

Для цитирования:

Разговоров П.Б. Физико-механические свойства композиций из модифицированного натриевого жидкого стекла и каолина. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 106–111.

For citation:

Razgovorov P.B. Physico-mechanical properties of compositions from modified sodium liquid glass and kaolin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 106–111.

УДК 665.109:54.549

П.Б. Разговоров

Павел Борисович Разговоров (✉)

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ул. Жиделёва, 1, Иваново, Российская Федерация, 153002

E-mail: razgovorov@isuct.ru (✉)

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО
НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА И КАОЛИНА**

Установлены реологические характеристики композиций на основе неорганического полимера – натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом и смешанного в научно-обоснованной пропорции с типовыми неорганическими наполнителями и каолином в пигментной части, при которых обеспечивается повышенное время их жизни (≥ 120 сут.). Выявлено, что введение в композиции до 20 масс. % бутадиен-стирольного латекса и в состав пигментной части, дополнительно к мелу, 15-30 масс. % каолина взамен диоксида титана позволяет получать экономичные и стабильные при хранении материалы, пригодные для защиты и декоративной отделки фасадов зданий и сооружений.

Ключевые слова: модифицированное натриево жидкое стекло, бутадиен-стирольный латекс, каолин, реологические характеристики, физико-механические свойства

UDC 665.109:54.549

P.B. Razgovorov

Pavel B. Razgovorov (✉)

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Zhidelyova st., 1, Ivanovo, 153002, Russia

E-mail: razgovorov@isuct.ru (✉)

**PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS FROM MODIFIED SODIUM
LIQUID GLASS AND KAOLIN**

The physic-mechanical properties of the compositions based on inorganic polymer – sodium liquid glass modified with carbamide and mixed in a scientific proportions with typical inorganic additives and kaolin in the pigment part providing the increase in their lifetime (≥ 120 days) was studied. It was revealed that the introduction to the composition of 20 wt. % of styrene-butadiene latex

and introduction to composition of the pigment part additionally of chalk of 15-30 wt. % of kaolin instead of the titanium dioxide allows obtaining cost-effective, storage-stable materials suitable for the protection and decoration of facades of buildings and structures. Rheological characteristics of sustainable materials were the following: full power of flowing is 1.5–2.3 MW/m³; power to the destruction of coagulation structure is 0.45-0.80 MW/m³; consistency constant is 20–36 Pa·s; flow index is 0.30–0.50. The talc should be used as second filler at the preparation of light-colored compositions. Iron minium (Fe₂O₃) is one of the best components for a colored pigment mixture additionally including kaolin (30 wt. %). Recommended weight ratio of iron minium: kaolin is 2: 1. This protective material is characterized by the following parameters: full power of flowing is 1.8–2.1 MW/m³, power for the destruction of coagulation structure is 0.70 MW/m³ and the flow index is 0.50.

Key words: modified sodium silicate, styrene-butadiene latex, kaolin, rheological characteristics, physico-mechanical properties

ВВЕДЕНИЕ

Каолин отечественных месторождений является одним из наиболее доступных и перспективных наполнителей пигментной части силикатных композиций. Стоимость каолина после отмучивания и прокаливания, как правило, не превышает 15000 руб./т. С другой стороны, использование в качестве связующего растворов силиката натрия (натриевого жидкого стекла) также является весьма перспективным, поскольку получаемые составы характеризуются нетоксичностью и, при условии грамотного их модифицирования с целью повышения жизнеспособности [1], высоким сроком службы. В качестве добавок-модификаторов к неорганическому полимеру – натриевому жидкому стеклу в [1-3] предлагаются карбамид и бутадиен-стирольный латекс (ЛБС), совместное применение которых обеспечивает не только стабилизацию свойств композиций при хранении, но и положительно сказывается на водоустойчивости таковых после нанесения на минеральную поверхность. Устойчивость к воздействию влаги наполненных каолином композиций, полученных из модифицированного натриевого жидкого стекла и используемых для защиты фасадов зданий и сооружений, имеет первостепенное значение. В связи с вышеизложенным, дополнительно к реологическим характеристикам жидких стекол, обработанных карбамидом [4], необходимо и целесообразно представить физико-механические свойства усложненных систем при критической концентрации в них твердой фазы (каолина и др.), по аналогии с представленными ранее работами [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиции (Км) для защиты и декоративной отделки фасадов зданий и сооружений приготавливали следующим образом. Натриевое жидкое

