

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5a27cb84383e09.39945102

Павленко А.В., аспирант,
Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМЫ МЕТИЛСИЛИКОНАТ НАТРИЯ – НИТРАТ ВИСМУТА*

yrndo@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы агрегативной устойчивости системы метилсиликонат натрия – нитрат висмута, используемой для получения металлоолигомеров по золь-гель технологии, а также исследования гидродинамической активация данной водной суспензии. Разработана теоретическая модель взаимодействия метилсиликоната натрия в водно-спиртовом растворе с нитратом висмута (III) в ацетоновом растворе, подкисленном азотной кислотой по золь-гель технологии с образованием коллоидной твердой фазы, обладающей высокой агрегативной неустойчивостью, которая значительно интенсифицируется в результате воздействия гидродинамической кавитацией (ультразвука) и введения в суспензию высокодисперсного оксида висмута (III). Агрегация твердых частиц до размеров 100–500 мкм в суспензии, подвергнутой УЗ-обработке протекала в 3 раза быстрее, чем в суспензии не подвергнутой УЗ-обработке, что вызвано механоактивацией твердых частиц при УЗ-кавитации суспензии и как следствие повышению их агрегативной неустойчивости. Образование наиболее крупных частиц (1000 мкм) наблюдалось в суспензии, подвергнутой УЗ-обработке через 6 мин против 12 мин в суспензии без УЗ-обработке.

Ключевые слова: метилсиликонат натрия, нитрат висмута, покрытия, дисперсность, агрегация, устойчивость, свойства.

Введение. Одним из актуальных направлений создания высокодисперсных металлоолигомерных, наполнителей полимеров с заданными свойствами является метод золь-гель технологии. Данный метод имеет ряд преимуществ: высокую степень гомогенизации образующихся продуктов, низкие температуры синтеза, а, следовательно, пониженные энергозатраты и упрощенную технологическую схему производства. Перспективным является использование водорастворимых химически активных органосилоксанов и на их основе получение металлоолигомеров [1].

Разработка высокодисперсных металлоорганосилоксановых наполнителей с модифицированной поверхностью позволит решать многие важные проблемы в области радиационного материаловедения, в том числе и при создании новых видов полимерных композиционных радиационно-защитных материалов с повышенными физико-механическими, радиационными, химическими, и технологическими характеристиками [2]. Необходим новый технологический подход к решению поставленной комплексной задачи.

Для синтеза высокодисперсного наполнителя для полимерных матриц необходимо выполнение следующих требований:

- частицы порошка должны быть монодисперсными;
- размер частиц порошка не более 5 мкм;
- порошки должны быть однофазными по минеральному составу.

В связи с этим в данной работе рассмотрены вопросы агрегативной устойчивости системы метилсиликонат натрия – нитрат висмута, используемой для получения металлоолигомеров по золь-гель технологии, а также исследования гидродинамической активация данной водной суспензии.

Методика. Для синтеза в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NBS-материал) использован водно-спиртовой раствор метилсиликоната натрия (МСН) $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$ и раствор пятиводного нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне, подкисленный азотной кислотой. Расчетные количества исходных компонентов взяты исходя из возможности получения стабильного силиката висмута состава $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

Фракционный состав свежеприготовленной суспензии, полученной в результате смешения расчетной концентрации водно-спиртового раствора метилсиликоната натрия (МСН) и ацетонового раствора нитрата висмута, подкисленного азотной кислотой исследован методом лазерного рассеивания на дифракционном микроанализаторе «Frisch Analysete 22 Nano Tec Plus».

Основная часть. Наиболее доступными и эффективными гидрофобизаторами многих видов неорганических материалов среди кремнийорганических соединений являются органо-силиконаты натрия. Эти соединения, обладающие строением $\text{HO}[\text{RSi}(\text{ONa})\text{O}]_n\text{H}$ (где: $n=3-16$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и др.) в водном растворе распадаются на мономерные молекулы $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, и димеры.

Алкилсиликонаты натрия образуют практически нерастворимые в воде соединения со многими растворимыми в воде солями многих металлов. Необходимо было выяснить, будет ли ион висмута при диссоциации нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в водном растворе замещать ион натрия в силанолятной группе ($\text{Si}-\text{ONa}$) метилсиликоната натрия.

