). Максимальное содержание α -SiO₂ наблюдается спустя 60 мин в зависимости от вида жидкого стекла и количества введенного золя. Так, спустя 60 мин содержание кремнезема α -SiO₂ в натриевом полисиликатном растворе составляет 18,54375 % при содержании 5 % золя Nanosil 20, а в калиевом полисиликатном растворе 6,971578 % при содержании 5 % золя.

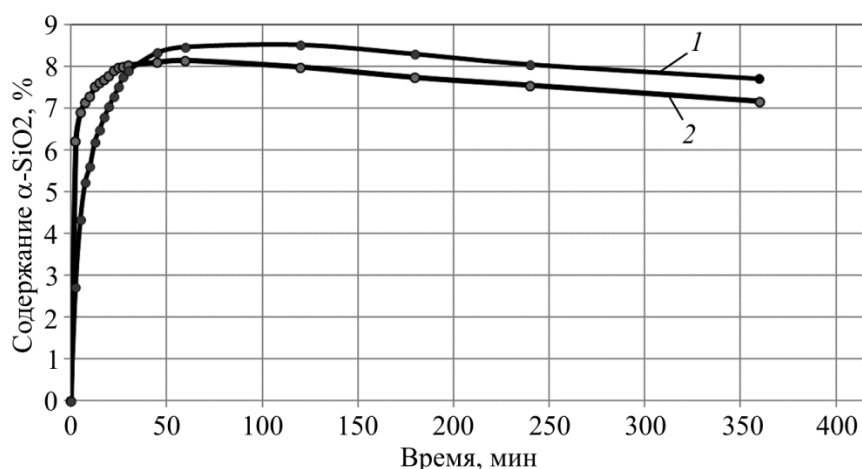


Рис. 2. Кинетика изменения содержания α -SiO₂ в калиевом полисиликатном растворе:

1 – содержание золя Nanosil 20 10 %; 2 – содержание золя Nanosil 20 15 %

Fig. 2. Kinetics of α -SiO₂ content change in potassium polysilicate solution:

1 – Nanosil sol 20 content 10 10 %; 2 – content of sol Nanosil 20 15 %

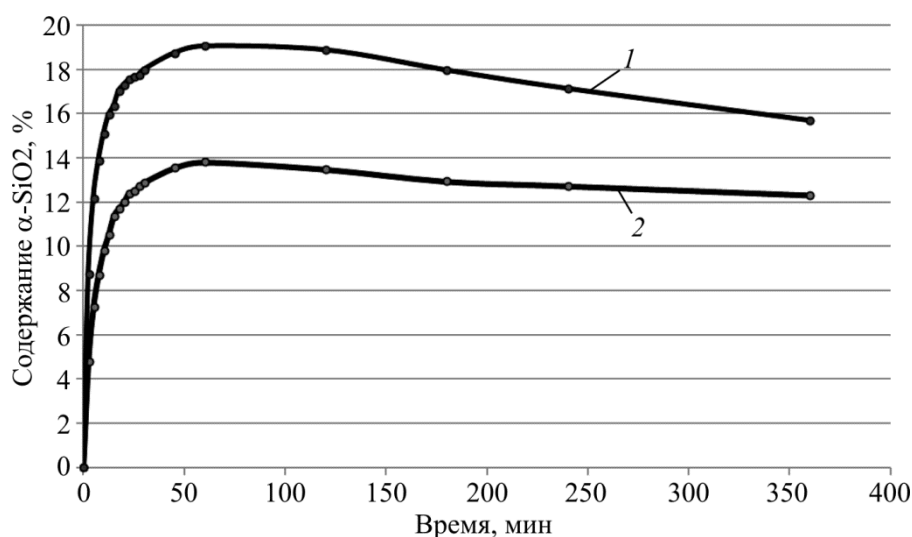


Рис. 3. Кинетика изменения содержания α -SiO₂ в натриевом полисиликатном растворе:

1 – содержание золя Nanosil 20 5 %; 2 – содержание золя Nanosil 20 15 %

Fig. 3. Kinetics of α -SiO₂ content change in sodium polysilicate solution:

1 – Nanosil sol 20 content 5 5 %; 2 – content of sol Nanosil 20 15 %

При смешивании калиевого жидкого стекла с золом образование α - SiO_2 на начальном этапе протекает медленнее по сравнению с натриевым жидким стеклом, конечное их содержание спустя 360 мин ниже, чем для натриевого: 15,68463 % и 6,738839 % соответственно (при содержании золя в количестве 5 %).