стекло с силикатным модулем 2,7-3,2 и плотностью 1,36-1,41 г/см³ обрабатывали карбамидом при 70 °С [2]. К полученному модифицированному продукту (СНК) добавляли бутадиен-стирольный латекс СКС-65-ГП в количестве 18 масс. % [1, 3], после чего смешивали и перетирали с неорганическими наполнителями и пигментами – каолином, мелом, тальком, TiO₂, Fe₂O₃. Дисперсность Км для защиты и декоративной отделки фасадов зданий и сооружений допускается в пределах 60-150 мкм по прибору «Клин»; большинство опытных образцов имело степень перетирания ≤ 60-80 мкм. Реологические характеристики композиций получали с использованием прибора «Реотест-2» (Германия); их физико-механические свойства изучали по методикам, приведенным в [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают опытные данные, дисперсионные силикатные Км, где каолин является единственным компонентом пигментной части (ПЧ) (табл. 1, Км № 1), обладают достаточно прочной коагуляционной структурой ($N = 1,34 \text{ МВт/м}^3$) и характеризуются высоким значением константы консистенции ($\eta_0 = 183,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$), а также индексом течения 0,15 (табл. 2). При хранении Км в течение 24 ч наблюдается упрочнение структуры, в то время как индекс течения увеличивается в 1,6 раза. О возможности разжижения систем типа каолин – водорастворимый силикат в первые часы хранения имеются сведения в давно опубликованных отечественных трудах [7], а также относительно свежих зарубежных [8] работах. Однако в присутствии ЛБС этот эффект в явной форме не выражен, с учетом возможности его частичной сорбции на поверхности каолина (емкость монослоя 0,36 ммоль/г при расчетном коэффициенте диффузии $\approx 0,41 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Пологий участок

реологической кривой для Км № 1 наблюдается при напряжении сдвига до 400–420 Па (рис. 1, а). Хотя физико-механические характеристики материала «СНК–ЛБС–каолин» позволяют наносить его на поверхность без растекания [1], он является неустойчивым к воздействию влаги (табл. 3).

Введение в состав твердой части такой Км традиционных пигментов и наполнителей – мела, талька TiO_2 и Fe_2O_3 – изменяет ход коагуляционных процессов в системе и свойства кристаллизационной структуры после удаления влаги. Так, дополнительное присутствие в ПЧ мела и железного сурика (каолин 50 масс. %, мел 35 масс. %, железный сурик 15 масс. %), при небольшом увеличении влаги (табл. 1, Км № 2), приводит к тому, что константа консистенции уменьшается в 2-3 раза, а индекс течения снижается на 21% (табл. 2). Однако, в отличие от Км № 1, по истечении 24 ч характеристики N и ΔN для Км № 2 возрастают лишь на 15-20 %. Это объясняется тем, что в смеси каолин – мел последний, обладая иным типом упаковки частиц, ослабляет коагуляционные связи в дисперсионной среде. Это сказывается и на поведении реологических кривых, пологий участок которых по оси абсцисс соответствует ≈ 180 Па (рис. 1, б). Прочностные характеристики Км № 2

выше, чем у Км № 1 (табл. 3); также уменьшается вымеливание и в 3,2 раза смываемость пленки при нагрузке.

Наличие в пигментной части силикатной Км каолина (30 масс. %) и талька (20 масс. %) в отсутствие Fe_2O_3 (табл. 1, Км № 3), при содержании мела 50 масс. %, способствует увеличению прочности коагуляционной структуры по сравнению с Км № 2 приблизительно в 1,5 раза (табл. 2). При этом константа консистенции снижается, индекс течения возрастает вдвое; пологая часть реологической кривой проявляется в диапазоне 300-400 Па (рис. 1в). Таким образом, уменьшение содержания каолина в твердой части Км с 50 до 30 масс. % за счет введения 20 масс. % талька, дает синергетический эффект в отношении прочности коагуляционной структуры, позволяет повысить щелоче- и водоустойчивость Км, на 15 % – твердость получаемой пленки и на 20% снизить ее смываемость при механическом воздействии под нагрузкой 20 Н (табл. 3). По истечении 24 ч наблюдается некоторое повышение значений N и ΔN для Км № 3 (табл. 2), что указывает на стабилизацию коагуляционных связей между дисперсными частицами.