Кислотные признаки нитрата висмута проявляются в характере гидролиза, который преобладает над электролитической диссоциацией:



Ионы висмута в растворе не обнаружены,

т.к. даже в сильно кислых средах гидролизует до одновалентного иона висмута (BiO^+), ионный радиус которого равен 0,222 нм. Ионный радиус Na^+ равен 0,116 нм, что в 1,91 раза меньше ионного радиуса (BiO^+). Следовательно, согласно правилу изоморфизма В.М. Гольдшмидта ("изоморфизм возможен, если ионные радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более 15 %) можно предположить, что висмут-ион не может изоморфно заместить ион натрия в силанолятной группе метилсиликоната (МСН) [3, 4].

Данное предположение находит подтверждение при анализе ИК-спектра синтезированного порошка, полученного в результате смешения водно-спиртового раствора МСН с ацетоновым раствором нитрата висмута, отмытого в дистиллированной воде и высушенного при 100 °С. Так характерная полоса поглощения в ИК-спектре синтезированного продукта для силанолятной ($\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$)- группы при 935 cm^{-1} сохраняется (рис. 1).

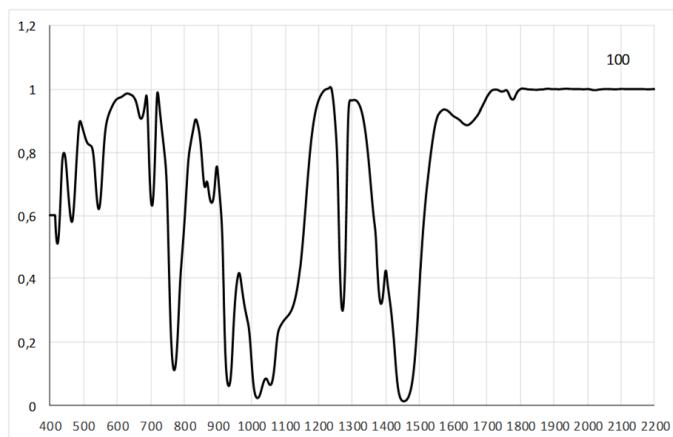
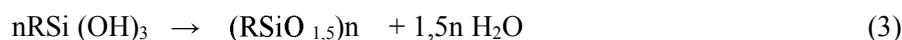


Рис. 1. ИК-спектр системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (HBC- материал)

При обработке неорганических материалов алкилсиликонатами натрия гидрофобные алкил-

полисиликонатные слои образуются также в результате реакции карбонизации с углекислотой воздуха:



Гидрофобная силикатная пленка на поверхности неорганического материала по реакциям (2 и 3) образуется в течение 1–2 суток.

При смешении щелочного раствора МСН и раствора нитрата висмута в осадок выпадает гидроксид висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$:



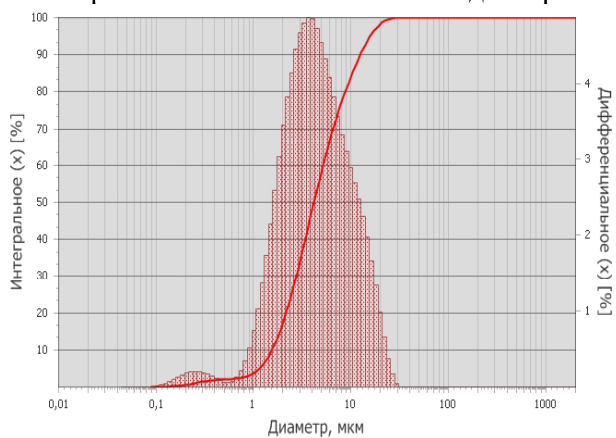
который при 100 °С переходит в оксид висмута Bi_2O_3 . Следовательно, при температуре 100 °С и

выше возможно протекание процесса поликонденсации между гидроксильными OH -группами образующимися полиметилсиликонатом натрия и гидроксидом висмута, что подтверждено экспериментально.

