

УДК 661.683

*Малявский Н.И.^а, Журавлева О.И.^б***МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА РЕОЛОГИЧЕСКОЙ АНОМАЛИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОСИЛИКАТОВ**^а Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. - Москва^б ГВУЗ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», г. ДНЕПР

В работе предлагается простая математическая модель взаимосвязанных кислотно-основных и поликонденсационных равновесий в водных растворах аминосиликатов (полисиликатов алифатических аминов, аминоспиртов и других аминосоединений). Целью работы являлось описание эффекта реологической аномалии, заключающейся в обратимом росте вязкости раствора при повышении температуры. Предлагаемая расчетная модель предполагает прямую зависимость вязкости раствора от степени полимеризации силикатных анионов, а также независимость константы диссоциации силанольных групп и константы равновесия процесса поликонденсации от степени полимеризации. На основе принятых допущений была построена и решена система из восьми линейных и нелинейных уравнений. Результаты вычислений, выполненных для концентрированных растворов силикатов аминов (метиламин, диэтиламин, пиперидин, моноэтаноламин), а также натрия, подтверждают наличие положительной температурной зависимости степени полимеризации силикатных анионов в растворах аминосиликатов, в отличие от растворов силикатов сильных оснований. Таким образом, предлагаемая математическая модель полимеризационно-гидролизных равновесий в водных растворах силикатов качественно объясняет существование реологической аномалии в водных растворах аминосиликатов и ее отсутствие в растворах щелочных силикатов и силикатов четырехзамещенных аммониевых оснований. Кроме того, она правильно воспроизводит смещение молекулярно-массового распределения силикатных анионов при изменении химического состава и концентрации растворов.

Ключевые слова: алифатические амины, аминосиликаты, реологические свойства, вязкость, поликонденсация, расчетная модель.

Постановка проблемы

Растворы аминосиликатов (АС) представляют собой водные растворы полисиликатов алифатических аминов (а также аминоспиртов и других аминосоединений), получаемые методом ионного обмена либо прямым растворением твердой кремнекислоты или аэросила в водных растворах аминосоединений с достаточно высокой величиной константы основности амина- или иминогруппы ($pK_b < 4,5$). Свойства таких растворов в значительной степени определяются двумя взаимосвязанными равновесиями, а именно, равновесием ионизации амина и равновесием поликонденсации кремнекислородных анионов (ККА), результирующие значения pH и параметров молекулярно-массового распре-

деления (ММР) анионов определяются типом амина, его

концентрацией и концентрацией SiO_2 , а также температурой. Наиболее интересным свойством водных растворов АС является то, что все достаточно концентрированные по кремнезему растворы проявляют эффект реологической аномалии, заключающийся в обратимом повышении вязкости раствора с ростом температуры. Хотя с момента открытия эффекта реологической аномалии в растворах АС прошло более 20 лет, физико-химический механизм явления до сих пор нельзя считать окончательно установленным.

Анализ последних исследований и публикаций
Впервые об эффекте реологической ано-

малии в растворах АС было сообщено в 1994 г. [1], причем сразу же было отмечено и в последующих работах подтверждено, что загустевание растворов при нагревании сопровождается повышением средней степени полимеризации ККА [2–3]. Внешне сходный эффект наблюдается и в других силикатных системах (растворы полисиликатов лития [4] и тетрааммин-цинка [5]), а также в нескольких несиликатных системах, однако в этих случаях аномалия имеет совершенно другой механизм, не связанный с полимеризацией ионов [6].

В табл. 1 перечислены в хронологическом порядке описания важнейших жидких систем, проявляющих реологическую аномалию. Следует отметить, что, несмотря на отсутствие достаточно надежного теоретического обоснования эффекта в какой-либо из проявляющих его систем, само явление получило практическое применение, в частности, при отливке керамических гелей с помощью метилцеллюлозы в качестве загустителя [7–8].

Растворы силикатов других сильных оснований (щелочных металлов, кроме лития, и четырехзамещенных аммониевых оснований), а также боратов АС, не проявляют реологической аномалии. В качестве примера, на рис. 1 показаны зависимости десятичного логарифма динамической вязкости ($\lg \eta$, мПа·с.) от температуры для нескольких силикатных и боратных растворов, проявляющих и не проявляющих реологическую аномалию.