Таблица 1

Составы композиций из СНК, бутадиен-стирольного латекса с включением различных наполнителей в пигментную часть

Table 1. Compositions of the modified sodium silicate styrene-butadiene latex with the inclusion of various additives in the pigment part

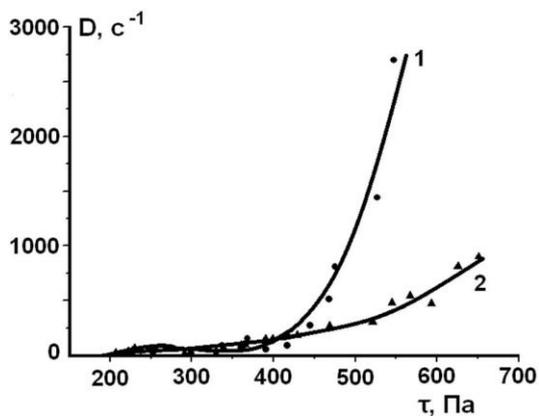
№ Км	СНК, мас. %	Вода, мас. %	ЛБС, мас. %	Неорганические наполнители в пигментной части, мас. %					рН
				Каолин	Мел	Тальк	TiO_2	Fe_2O_3	
1	30,0	12	18	40,0	–	–	–	–	9,2
2	27,0	14	18	20,5	14,4	–	–	6,1	9,2
3	27,0	14	18	12,3	20,5	8,2	–	–	9,1
4	27,0	14	18	6,1	22,5	–	–	12,3	9,3
5	27,0	14	18	–	20,5	8,2	12,3	–	9,2

Таблица 2

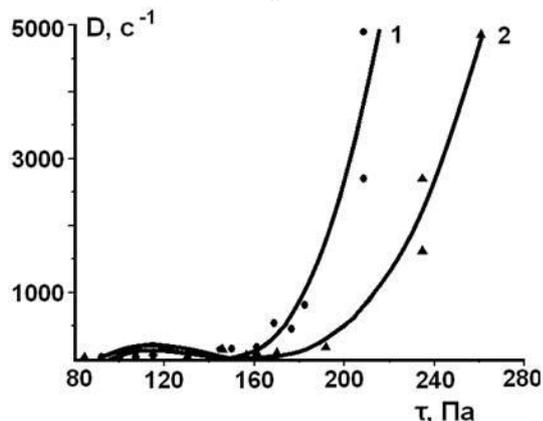
Реологические характеристики композиций из СНК, включающих различные неорганические наполнители в пигментной части

Table 2. Rheological characteristics of the compositions from styrene-butadiene latex including different inorganic fillers in the pigment part

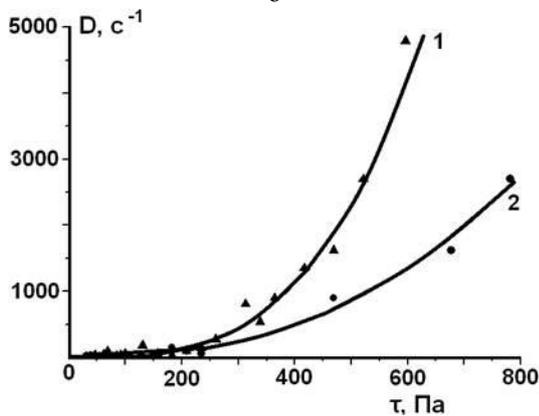
№ Км	Полная мощность на течение, N , кВт/м ³		Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , кВт/м ³		Константа консистенции, η_0 , Па·с		Индекс течения, n	
	свеже-пригот.	через 24 ч	свеже-пригот.	через 24 ч	свеже-пригот.	через 24 ч	свеже-пригот.	через 24 ч
1	1341	1968	584	764	183,2	120,0	0,15	0,24
2	956	1133	432	496	60,5	66,1	0,14	0,17
3	1517	2234	452	770	26,8	21,2	0,41	0,43
4	1769	2120	510	691	35,7	21,8	0,31	0,50
5	972	2068	332	801	26,4	56,1	0,27	0,27