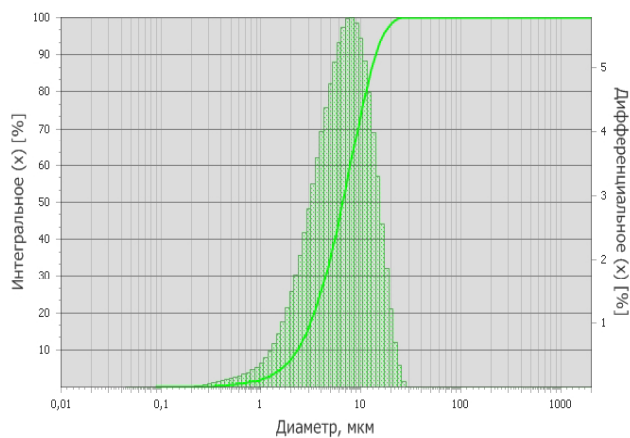
На рис. 2 представлены кинетические интегральные и дифференциальные кривые распределения по размерам твердых частиц в суспензии. В начальный период (1–2 мин.) образования твердой фазы твердые частицы находились в двух дисперсных состояниях (0,1–0,5 мкм.

и 1–10 мкм). По-видимому, наиболее высокодисперсные частицы (0,1–0,5 мкм) могут быть представлены образованием коллоидного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в виде золя в результате разрушения азотной кислотой части молекул МСН.

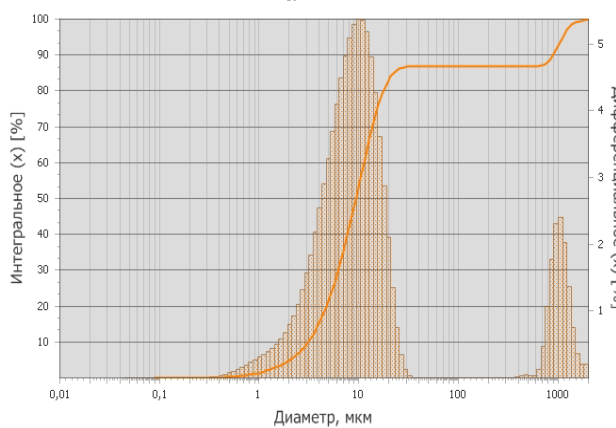
Через 8 мин. наиболее высокодисперсные



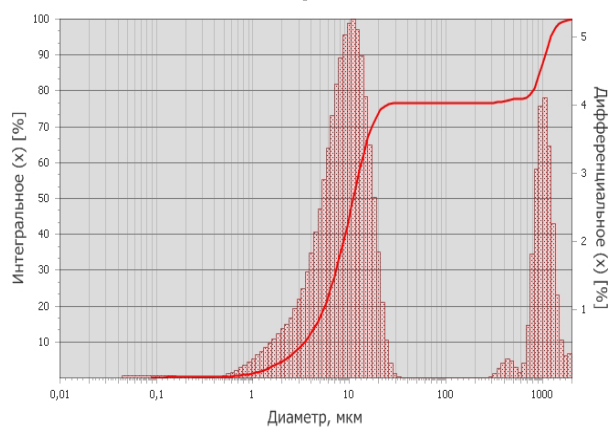
а



б



в



г

Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по размерам твердых частиц в суспензии системы (МСН – нитрат висмута): а) 2 – 4 мин ; б) 4 – 8 мин.; в) 6 – 12 мин.; г) 8 – 16 мин

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о высоком энергетическом уровне твердых частиц в растворе системы (МСН – нитрат висмута) в связи с их высокой удельной поверхностью ($26500 \text{ см}^2/\text{см}^3$), что и обуславливает их агрегативную неустойчивость.

Одним из эффективных способов активации воды является ультразвуковое (УЗ-) воздействие, относящееся к механическим способам диспергирования. Данный метод активации воды характеризуется универсальностью и эффективностью.

При воздействии на водный раствор УЗ-излучения происходят сложные физико-механические процессы, появляются зоны повышенного и пониженного давления. В зонах повышенного давления создаются кавитационные каверны (микропузырьки), а в зонах пониженного давления происходит интенсивное схлопывание микрокаверн, что аналогично образованию микровзрывов.

Аналогичная свежеприготовленная водная

частицы (0,1–0,5 мкм) в системе не наблюдались. Через 12 мин. происходила заметная агрегация твердых частиц и их размер достигал 1000 мкм. Количество таких агрегатов в дальнейшем непрерывно возрастало.

суспензия в системе (МСН - нитрат висмута) подвергалась УЗ-обработке (частота 22 кГц, интенсивность излучения $60 \text{ Вт}/\text{см}^2$, время обработки 10 с.).