Формулирование цели исследования

Целью настоящей работы являлась разработка простой математической модели взаимосвязанных кислотно-основных и поликонденсационных равновесий в растворах АС, которая

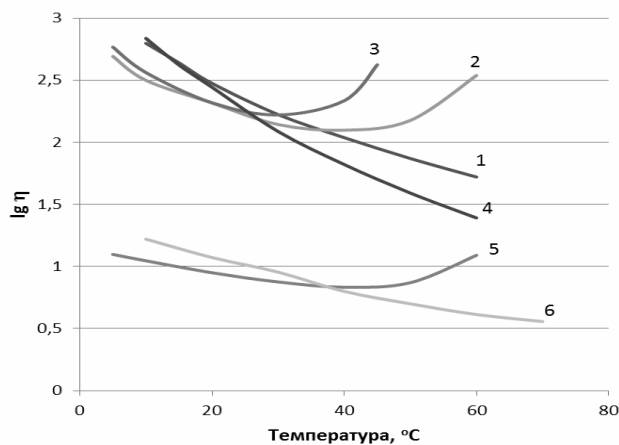


Рис. 1. Температурная зависимость $\lg \eta$ для водных растворов силикатов (в скобках – молярный модуль): 1 – натрия (2,9); 2 – лития (3,0); 3 – пиперидина (2,8); 4 – диэтил-бис-гидроксипропиламмония (1,5); 5 – этаноламина (0,57); 6 – водного раствора бората этаноламина (1,3)

позволила бы объяснить возникновение реологической аномалии за счет поликонденсационного фактора, а именно, прямой зависимости средней степени полимеризации ККА от температуры.

Такой подход дает возможность уточнить механизм явления, выяснить роль в его возникновении различных термодинамических факторов и, как следствие, проводить более осмысленный поиск новых силикатных и несиликатных систем с такой же аномалией.

Изложение основного материала исследования

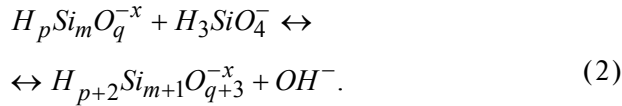
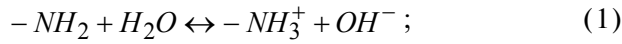
Свойства растворов АС в значительной степени определяются двумя взаимосвязанными

Таблица 1

Известные к настоящему времени системы с реологической аномалией

Система	Год открытия и авторы	Механизм аномалии
Водные растворы силикатов лития	1907 (J.M. Ordway)	Обратная температурная зависимость растворимости силикатов лития в воде
Метилцеллюлоза (водные растворы)	1935 (E. Heymann)	Усиление гидрофобного взаимодействия полимерных цепей из-за уменьшения степени гидратации метокси-групп с ростом температуры
Жидкая сера	1943 (R.F. Bacon, R. Fanelli)	Обратимая полимеризация при нагревании до 159°C
Водные растворы сополимеров (на основе полиалкиленгликолей, N-замещенных полиакриламидов, полифосфазенов и др.)	1972 (I. Schmolka)	Мицеллярная агрегация, вызываемая усилением гидрофобного взаимодействия из-за уменьшения степени гидратации полярных групп с ростом температуры
Водные растворы аминосиликатов	1994 (Н.И. Малявский с сотр.)	Повышение степени полимеризации ККА с ростом температуры

равновесиями: равновесием ионизации амина и равновесием поликонденсации силикатных анионов:



Чем выше величина константы основности амина (K_b), тем сильнее равновесие (1) смещено вправо, а равновесие (2) – влево, в сторону менее полимеризованных ККА. Повышение общей концентрации SiO_2 в растворе, наоборот, смещает равновесие (2) вправо. Предлагаемая расчетная модель базируется на следующих предположениях:

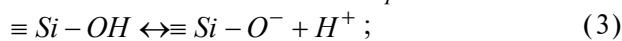
– растворы аминосиликатов, как и силикатов щелочных металлов, имеют равновесный характер;

– динамическая вязкость растворов силикатов связана прямой зависимостью со средней степенью полимеризации ККА;

– величины константы диссоциации силанольных групп ККА и константы равновесия процесса поликонденсации ККА не зависят от типа аниона и его степени полимеризации.

Из этих предположений первые два основаны на всей совокупности результатов исследований растворов аминосиликатов, а третье является вполне допустимым упрощением, значительно облегчающим расчет и не изменяющим качественно его результаты.