а



б



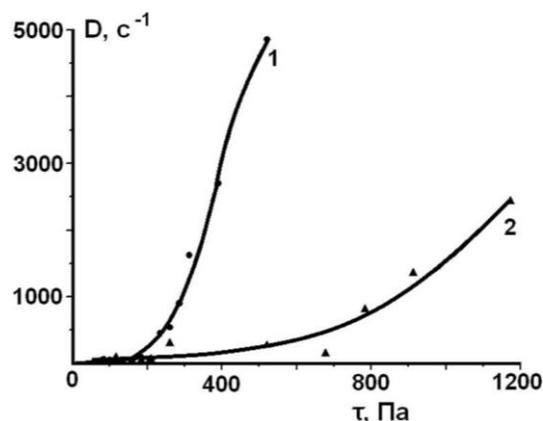
в

Рис. 1. Кривые течения при 20 °С композиций из натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом, бутадиенстирольным латексом и различных неорганических наполнителей: а – каолин; б – каолин – мел – Fe₂O₃; в – каолин – мел – тальк; 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция после 24 ч хранения

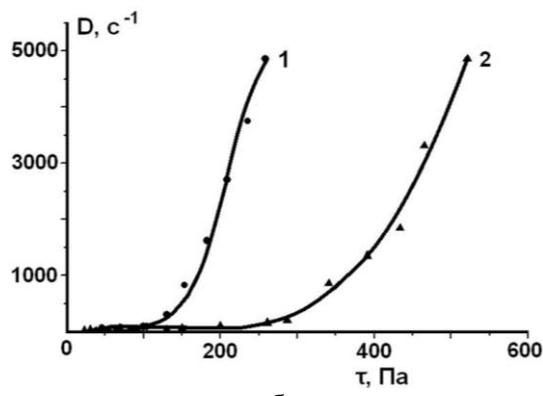
Fig. 1. Flow curves at 20 °C of the compositions from liquid sodium glass modified with carbamide styrene-butadiene latex and various inorganic additives. а – kaolin; б – kaolin – chalk – oxide ferric; в – kaolin – chalk – talc; 1 – freshly prepared composition; 2 – composition after 24 h

С другой стороны, ПЧ, где тальк отсутствует и содержание каолина снижено до 15 масс. %, а в системе преобладают мел (55 масс. %) и Fe₂O₃ (30 масс. %, табл. 1, Км № 4), обеспечивает реологические свойства по сравнению с Км № 3

(рис. 2а). В процессе хранения такой композиции на 35% возрастает прочность коагуляционной структуры (ΔN), а пологий участок на кривой течения (рис. 2а) наблюдается при напряжении сдвига 500-600 Па. Это свидетельствует об упрочнении во времени структуры Км № 4 за счет образования большего числа коагуляционных связей между частицами, что следует, на наш взгляд, отнести на счет действия Fe₂O₃. Такая композиция, как и Км № 3, водоустойчива и дает твердые пленки (0,34 у.ед.) с малой смываемостью (7,2%) при воздействии на них нагрузки 20 Н (табл. 3), однако менее экономична.



а



б

Рис. 2. Кривые течения при 20 °С композиций из натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом и ЛБС с повышенным содержанием Fe₂O₃ (а) и заменой каолина на TiO₂ (б). Состав ПЧ: а – каолин – мел – Fe₂O₃; б – мел – тальк – TiO₂. 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция после 24 ч хранения

Fig. 2. Flow curves at 20°C of the compositions of liquid sodium glass modified with carbamide and styrene-butadiene latex with a higher content of Fe₂O₃ (а) and kaolin replacement on titanium dioxide (б). Components of the pigment part: а – kaolin – chalk – Fe₂O₃; б – chalk – talc – titanium dioxide; 1 – freshly prepared composition; 2 – composition after 24 h

Использование взамен каолина диоксида титана (30 масс. %), по сравнению с Км № 3, изначально дает системы с менее прочной (в 1,5 раз) коагуляционной структурой (табл. 2, Км № 5).

