

Л. Ю. Дубовская, инженер ОДО МИГ; Л. В. Игнатович, канд. тех. наук, доцент

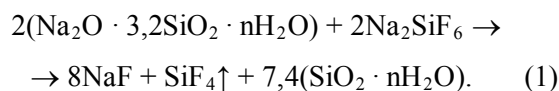
ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА НАТРИЯ И ЖИДКОГО СТЕКЛА НА ПРОЧНОСТЬ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

In article researches of properties knitting on the basis of liquid glass and the modifying additive in a kind hexafluorosilicates sodium are resulted. The firm product of interaction and initial connections have been analysed on the maintenance of silicon by a method of the elektronno-microscopic analysis with use of a raster microscope with a microprobe allowing elementwise to define a chemical compound of investigated objects. By means of ИК – the spectroscopic analysis features of interaction of components knitting on the basis of modified hexafluorosilicates sodium of liquid glass, including with participation of a wood filler are established.

Введение. Известно, что отходы от деревообрабатывающих производств чаще всего сжигаются, однако теплотворная способность опилок достаточно низкая и использование мягких отходов в данном качестве является экономически наименее целесообразным по отношению к другим видам древесного топлива. Существует другое рациональное применение древесным отходам – в качестве сырья для производства композиционных материалов на минеральном вяжущем. Хорошим минеральным вяжущим является жидкое стекло, которое имеет высокую адгезию к древесине, низкую стоимость и доступность исходного сырья. Однако к существенным недостаткам жидкого стекла следует отнести его низкую водостойкость. Повысить клеящие свойства жидкого стекла и его водостойкость можно путем модифицирования гексафторосиликатом натрия, который к тому же ускоряет процесс схватывания и твердения жидкого стекла. Взаимодействие жидкого стекла с гексафторосиликатом натрия неоднократно обсуждалось в литературе, однако единое мнение о его механизме отсутствует. Некоторые исследователи считают, что основным процессом твердения масс, состоящих из жидкого стекла, гексафторосиликата натрия, нейтрального наполнителя и воды, является химическое взаимодействие жидкого стекла с гексафторосиликатом натрия [1]. Однако в работе [1] исследователи утверждают, что твердению жидкого стекла предшествует его гидролиз с последующим связыванием образовавшейся щелочи веществами, вводимыми в эти композиции в качестве отвердителя. В то же время на основе представлений, известных в химии силикатов, результат такого химического взаимодействия трудно, а подчас и невозможно свести к химической реакции в привычном формульном выражении. При этом направление взаимодействия реагентов зависит не только от их химической природы, но и от целого ряда нехимических факторов: порядка смешивания реагентов, скорости и продолжительности перемешивания, температуры и т. п. [1].

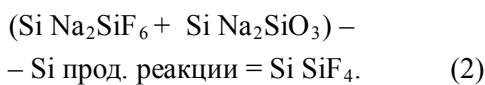
Разноречивость мнений исследователей о взаимодействии компонентов использованного вяжущего и полученные экспериментальные данные об упрочнении материалов при добавлении к жидкому стеклу гексафторосиликата натрия потребовали проведения исследований.

Основная часть. С целью идентификации продуктов взаимодействия гексафторосиликата натрия и жидкого стекла в присутствии древесных опилок и без них были электронномикроскопический анализ и ИК-спектроскопические исследования исходных компонентов и продуктов их взаимодействия. Инфракрасные спектры поглощения анализируемых соединений были записаны в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ путем непосредственного анализа индивидуальных веществ без предварительного смешения с КВг. Спектры получены на однолучевом ИК-Фурье спектрофотометре «FTIR-8601 PC» фирмы «SHIMADZU» с алмазной кюветой «5^x beam condenser» фирмы «Graseby specas». При анализе записанных нами ИК-спектров поглощения исследуемых соединений рассматривали в общем случае число полос поглощения, относящихся к колебаниям данного иона или молекулы, и частотный интервал их проявления. Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что в основе взаимодействия исходных соединений (жидкого стекла и Na_2SiF_6) лежит химическая реакция, протекающая по уравнению (1):



Правомерность высказанного мнения подтверждают следующие наблюдения и факты. Уже на стадии приготовления смеси кристаллического гексафторосиликата натрия (Na_2SiF_6) и жидкого стекла (Na_2SiO_3) визуально наблюдалось выделение пузырьков газа, который был идентифицирован нами как SiF_4 . Реакция взаимодействия протекает достаточно быстро (в течение 10–15 мин) и необратимо. Так как содержание NaF в твердом продукте взаимодействия (ТПВ) Na_2SiF_6 и Na_2SiO_3 через 24 ч