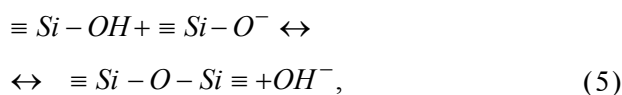
Тогда имеется три химических равновесия, определяющие ионный состав раствора, с константами, соответственно, диссоциации силанольной связи (K_a), протонизации амина (K_b) и поликонденсации ККА (K_p):



$$K_a = \frac{[\equiv Si - O^-] \times [H^+]}{[\equiv Si - OH]} ; \quad (3a)$$



$$K_b = \frac{[R - NH_3^+] \times [OH^-]}{[R - NH_2]} ; \quad (4a)$$



$$K_p = \frac{[\equiv Si - O - Si \equiv] \times [OH^-]}{[\equiv Si - OH] \times [\equiv Si - O^-]} . \quad (5a)$$

Из соображений стехиометрии имеем еще три зависимости:

$$4C_{SiO_2} = [\equiv Si - OH] + [\equiv Si - O^-] + 2[\equiv Si - O - Si \equiv] , \quad (6)$$

$$C_{RNH_2} = [R - NH_3^+] + [R - NH_2] ; \quad (7)$$

$$[\equiv Si - O^-] + [OH^-] = [R - NH_3^+] , \quad (8)$$

где C_{SiO_2} и C_{RNH_2} обозначают общие молярные концентрации кремнезема и амина в растворе. При этом в последнем уравнении допустимо пренебречь концентрацией катионов водорода, учитывая существенно щелочную среду в растворах силикатов практически важных концентраций ($pH=10,5-12,5$).

Для оценки степени «заполимеризованности» ККА здесь используется основность x (молярное отношение H_2O/SiO_2 в молекуле соответствующей кремнекислоты), наиболее удобная для характеристики сильно заполимеризованных силикатов и связанная с более часто используемой величиной связности ККА (Q) соотношением $Q = 4 - 2x$. Величина основности ККА выражается через используемые здесь параметры системы следующим образом:

$$x = 2 - [\equiv Si - O - Si \equiv] / C_{SiO_2} . \quad (9)$$

Также имеет место еще одна взаимосвязь концентраций – ионное произведение воды:

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] . \quad (10)$$

Таким образом, получена система из восьми уравнений (3а, 4а, 5а и 6–10), четыре из которых нелинейные. Эта модель может быть использована и для расчета равновесий в растворах щелочных силикатов и силикатов четырехзамещенных аммониевых оснований – при использовании предположения о полной ионизации катиона (равновесие (4) целиком сдвинуто вправо).

С учетом подстановок решение системы сводится к решению следующего уравнения:

$$QF + \frac{QK_w}{K_a} - 2x\sqrt{C_{SiO_2}} = 0 , \quad (11)$$

где значения параметров Q и F , соответственно, равны:

$$Q = \sqrt{\frac{(2-x)K_a}{K_p K_w}};$$

$$F = \frac{K_b}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4C_{RNH_2}}{K_b(1+Q)\sqrt{C_{SiO_2}}}} - 1 \right).$$

Решение уравнения (11) относительно x при различных значениях общих концентраций амина и кремнезема проводилось численно методом половинного деления. Решение облегчается тем, что в единственном имеющем физический смысл интервале основностей $0 \leq x \leq 2$ уравнение всегда имеет решение и притом единственное. Для стандартной температуры 298 К использовались общепринятые значения показателей констант: $pK_w = 14,0$; $pK_a = 9,8$ [4]; $pK_p = 0,86$ [4], а величины pK_b аминов были взяты из монографии Дж. Леффлера и Е. Грунвальда [9]. Для растворов щелочных силикатов использовалась условная величина $pK_b = -3$, практически полностью исключающая возможность гидролиза по катиону.

Результаты вычислений, выполненных для концентрированных растворов силикатов аминов (метиламин, диэтиламин, пиперидин, этаноламин и др.) и натрия, дают вполне разумные, хотя и несколько заниженные, величины среднемассовой основности ККА (x). Так, для 10–20%-ных по кремнезему растворов с силикатными модулями 2–3 получены значения, лежащие в интервалах 0,1–0,3 (аминосиликаты) и 0,3–0,5 (силикаты натрия). Последний интервал находится в полуколичественном согласии с большинством экспериментальных данных ($x=0,5-0,6$), определяемых с помощью ММР на ядрах Si-29. Кроме того, хорошо воспроизводятся известные зависимости величины x от параметров состава раствора (ее рост с увеличением

C_{RNH_2} при постоянной C_{SiO_2} и с уменьшением C_{SiO_2} при постоянной C_{RNH_2} , а также с уменьшением pK_b амина). Воспроизводится также менее тривиальная зависимость, а именно, существенный рост величины x с уменьшением концентрации раствора для аминосиликатов и весьма слабая зависимость (или даже некоторое уменьшение x [4]) для щелочных силикатов.

