

УДК 546.28

Е. Ф. КУДИНА

**ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА
ЩЕЛОЧЕСИЛИКАТНОГО РАСТВОРА***(Представлено членом-корреспондентом Ю. М. Плескачевским)**Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель**Поступило 09.04.2014*

Введение. В последние несколько десятилетий возрос интерес к проведению технологических процессов, требующих термической активации в условиях диэлектрического нагрева (ДН). Эффект ДН заключается, в основном, в поглощении материалом энергии электромагнитного поля микроволнового диапазона и превращении ее в тепло. Тепловая мощность, выделяемая материалом, зависит от его диэлектрических характеристик и параметров поля и обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с обычным способом изотермического нагрева: быстрый и равномерный по объему нагрев, проникновение в обрабатываемый материал на значительную глубину, направленную активацию отдельных компонентов в системах, сокращение времени реакции от 10 до 1000 раз, отсутствие побочных процессов деструкции на стенках сосуда и т. д. [1–8]. Интенсифицирование химических реакций при диэлектрическом нагреве является результатом воздействия электромагнитного поля непосредственно на растворитель и взаимодействующие вещества и обусловлено суммарным влиянием термического (высокоскоростной нагрев, супер-нагрев или «горячие пятна») и нетермического действия ДН. Причем повышение температуры и действие электрических полей наиболее выраженное влияние оказывают на структуру воды и водные растворы [2; 3; 6].

Применительно к водным силикатным растворам (ВРС) развитие данного направления сдерживается из-за отсутствия общего теоретического подхода, позволяющего прогнозировать и задавать параметры микроволнового воздействия с тем, чтобы получать вязущие системы с заданными характеристиками. Не решен также комплекс вопросов, связанных с применением электромагнитного поля в технологических процессах с участием водных силикатных растворов [8; 9]. Рациональный подход к решению данных проблем может быть основан на анализе взаимосвязи физико-химических, теплофизических и электрических параметров процессов с параметрами температурных и электромагнитных полей.

ВРС отличаются широким диапазоном состава [10; 11]. В стандартном ВРС натрия (ВРСН, силикатный модуль $n = 2,9 \pm 0,1$) содержатся следующие полимерные формы SiO_2 : низкополимерные (мономер и олигомеры со степенью полимерности $n < 8$, $\alpha\text{-SiO}_2$) – 81 %; высокополимерные ($\beta\text{-SiO}_2$) – 19 %. Степень полимерности $\beta\text{-SiO}_2$ (коллоидной составляющей) – 63 [11]. Согласно [11], с увеличением модуля ВРСН от 2,7 до 3,5 доля высокополимерных форм $\beta\text{-SiO}_2$ растет (~20 %) и степень их полимерности увеличивается в 2 раза. Таким образом, многокомпонентный состав ВРСН предопределяет возможность широкого варьирования структуры и свойств формируемых продуктов.

Свойства ВРСН и композиций на его основе определяются структурными изменениями, протекающими в процессе нагревания. Однако несмотря на радикальные изменения, происходящие в ВРСН при воздействии повышенных температур, в условиях медленной передачи тепловой энергии от источника к образцу и внутри него невозможно существенно ускорить протекание процессов при традиционных способах термического нагрева [1]. ВРСН являются диэлектриками с высокой способностью поглощать электромагнитную энергию СВЧ диапазона [2]. Поэтому

применение быстрого объемного нагрева ВРСН под действием электромагнитного излучения микроволнового диапазона [1; 8; 9] может привести к интенсифицированию взаимодействия компонентов раствора и реализации серии физико-химических процессов, обуславливающих индивидуальную структуру и широкий спектр свойств получаемых продуктов.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования выбран водный раствор силиката натрия марки А (силикатный модуль $n = 2,9 \pm 0,1$, где $n = [\text{SiO}_2] / [\text{Na}_2\text{O}]$).

Исследования воздействия ДН проводили в микроволновой печи при частоте 2463 ± 10 МГц. Коэффициент пропускания – 30 %, коэффициент равномерности нагрева – не менее 0,8. Объем обрабатываемых растворов составлял 100 мл. Для установления особенностей воздействия ДН водный раствор силиката натрия для сравнения нагревали в изотермических условиях до температур, получаемых при ДН. Измерения проводили сразу после нагревания или после охлаждения раствора на воздухе до 20 °С.