Известно, что УЗ-обработка изменяет водородный показатель (рН), поверхностное натяжение, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал и ряд других показателей воды. Вода обладает кислотно-основными буферными свойствами (рН-const) и изменение рН воды может быть связано с изменением концентрации ионов H^+ и OH^- , что приводит к потере буферной способности воды. УЗ-активация воды приводила к возрастанию рН воды от 7,0 до 8,4 что может вызвать щелочную активацию минеральных фаз в водной суспензии, придавая поверхности минеральных фаз основной характер. По данным [5] метастабильное состояние воды сохраняется в течение 30 мин. Таким образом, УЗ-обработка приводит к подщелачиванию воды.

УЗ-обработка суспензии приводила к диспергации частиц твердой фазы (рис. 3). Доля высокодисперсных частиц размером от 0,01 мкм до 0,5 мкм возрастало до 43,6 %, тогда как без УЗ-обработки этот показатель составлял 19,4 %, т.е.

УЗ-обработка суспензии способствовала возрастанию высокодисперсных частиц в 2,25 раза. Удельная поверхность твердых частиц в суспензии после УЗ-обработке также возрастало с 26084 см²/см³ (без УЗ-обработке до 38563 см²/см³ (с УЗ-обработкой), т.е. в 1,5 раза (рис. 4).

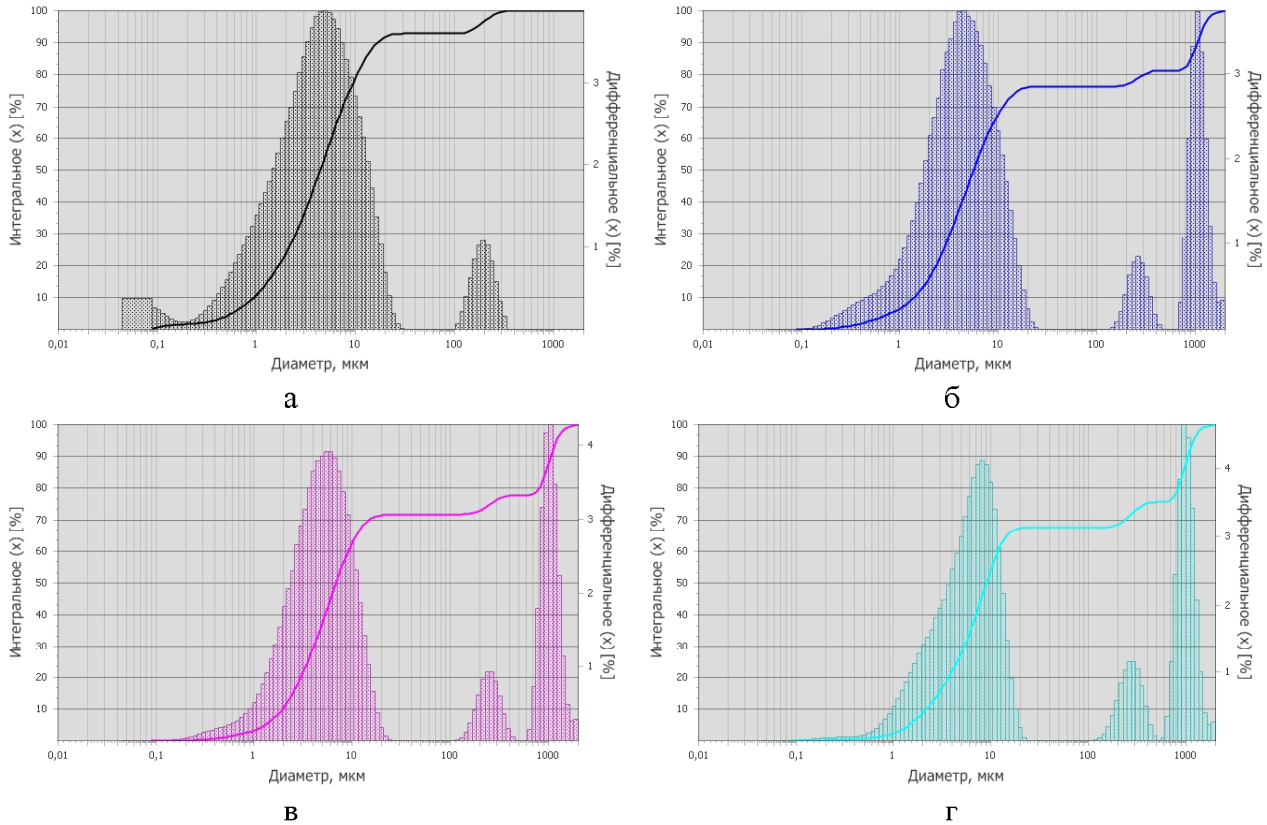


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по размерам твердых частиц в суспензии системы (МСН – нитрат висмута), подвергнутой УЗ-обработке: а) 2 – 4 мин.; б) 4 – 8 мин.; в) 6 – 12 мин.; г) 8 – 16 мин.