Были выполнены расчеты температурной

зависимости x для обоих типов силикатных растворов. Величины pK_b аминов для температур от 0° до +60°С определены по литературным данным [9] (для щелочных силикатов изменения использованной в расчетах условной величины pK_b не влияют на результаты расчета). Для вычисления pK_a и pK_p , в связи с отсутствием достоверных данных, использованы наборы значений энтальпий диссоциации и полимеризации внутри некоторых имеющих физический смысл интервалов. Характерные примеры результатов вычислений приведены в таблице 2 (51,4 кДж/моль – крайняя верхняя оценка величины ΔH_a – и –8,3 кДж/моль – крайняя нижняя оценка величины ΔH_p – вычислены по данным, приведенным в монографии Р. Айлера [4]).

Как следует из представленных в таблице результатов, для растворов силиката метиламина во всех случаях, кроме одного (№ 6), получено повышение степени полимеризации (или, что то же самое, понижение средней основности ККА) с ростом температуры. Аналогичные результаты получены для силикатов других аминосоединений. В то же время, для растворов силикатов сильных оснований, таких, как силикат натрия, во всех случаях, кроме одного (№ 6), наблюдается обратная зависимость – понижение степени полимеризации (повышение основности ККА) с ростом температуры.

Полученные результаты по смещению ММР согласуются с различной крутизной расчетных кривых зависимости pH от температуры – для растворов АС скорость снижения pH с ростом температуры значительно выше, чем для растворов щелочных силикатов. В качестве примера, на рис. 2 показаны температурные зависимости x и для растворов силикатов натрия и метиламина с одинаковыми модулями и концентрацией кремнезема, рассчитанные при одинаковых наборах энтальпийных переменных.

Расчет показывает, что, вопреки первоначальному предположению [2–3], реологическая аномалия не связана непосредственно с тепловым эффектом протонизации амина: полимеризация аминосиликата при нагревании раствора имеет место при всех комбинациях исходных параметров, кроме одного (№ 6), в том числе и для случая с нулевыми значениями всех трех энтальпий (№ 1). Представляется, что определяющую роль в ее возникновении играют три фактора: а) увеличение с ростом температуры, б) невысокая, в сравнении с процессом ионизации воды (55,8 кДж/моль), или нулевая эндотермичность реакции диссоциации силанольной

Таблица 2

Величины средней основности ККА в растворах силикатов метиламина и натрия с массовой долей 10%, вычисленные для трех температур при различных значениях вводных параметров

№ п/п	Энтальпия, кДж/моль			$(CH_3NH_3)_2O \cdot 2,8SiO_2$			$Na_2O \cdot 2,8SiO_2$		
	ΔH_a	ΔH_b	ΔH_p	$0^{\circ}C$	$25^{\circ}C$	$60^{\circ}C$	$0^{\circ}C$	$25^{\circ}C$	$60^{\circ}C$
1	0	0	0	0,194	0,141	0,117	0,360	0,366	0,389
2	0	0,8	0	0,192	0,141	0,118	0,360	0,366	0,389
3	0	0,8	-8,3	0,182	0,141	0,131	0,360	0,366	0,394
4	0	0,8	10	0,203	0,141	0,104	0,361	0,366	0,380
5	25	0,8	-8,3	0,158	0,141	0,136	0,361	0,366	0,378
6	51,4	0,8	-8,3	0,136	0,141	0,153	0,363	0,366	0,369
7	51,4	0,8	0	0,145	0,141	0,141	0,365	0,366	0,366
8	51,4	0,8	10	0,157	0,141	0,128	0,367	0,366	0,364