Установлено, что при смешивании жидкого стекла с золом кремниевой кислоты вследствие высокой щелочности среды ($\text{pH} = 10,7 \dots 12,41$) обеспечивается высокая скорость растворения коллоидных частиц SiO_2 . Образующийся низкополимерный кремнезем в растворе существует в виде остатков низкополимерных и олигомерных поликремниевых кислот. В результате щелочность снижается и стабилизируется в области значений $\text{pH} = 10,3 \dots 11,4$ в зависимости от содержания золя. По Айлеру, участие ионов OH^- в процессе деполимеризации коллоидного SiO_2 отчасти компенсируется высвобождением гидроксид-ионов в реакции гидролиза и при конденсации остатков кремниевых кислот по мере их накопления в растворе [11]. В связи с этим скорость растворения частиц становится значительно ниже, однако процесс растворения постепенно продолжается.

Для изучения структуры полисиликатных растворов применяли метод нарушения полного внутреннего отражения, который обеспечивает исследование образцов с высоким коэффициентом поглощения [12–14]. На рис. 4 представлен ИК-спектр МНПВО (многократного нарушения полного внутреннего отражения) калиевого жидкого стекла и калиевого полисиликатного раствора в спектральном диапазоне $750\text{--}4350\text{ см}^{-1}$.

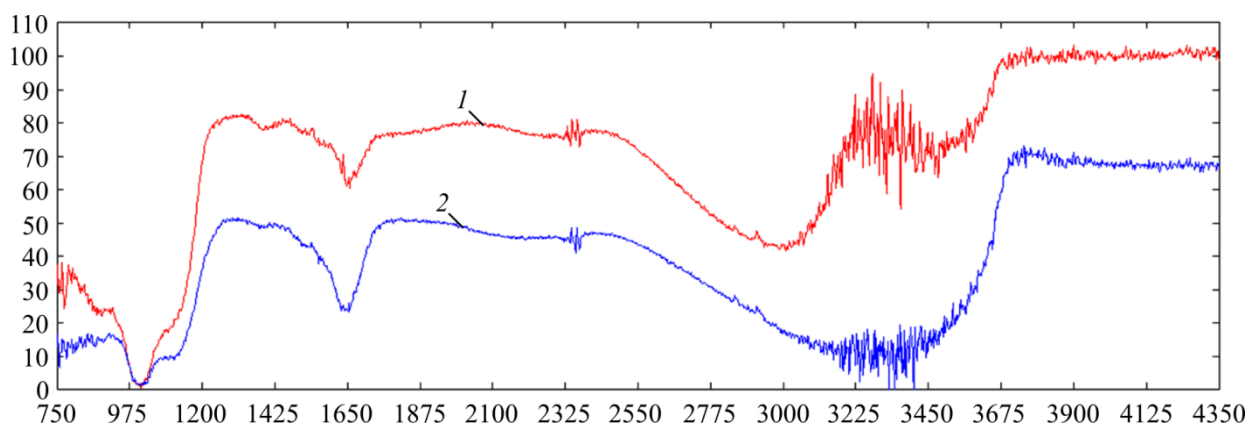


Рис. 4. ИК-спектры калиевого жидкого стекла (1) и калиевого полисиликатного раствора (2) с содержанием золя Nanosil 30 в количестве 15 %

Fig. 4. IR spectra of potassium liquid glass (1) and potassium polysilicate solution (2) with a Nanosil 30 sol content of 15 %

Из рис. 4 видно, что исследуемый калиевый полисиликатный раствор имеет ряд характерных полос поглощения, которые в спектральном диапазоне $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниями Si-O-Si -связей. Углубление полосы 1095 см^{-1} соответствует колебаниям Si-O-Si . Сдвиг полосы в область более высоких частот по сравнению с жидким стеклом (1082 см^{-1}) свидетельствует о большей степени полимеризации. Отражения в области $980\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (912 см^{-1} , см на рис. 4) характеризуют валентные колебания Si-OH -гидроксидов.

Анализ ИК-спектров показывает, что в составе полисиликатного раствора содержится вода. На это указывают широкие полосы отражения с максимумами в 3279 см^{-1} и полосы с максимумами 1630 см^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям молекул воды.

На основе полисиликатного раствора разработана рецептура состава, предназначенного для отделки наружных фасадов и внутренних стен зданий [15]. 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 ч.

Таким образом, проанализирован состав полисиликатных растворов, полученных смешиванием жидкого стекла с золем кремниевой кислоты. Установлено, что полисиликатное связующее характеризуется увеличением доли высокополимерных фракций кремниевого аниона. Это обеспечивает повышение стойкости силикатных покрытий, изготовленных на основе композиций с использованием полисиликатных связующих веществ.