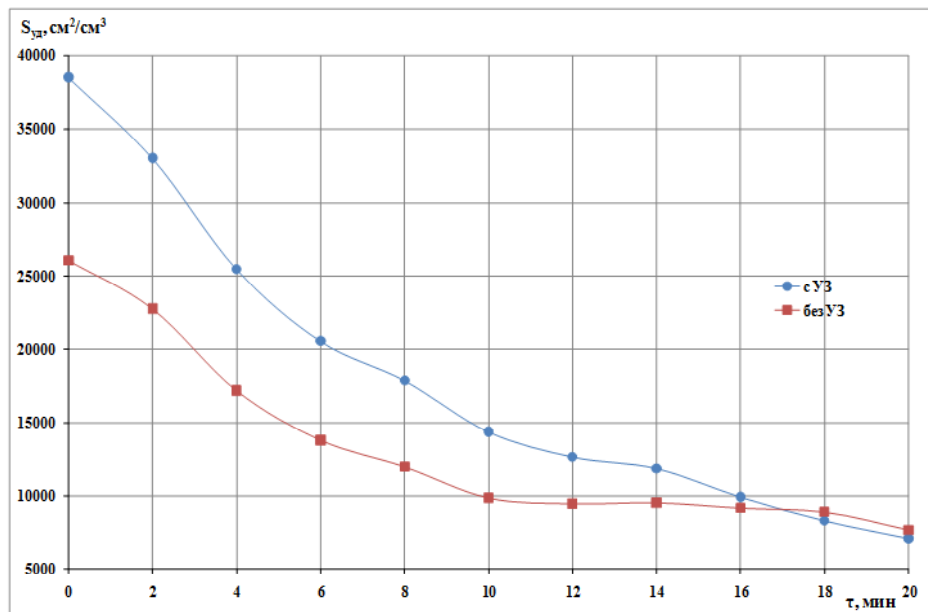


Рис. 4. Кинетика изменения удельной поверхности твердых частиц в суспензии системы (МСН – нитрат висмута)

С течением времени в обоих типах суспензии наблюдалась агрегация твердых частиц (рис. 5). Однако УЗ-обработка суспензии приводила к ускоренной агрегации твердых частиц. Агрегация твердых частиц до размеров 100–500 мкм в

суспензии, подвергнутой УЗ-обработке протекала в 3 раза быстрее, чем в суспензии не подвергнутой УЗ-обработке, что вызвано механоактивацией твердых частиц при УЗ-кавитации суспензии и как следствие повышению их агрегативной неустойчивости [6–8].