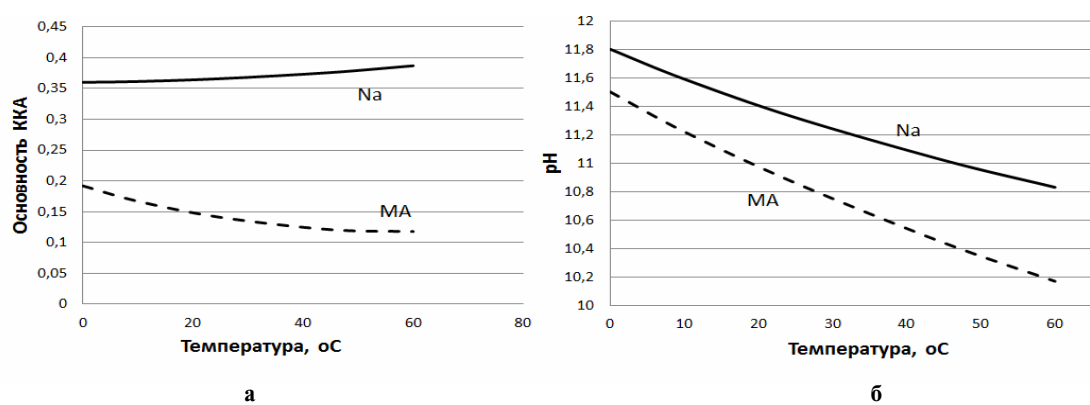


Рис. 2. Рассчитанные температурные зависимости средней основности ККА (а) и величины pH (б) для растворов силикатов натрия и метиламина (МА) с молярными модулями 2,8 и массовой долей SiO_2 10% (набор энтальпий соответствует № 2 в табл. 2)

группы и в) нулевой или положительный тепловой эффект реакции поликонденсации ККА, в оптимальном – сочетание последних двух факторов (№ 4).

При этом с ростом температуры концентрация гидроксид-ионов увеличивается, главным образом, вследствие усиления процесса диссоциации воды.

То же относится и к температурной зависимости величины $[OH^-]$ в растворе силиката натрия, но там наблюдается, наоборот, деполимеризация ККА при нагревании, хотя и весьма слабая.

Такой результат можно объяснить изменением вида первого члена внутри скобок в уравнении (11): при больших значениях K_b он перестает зависеть от K_w , а следовательно, и от температуры, и температурную зависимость величины x определяет второй член внутри скобок, обеспечивающий положительную температурную зависимость величины основности ККА.

Выводы

Таким образом, предлагаемая математическая модель полимеризационно-гидролизных равновесий в водных растворах силикатов качественно объясняет существование реологической аномалии в рассматриваемых растворах и ее отсутствие в растворах щелочных силикатов и силикатов четырехзамещенных аммониевых оснований. Кроме того, она правильно воспроизводит и позволяет анализировать смещения ММР ККА при изменении химического состава и концентрации растворов.

Некоторые другие экспериментально наблюдаемые в растворах силикатов эффекты предложенная модель не объясняет, во всяком случае, на существующем уровне ее сложности. К числу таких эффектов относятся, например, немонотонная зависимость основности ККА от концентрации амина при постоянной концентрации кремнезема, величина $x = 1$ в насыщенных водных растворах кремнезема, а самое главное – наличие реологической аномалии в ра-

створах полисиликатов лития. Есть основания надеяться, что впоследствии эти эффекты также смогут быть качественно воспроизведены на основе предлагаемой модели при условии ее некоторого усложнения, в частности, введения учета коэффициентов активности ионов, ограниченной растворимости силикатов в воде, а также зависимости константы ионизации силанольной группы от степени полимеризации ККА.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Maliavski N., Tchekounova E., Dushkin O.* Silica fibers obtained from aminosilicate solutions with a reversible spinnability // *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.* – 1994. – Vol. 2. – P.503-506.
2. *Малявський Н.И., Великанова Н.В.* Реологическая аномалия в растворах аминосиликатов: механизм и практические применения // *Вестник МГСУ, 2010.* – № 4 (3). – С.111-116.
3. *Малявський Н.И., Душкин О.В.* Некоторые закономерности существования реологической аномалии в водных растворах силикатов // *Вестник МГСУ, 2011.* – № 4. – С.163-168.
4. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема: пер с англ. Л.Т. Журавлева, под ред. В.П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с.
5. *Toutorski I.A., Tkachenko T.E., Maliavski N.I.* Structural and chemical modification of polydiene latexes by gel derived silica // *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* – 1998. – Vol. 13. – P.1057-1060.
6. *Малявський Н.И., Покидько Б.В.* Поликонденсационные равновесия и реологическая аномалия в водных растворах силикатов // *Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая.* – 2013. – Вып. 4(29). URL: [http://vestnik.vgasu.ru/ attachments/ MalyavskiyPokidko-2013_4\(29\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/MalyavskiyPokidko-2013_4(29).pdf).
7. *Colloidal Shaping of Alumina Ceramics by Thermally Induced Gelation of Methylcellulose / Saraswathy Hareesh U.N., Anantharaju R., Biswas P., Rajeswari K., Johnson Roy* // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2011. – Vol. 94. – P.749-753.
8. *Diametral deformation behavior and machinability of methyl cellulose thermal gel cast processed alumina ceramics / Biswas P., Swathi M., Ramavath P., Rajeswari K., Buchi Suresh M., Johnson Roy.* // *Ceramics International, 2012.* – Vol. 38. – P.6115-6121.
9. *Leffler J. E., Grunwald E.* Rates and equilibria of organic reactions. – N.Y.: John Wiley & Sons, 1963. – 474 p.