оставалось таким же, как после 10-минутного взаимодействия, этот твердый продукт и исходные соединения были проанализированы на содержание кремния методом электронно-микроскопического анализа с использованием растрового микроскопа с микрозондом, позволяющим поэлементно определять химический состав исследуемых объектов. В результате было установлено, что суммарное содержание общего кремния в исходных продуктах (Na_2SiF_6) + (Na_2SiO_3) составляет 25,28 мас. %. Это превышает содержание общего кремния в твердом продукте взаимодействия на величину 12,39 мас. %. Эта разность как раз соответствует содержанию общего кремния в газообразном продукте взаимодействия. Вышесказанное можно представить балансовой схемой уравнения (2):



Или в пересчете на 100 мас. ч. жидкого стекла и 16 мас. ч. гексафторосиликата натрия баланс по распределению кремния имеет вид уравнения (3):

$$(5,51 + 2,38) - 6,7 = 1,20 \text{ мас. \%}. \quad (3)$$

Присутствие оксида кремния в твердом продукте взаимодействия исходных компонентов подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями. ИК-спектры анализируемых продуктов приведены на рис. 1. Подтверждением того, что в смеси Na_2SiF_6 и Na_2SiO_3 в присутствии H_2O идет реакция взаимодействия, приводящая к разрушению SiF_6^{2-} и SiO_3^{2-} анионов с образованием SiO_2 , является отсутствие в ИК-спектрах смеси $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ полос поглощения, отвечающих колебаниям аниона SiF_6^{2-} , $-733, 494$ и 475 см^{-1} и SiO_3^{2-} $-1018, 900, 770, 474, 436 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Вид ИК-

спектра смеси $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ после взаимодействия практически идентичен ИК-спектру аморфного SiO_2 . Отсутствие в ИК-спектрах смеси Na_2SiF_6 и Na_2SiO_3 полос поглощения, отвечающих колебаниям NaF , связано с тем, что содержание в ней примеси NaF (уравнение) ниже нижнего предела обнаружения его соответствующими приборами [2].

Результаты исследования позволяют допустить, что прочность сцепления частиц древесины в композиционном материале [3] обусловлена образованием устойчивой кристаллической структуры (рис. 2), состоящей из молекул $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaF , образующихся при взаимодействии гексафторосиликата натрия (Na_2SiF_6) и жидкого стекла (Na_2SiO_3) по вышеприведенной реакции. В то же время на ИК-спектрах разработанных композиционных материалов целевого назначения [3] обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям аниона SiF_6^{2-} $-730, 490$ и 474 см^{-1} (рис. 2). Это указывает на присутствие гексафторосиликата натрия в составе получаемых материалов. Вероятнее всего показанная выше реакция взаимодействия Na_2SiF_6 и Na_2SiO_3 при добавлении заполнителя – древесных опилок протекает не полностью из-за возможных стерических затруднений, возникающих при взаимодействии компонентов вяжущего и древесины между собой [4].

Закключение. 1. Повышение прочности материалов, получаемых на основе измельченной древесины и жидкого стекла в присутствии гексафторосиликата натрия, вызвано образованием новых водородных связей с древесиной вследствие участия в формировании структуры ионов фтора, присутствующих в анионе SiF_6^{2-} и обладающих большой электроотрицательностью [5].

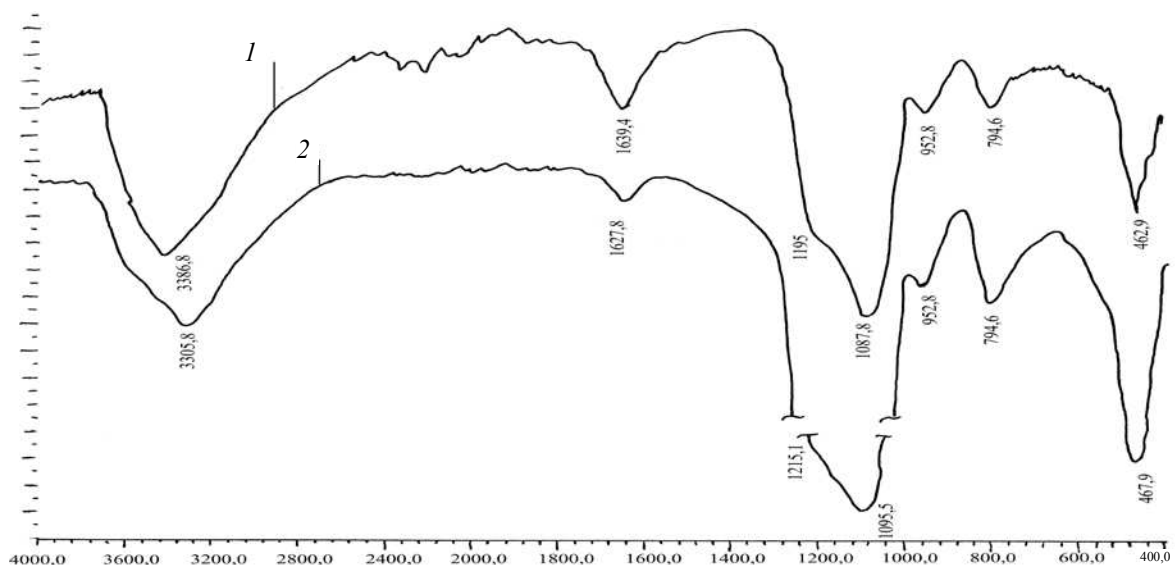


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:

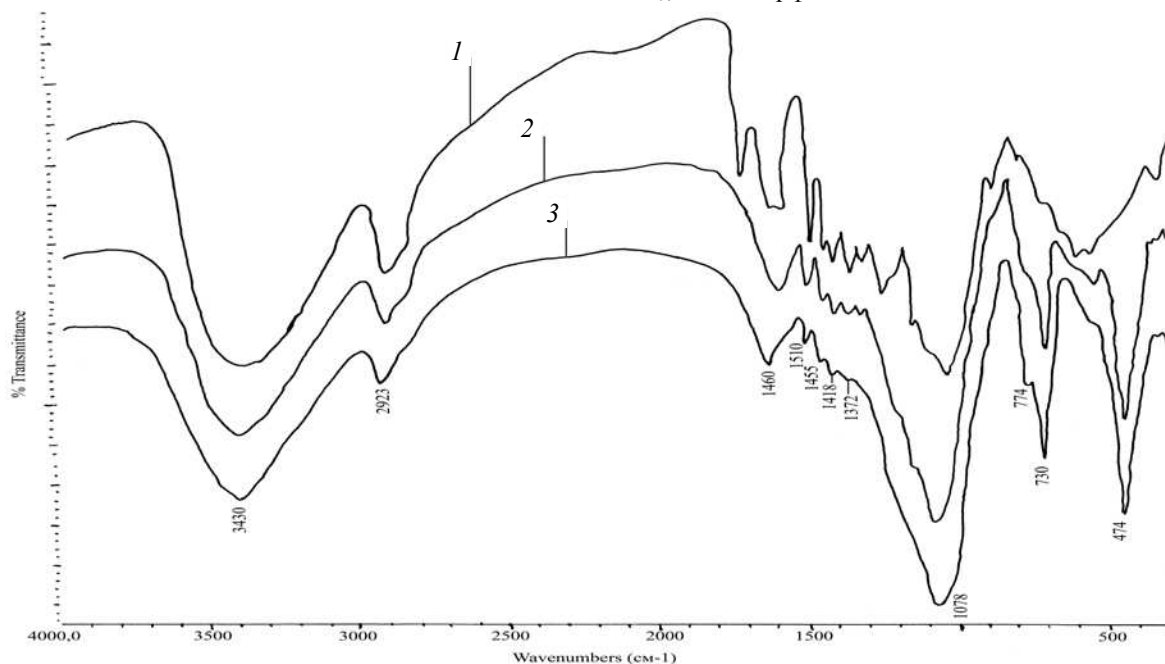
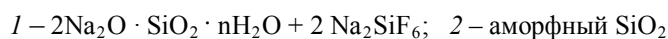


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:

1 – древесные опилки; 2 – материал конструкционный; 3 – материал теплоизоляционный

2. Повышению водостойкости таких материалов может способствовать снижение содержания гидрофильных гидроксильных групп, хорошо заметное при сравнении ИК-спектров «Силком-К», «Силком-И» и исходной древесины (в древесине полоса поглощения области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ значительно глубже и шире) [4].

Литература

1. Матвеев, М. А. К вопросу твердения пористых изделий на щелочно-силикатной связке / М. А. Матвеев, К. А. Смирнов // Сб. науч. тр. / Общесоюзный научно-исследовательский институт строительной керамики «НИИСтройкерамика МПСМ СССР». – М.: Госстройиздат. – Вып. 3. – С. 147–163.

2. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенографических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп / Р. Л. Давидович [и др.]; под общ. ред. Р. Л. Давидовича. – М., 1972. – 252 с.

3. Дубовская, Л. Ю. Композиционный материал на основе древесных отходов и минерального вяжущего / Л. Ю. Дубовская, А. А. Янушкевич // Известия Белорусской инженерной академии. – 2004. – № 2. – С. 29–30.

4. Карклинь В. Б. ИК-спектроскопия древесины и ее компонентов / В. Б. Карклинь, Е. Э. Охерина // Химия древесины. – 1981. – № 4. – С. 38–44.

5. Жбанков, Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р. Г. Жбанков. – Минск, 1964. – 338 с.