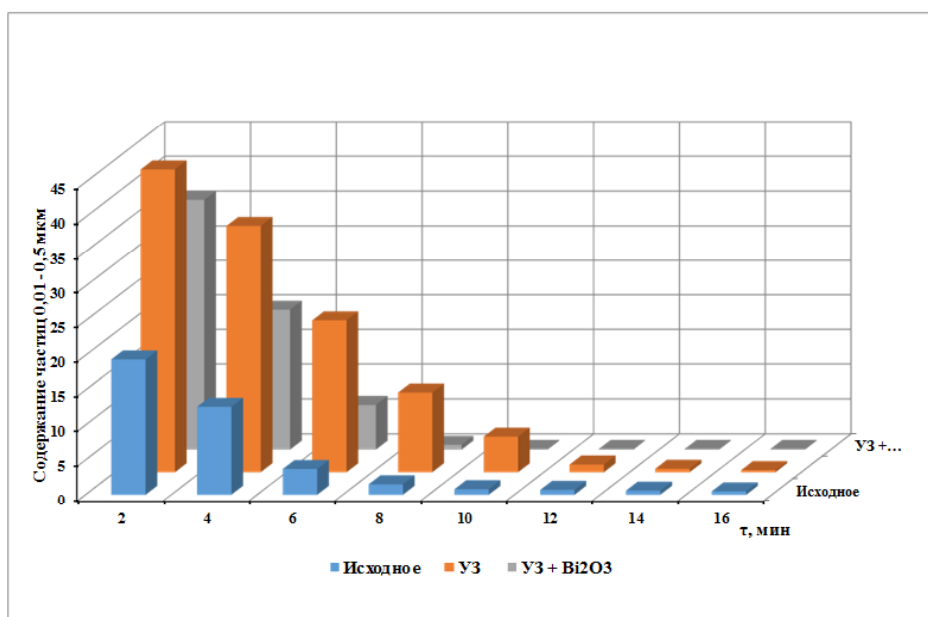


Рис. 5. Кинетика содержания высокодисперсных твердых частиц в суспензии системы (МСН – нитрат висмута) при физико-химическом воздействии

Образование наиболее крупных частиц (1000 мкм) наблюдалось в суспензии, подвергнутой УЗ-обработке через 6 мин против 12 мин в суспензии без УЗ-обработке.

Таким образом, агрегативная неустойчивость системы метилсиликонат натрия – нитрат висмута значительно интенсифицируется в результате воздействия гидродинамической кавитации (ультразвука) и введения в суспензию высокодисперсного оксида висмута (Ш).

Выводы. Разработана теоретическая модель взаимодействия метилсиликоната натрия в водно-спиртовом растворе с нитратом висмута (Ш) в ацетоновом растворе, подкисленном азотной кислотой по золь-гель технологии с образованием коллоидной твердой фазы, обладающей высокой агрегативной неустойчивостью, которая значительно интенсифицируется в результате воздействия гидродинамической кавитацией (ультразвука) и введения в суспензию высокодисперсного оксида висмута (Ш).

**Работа выполнена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Ястребинская А.В., Павленко З.В. Высокодисперсные органосилоксановые наполнители полимерных матриц // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2010. № 2. С. 99–103.
2. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. 2010. №6. С. 22–28.
3. Шлегель В.Н., Панцуркин Д.С. Выращивание кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ низкоградцентным методом Чохральского // Кристаллография. 2011. Т 56. № 2. С. 367–372.
4. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Химия, 1975, 328 с.
5. Милинчук В.К. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, 264 с.
6. Клебанский Е.О., Кудзин А.Ю., Пасальский В.М. и др. Тонкие золь-гель пленки силиката висмута // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. вып. 6. С.1003–1005.
7. Паньков Г.Н. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев: Техника, 1969, 69 с.
8. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия // «Мир», М., 1982, 250 с.

Павленко Алексей Вячеславович, аспирант.

E-mail: belpavlenko@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Ястребинский Роман Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: yrndo@mail.ru,

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в октябре 2017 г.

© Павленко А.В., Ястребинский Р.Н., 2017

Pavlenko A.V., Yastrebinsky R.N.
RESEARCH OF AGGREGATE STABILITY OF THE METILSILIKONAT SYSTEM
OF SODIUM – BISMUTH NITRATE

In work questions of aggregate stability of system metilsilikonat sodium – nitrate of bismuth, the technology used for receiving metallooligomer on zol-gel and also researches hydrodynamic activation of this water suspension are considered. The theoretical model of interaction of the metilsilikonat of sodium in aqueous-alcoholic solution with nitrate of bismuth (III) in the acetone solution acidified by nitric acid on technology zol-gel with formation of the colloidal firm phase having high aggregate instability which is considerably intensified as a result of influence by hydrodynamic cavitation (ultrasound) and introduction to suspension of high-disperse oxide of bismuth (III) is developed. Aggregation of firm particles to the sizes of 100-500 microns in the suspension subjected US – processing proceeded 3 times quicker, than in the suspension which isn't subjected US - processing that is caused by mechanoactivation of firm particles at US – to cavitation of suspension and as a result increase in their aggregate instability. Formation of the largest particles (1000 microns) was observed in the suspension subjected US – processing in 6 min. against 12 min. in suspension without ultrasound - processing.

Keywords: *metilsilikonat sodium, nitrate of bismuth, covering, dispersion, aggregation, stability, properties.*

Information about the authors

Pavlenko Aleksey Vyacheslavovich, PhD, Professor.

E-mail: belpavlenko@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Yastrebinsky Roman Nikolaevich, PhD, Assistant professor.

E-mail: yrndo@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2017

© Pavlenko A.V., Yastrebinsky R.N., 2017