Поступила в редакцию 14.10.2016

Рецензент: академик РАЕН, д.т.н., проф. Покровская Е.Н.

МОДЕЛЮВАННЯ ЕФЕКТУ РЕОЛОГІЧНОЇ АНОМАЛІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ АМІНОСИЛІКАТІВ

Малявський М.І., Журавльова О.І.

В роботі пропонується проста математична модель

взаємопов'язаних кислотно-основних і поліконденсаційних рівноваг у водних розчинах аминосиликатів (полісиликатів аліфатичних амінів, аміноспиртів та інших аміносполук). Метою роботи був опис ефекту реологічної аномалії, яка полягає в оборотному зростанні в'язкості розчину при підвищенні температури. Розрахункова модель, що пропонується, передбачає пряму залежність в'язкості розчину від ступеня полімеризації силікатних аніонів, а також незалежність константи дисоціації силанольних груп і константи рівноваги процесу поліконденсації від ступеня полімеризації. На основі прийнятих припущень була побудована і розв'язана система з восьми лінійних та нелінійних рівнянь. Результати обчислень, виконаних для концентрованих розчинів силікатів амінів (метиламін, діетиламін, піперидин, моноетаноламін), а також натрію, підтверджують наявність позитивної температурної залежності ступеня полімеризації силікатних аніонів в розчинах аміносилікатів, на відміну від розчинів силікатів сильних основ. Таким чином, запропонована математична модель полімеризаційно-гідролітичних рівноваг у водних розчинах силікатів якісно пояснює існування реологічної аномалії у водних розчинах аминосиликатів і її відсутність у розчинах лужних силікатів і силікатів чотирьохзаміщених амонієвих основ. Крім того, вона правильно відтворює зміщення молекулярно-масового розподілу силікатних аніонів при зміні хімічного складу і концентрації розчинів.

Ключові слова: аліфатичні аміни, аминосиликати, реологічні властивості, в'язкість, поліконденсація, розрахункова модель.

MODELING A RHEOLOGICAL ANOMALY IN AQUEOUS AMINOSILICATE SOLUTIONS

Maliavski N.I., Zhuravlova O.I.

A simple mathematical model of interrelated acid-base and polycondensation equilibria in aqueous solutions of aminosilicates (polysilicates of aliphatic amines, amino alcohols and other amino compounds) is proposed. The objective of the work was to describe the effect of a rheological anomaly consisting in a reversible increase in solution viscosity with increasing temperature. The proposed calculation model assumes a direct dependence of the solution viscosity on the polymerization degree of silicate anions, as well as the independence of the dissociation constant of silanols and the polycondensation equilibrium constant on the degree of polymerization. Based on the assumptions made, a system of eight linear and nonlinear equations was constructed and solved. The results of calculations performed for concentrated solutions of aminosilicates (methylamine, diethylamine, piperidine and monoethanolamine silicates), as well as sodium silicate, confirm the presence of a positive temperature dependence of the polymerization degree of silicate anions in aminosilicate solutions, in contrast to solutions of silicates of strong bases. Thus, the proposed mathematical model of polymerization-hydrolysis equilibria in aqueous silicate solutions qualitatively explains the existence of the rheological anomaly in aqueous solutions of aminosilicates and its absence in solutions of alkali silicates and silicates of quaternary ammonium bases. In addition, it correctly reproduces displacements of the molecular mass distribution of silicate anions with changes in chemical composition and concentration of solutions.

Keywords: aliphatic amines, aminosilicates, water glass, rheological properties, viscosity, polycondensation, calculation model.