Однако при хранении в течение 24 ч мощность на разрушение их также достигает $0,8 \text{ МВт/м}^3$. Следовательно, как и в случае введения Fe_2O_3 , для стабилизации структуры композиции требуется определенное время. Так, 1 сут. достаточно, чтобы пологая часть реологической кривой сдвинулась по оси абсцисс от 100-125 до 250-300 Па (рис. 2б, кр. 1 и 2). Физико-механические свойства близки к таковым для композиций №№ 3, 4 (табл. 3), однако следует иметь в виду, что титансодержащие составы гораздо дороже ($\sim 40000 \text{ руб./т}$), чем композиции, включающие каолин ($\leq 15000 \text{ руб./т}$). Полученные данные согласуются с результатами исследований [9], подчеркивающими, что смеси каолина с тальком (соединения алюминия и магния) в растворах латексов так же, по-видимому,

как и в растворах силиката натрия, дают более прочную коагуляционную структуру, чем смеси каолина с мелом или каолин как индивидуальный наполнитель. Давно известно [10, 11], что возможность получения структуры металл (Me) – кислород (O) с минимальными расстояниями выскока, если в качестве Me в силоксановой цепочке присутствуют Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} . При этом алюминий, входящий в состав каолина в значительном количестве (содержание глинозема 39,5 масс. %), занимает особое место в ряду р-элементов III группы. В виду небольшого радиуса и слабой поляризуемости электронного остова $2p^6$ он обеспечивает наиболее высокую прочность связей [12].

Таблица 3

Физико-механические свойства отвержденных силикатных композиций, включающих каолин в пигментной части

Table 3. Physico-mechanical properties of the cured silicate compositions including kaolin in the pigment part

№ Км	Время отверждения, ч, не более	Прочность на изгиб, мм	Твердость по маятниковому прибору, у.ед.	Щелочестойкость, через 24 ч	Водоустойчивость, через 24 ч	Смываемость пленки при нагрузке 20 Н, %	Время жизни Км, сут.
1 (100% от массы ПЧ)	8	15	0,27	сильно вымеливает	сильно вымеливает	32,0	120
2 (50% от массы ПЧ)	8	10	0,29	слабо вымеливает	слабо вымеливает	10,2	120
3 (30% от массы ПЧ)	8	10	0,33	без изменений	без изменений	8,3	120
4 (15% от массы ПЧ)	8	10	0,34	без изменений	без изменений	7,2	120
5 (0% от массы ПЧ)	8	10	0,34	без изменений	без изменений	6,7	120

Таким образом, установлено, что введение в композиции на основе модифицированных карбамидом растворов силиката натрия (СНК) бутадиен-стирольного латекса (до 20 масс. %), а в состав пигментной части, дополнительно к мелу, 15–30 масс. % наполнителя каолина взамен TiO_2 позволяет получать экономичные и жизнеспособные (≥ 120 сут.) материалы, которые можно использовать для защиты минеральных поверхностей. Определены реологические характеристики таких жизнеспособных материалов: полная мощность на течение $1,5\text{--}2,3 \text{ МВт/м}^3$; мощность на разрушение коагуляционной структуры $0,45\text{--}0,80 \text{ МВт/м}^3$; константа консистенции 20-36 Па·с; индекс течения

0,30-0,50. В качестве второго наполнителя при получении композиций светлых тонов целесообразно использовать тальк, а железный сурик (основное соединение – Fe_2O_3) является одним из лучших компонентов для цветных пигментных смесей, дополнительно содержащих каолин (30 масс. %). Рекомендуемое массовое отношение железный сурик: каолин составляет 2:1. При этом защитный материал, согласно модели Максвелла-Шведова и Кельвина, описанной в [13], характеризуется следующими реологическими свойствами: полная мощность на течение $1,8\text{--}2,1 \text{ МВт/м}^3$; мощность на разрушение коагуляционной структуры $0,5\text{--}0,7 \text{ МВт/м}^3$; константа консистенции 22-36 Па·с; индекс течения 0,31-0,50.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Разговоров П.Б.** Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 32 с.

REFERENCES

1. **Razgovorov P.B.** Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).

2. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Койфман З.Ц., Терская И.Н.** Исследование механизма модификации жидких стекол мочевиной. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1993. Т. 36. Вып. 1. С. 68-70.
3. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А.** Строительная силикатная краска на основе модифицированного натриевого жидкого стекла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1995. Т. 38. Вып. 1-2. С. 183-185.
4. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Алексеев С.М., Терская И.Н.** Реологические свойства модифицированных систем на основе силиката натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1992. Т. 35. Вып. 11-12. С. 146-149.
5. **Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Разина Ж.В.** Формование сорбента из модифицированной глины месторождений Ивановской области. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 87-90.
6. **Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б., Кухоль О.Б.** Экструзионное формование блочных сорбентов для очистки растительных масел. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 89-92.
7. **Григорьев П.Н., Матвеев М.А.** Растворимое стекло. М.: Промстройиздат. 1956. 444 с.
8. **Fortuna D.M., Martini E., Renzicchi S.** Liquefaction of mixture of glassy porcelain without use of liquid glass. *Ceramic World Review.* 2010. P. 32-36.
9. **Пен Р.З., Чендылова Л.В., Шапиро И.Л.** Реологические свойства меловальных суспензий. 4. Прочность коагуляционных структур. *Химия растительного сырья.* 2004. № 4. С. 11-15.
10. **Сычев М.М.** Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.
11. **Барвинок Г.М., Сычев М.М., Воронович А.Н., Богомолова Н.Н.** Связки на основе гидроксочлоридов кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия. *Неорг. материалы.* 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 2067-2069.
12. **Барвинок Г.М., Сычев М.М., Касабян С.Р.** О роли «наполнителя» в формировании свойств композиции связка-наполнитель. *Журн. прикл. химии.* 1983. Т. 56. Вып. 1. С. 207-210.
13. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П.** Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М.: КРАСАНД. 2012. 320 с.
2. **Razgovorov P.B., Ignatov V.A., Koifman Z.Ts., Terskaya I.N.** Study of the mechanism of modification of liquid glasses by urea. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1993. V. 36. N 1. P. 68-70 (in Russian).
3. **Razgovorov P.B., Ignatov V.A.** Building silicate paint on the basis of the modified sodium liquid glass. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1995. V. 38. N 1-2. P. 183-185 (in Russian).
4. **Razgovorov P.B., Ignatov V.A., Alekseev S.M., Terskaya I.N.** Rheological properties of the modified systems based on sodium silicate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1992. V. 35. N 11-12. P. 146-149 (in Russian).
5. **Zakharov O.N., Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Razina Zh.V.** Sorbent forming from modified clay of Ivanovo region field. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 2. P. 87-90 (in Russian).
6. **Prokofiev V.Yu., Zakharov O.N., Razgovorov P.B., Kukhool O.B.** Extrusion formation of monolithic block sorbents for vegetable oils purification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 3. P. 89-92 (in Russian).
7. **Grigoriev P.N., Matveev M.A.** Water-soluble glass. M.: Promstroiyizdat. 1956. 444 p. (in Russian).
8. **Fortuna D.M., Martini E., Renzicchi S.** Liquefaction of mixture of glassy porcelain without use of liquid glass. *Ceramic World Review.* 2010. P. 32-36.
9. **Pen R.Z., Chendylova L.V., Shapiro I.L.** Rheological properties of the coaters suspension. 4. The strength of coagulating structures. *Khimiya rastitel'nogo syriya.* 2004. N 4. P. 11-15 (in Russian).
10. **Sychev M.M.** Inorganic glues. L: Khimiya. 1986. 152 p. (in Russian).
11. **Barvinok G.M., Sychev M.M., Voronovich A.N., Bogomolova N.N.** Bunches on the basis of cobalt-, nickel-, copper, zinc- and cadmium hydroxychlorides. *Neorg. Materialy.* 1979. V. 35. N 11. P. 2067-2069 (in Russian).
12. **Barvinok G.M., Sychev M.M., Kasabyan S.R.** About the role of filler in the properties by composition bunch and filler. *Zhurn. Prikl. Khim.* 1983. V. 56. N 1. P. 207-210 (in Russian).
13. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Ilyin A.P.** Fundamentals of physic-chemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. M.: KRASAND. 2012. 320 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.07.2016
Принята к опубликованию 05.09.2016

Received 06.07.2016
Accepted 05.09.2016