Библиографический список

1. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials // Journal Scientific Israel-Technological Advantages. – 2012. – Vol. 14, № 1. – P. 7–12.
2. Королев Е.В. Проблемы и перспективы нанотехнологий в строительстве // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 2 (16). – С. 200–208.
3. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2012. – Т. 4, № 3. – С. 6–21.
4. Известковые отделочные составы с применением синтезированных алюмосиликатов / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, И.В. Жерновский, М.А. Садовникова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 2. – С. 55–57.
5. Реологические свойства композиционного известкового вяжущего с применением синтетических цеолитов / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Л.В. Макарова, М.А. Садовникова // Известия вузов. Строительство. – 2013. – № 4 (652). – С. 37–42.
6. Логанина В.И., Давыдова О.А. Известковые отделочные составы на основе золь-гель технологии // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 50–51.
7. Figovsky O., Beilin D. Improvement of strength and chemical resistance of silicate polymer concrete // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2009. – Vol. 3, no. 2. – P. 97–101. DOI: 10.4334/IJCSM.2009.3.2.097
8. Получение и применение гидрозолей кремнезема / под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979.
9. Grasshoff K. On the determination of silica in sea water // Deep-Sea Res. – 1964. – Vol. 11, № 4. – P. 74–81.
10. 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.
11. Айлер Р. Химия кремнезема. 2 ч. – М.: Мир, 1982. – 1128 с.
12. Основы золь-гель технологии нанокomпозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: ООО Техномедиа: Элмор, 2008. – 255 с.
13. Кудашов А.А. Исследование качественного и количественного состава золь ортокремневой кислоты // Молодой ученый. – 2013. – № 6. – С. 63–68.
14. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок / И.А. Аверин, С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.С. Никулин, Р.М. Печерская, И.А. Пронин // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 23–25.

15. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Мажитов Е.Б. Разработка рецептуры золь-силикатной краски // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 3. – С. 51–53.

References

1. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials. *Journal Scientific Israel-Technological Advantages*, 2012, vol. 14, no 1, pp. 7–12.
2. Korolev E.V. Problemy i perspektivy nanotekhnologii v stroitel'stve [Problems and prospects of nanotechnology in construction]. *Izvestiya KazGASU*, 2011, no. 2 (16), pp. 200-208.
3. Figovsky O.L., Kudryavtsev P.G. Zhidkoe steklo i vodnye rastvory silikatov, kak perspektivnaia osnova tekhnologicheskikh protsessov polucheniia novykh nanokompozitsionnykh materialov [Liquid glass and aqueous solutions of silicates, as a promising base of technological processes for obtaining new nanocomposite materials]. *Nanotechnologies in construction: a scientific Internet journal*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 6-21.
4. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Zhernovsky I.V., Sadovnikova M.A. Izvestkovye otdelochnye sostavy s primeneniem sintezirovannykh aliumosilikatov [Liming finishing compositions with the use of synthesized aluminosilicates]. *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after. V.G. Shukhov*, 2014, no. 2, pp. 55-57.
5. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Makarova L.V., Sadovnikova M.A. Reologicheskie svoystva kompozitsionnogo izvestkovogo viazhushchego s primeneniem sin-teticheskikh tseolitov [Reological properties of the composite lime binder with the use of synthetic zeolites]. *Izvestiia Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Stroitel'stvo*, 2013, no. 4 (652), pp. 37-42.
6. Loganina V.I., Davydova O.A. Izvestkovye otdelochnye sostavy na osnove zol'-gel' tekhnologii [Lime finishing compositions on the basis of sol-gel technology]. *Building materials*, 2009, no. 3, pp. 50-51.
7. Figovsky O., Beilin D. Improvement of strength and chemical resistance of silicate polymer concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 97-101. DOI: 10.4334/IJCSM.2009.3.2.097.
8. Poluchenie i primeneniye gidrozolei kremnezema [Preparation and use of silica hydrosols]. Ed. Yu.G. Frolov. Moscow, Proceedings of the Moscow Chemical Technical institute Mendeleyev, 1979, p. 37.
9. Grasshoff K. On the determination of silica in sea water. *Deep-Sea Res.*, 1964, vol. 11, no. 4, pp. 74-81.
10. 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, no. 2.
11. Eiler P. Khimiia kremnezema [Chemistry of silica]. Vol. 2: Moscow, Mir, 1982, 1128 p.
12. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu. M., Shilova O.A. Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanokompozitov [Fundamentals of sol-gel technology of nanocomposites]. Saint Petersburg, Tehnomedia, Elmore, 2008, 255 p.
13. Kudashov A.A. Issledovanie kachestvennogo i kolichestvennogo sostava zolei ortokremnevoi kisloty [Investigation of the qualitative and quantitative composition of the sols of orthosilicic acid]. *Young Scientist*, 2013, no. 6, pp. 63-68.
14. Averin I.A., Karpova S.S., Moshnikov V.A., Nikulin A.S., Pecherskaya P.M., Pronin I.A. Upravlyaemyi sintez tonkikh steklovidnykh plenok [Managed synthesis of thin glassy films]. *Nano- and microsystem technology*, 2011, no. 1, pp. 23-25.
15. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov E.B. Razrabotka retseptury zol'-silikatnoi kraski [Development of the formulation of sol-silicate paint]. *Regional architecture and construction*, 2017, no. 3, pp. 51-53.