Исследование изменения свойств минерального раствора, протекающих под действием ДН или в изотермических условиях нагрева (ИТН), проводили по изменению динамической вязкости. Динамическую вязкость растворов определяли на ротационном вискозиметре САР 200+ (Brookfield, США) в условиях возрастающей скорости деформации (в диапазоне 3,0–1310,6 с⁻¹) при температурах 25, 35, 50, 75 и 90 °С. По экспериментальным зависимостям вязкости от температуры (при $\tau_r = 1,0$ Па) рассчитывали энергию активации вязкого течения (или энергию активации структурообразования, ΔG):

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0},$$

где R – универсальная газовая постоянная; $R = 8,314$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; T – температура, К; η – динамическая вязкость при $\tau_r = 100$ Па, Па · с; η_0 – динамическая вязкость при достаточно высокой температуре, когда энергетический барьер можно считать условно проницаемым.

Величина ΔG количественно характеризует энергию связей в структурном каркасе.

Изменение функциональной активности ВРСН после ДН или ИТН оценивали по данным краевого угла смачивания, позволяющего определить энергетическое состояние молекул на границе раздела двух фаз. Измерения краевого угла смачивания проводили на универсальном проекционном аппарате с оптической скамьей по методу непосредственного измерения угла по форме изображения находящейся на стеклянной пластине капли исследуемого раствора.

Для получения ксерогеля ВРСН после соответствующей обработки дегидратировали до постоянной массы. Полученные продукты диспергировали и фракционировали (ГОСТ 3584). Для исследований использовали фракцию продукта с дисперсностью менее 50 мкм.

Исследования структуры полученных ксерогелей проводили методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ). ИК спектры ксерогелей регистрировали на ИК спектрофотометре Nexus-5770 с фурье-преобразованием в диапазоне частот 500–4000 см⁻¹. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 в Cu-K α излучении. Микроструктуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе VEGA II LSH. Размер, состояние, фазовый состав порошков определяли методом ПЭМ на электронном просвечивающем микроскопе ЭМ 125. Образцы готовили по стандартным методикам.

Разрушающее напряжение при сжатии образцов определяли на разрывной машине FP-100 (ГОСТ 4651).

Экспериментальная часть. Механизм диэлектрического нагрева материалов СВЧ энергией основан на возникающих токах проводимости, которые обеспечивают нагрев материала во всем объеме. Кроме эффекта, связанного прямо с температурными факторами, наблюдается ряд явлений, которые обусловлены воздействием электромагнитного поля на объекты на молекулярном уровне и ведущие к изменению межмолекулярных связей. На рис. 1 представлены факторы, определяющие эффективность воздействия ДН на раствор.

Проведенные реологические исследования водных растворов силиката натрия, подверженных термическому воздействию, показали зависимость характера их течения от способа термо-



Рис. 1. Факторы, влияющие на эффективность диэлектрического нагрева

обработки. Нагрев ВРСН как в изотермических условиях, так и в условиях ДН, значительно снижает вязкость растворов. После ДН в образцах ВРСН значения вязкости снижаются до 60 % (рис. 2), что свидетельствует о деполимеризации полимерных форм щелочесиликатного раствора и образовании низкомолекулярных кремнекислородных продуктов. Это подтверждают и результаты изменения электропроводности. Воздействие ДН на ВРСН приводит к резкому росту электропроводности раствора, что свидетельствует о повышении количества ионов [12]. После охлаждения растворов наблюдается значительное повышение вязкости, что можно объяснить интенсифицированием физико-химических процессов, приводящих к структурированию раствора и формированию молекулярной сетки неорганического полимера [12–14].

Вязкость ВРСН, выдержанного в изотермических условиях в термостате, снижается в зависимости от времени воздействия до 30 % (рис. 3). Однако после охлаждения вязкость растворов постепенно повышается, достигая практически первоначального значения через 24 ч.

Таким образом, термообработка ВРСН первоначально приводит к снижению вязкости и повышению агрегативной устойчивости раствора, а затем – повышению вязкости. Причем после изотермического нагрева вязкость раствора возвращается к исходному значению, а после ДН наблюдается дальнейший рост вязкости, вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия, которое может быть вызвано полимеризацией кремнекислородных анионов с образованием более сложных полимерных форм. Поэтому снижение вязкости и повышение агрегативной устойчивости раствора, а также время выдержки смеси после воздействия до непосредственного использования является важным показателем нагрева с практической точки зрения.

Для количественной оценки протекающих в растворе структурных изменений проведен анализ изменения величин энергии активации вязкого течения (табл. 1) в зависимости от вида воздействия на ВРСН.

Полученные зависимости энергии активации от способа и температуры обработки, а также концентрации исходного ВРСН свидетельствуют об образовании разных по размеру кинетиче-

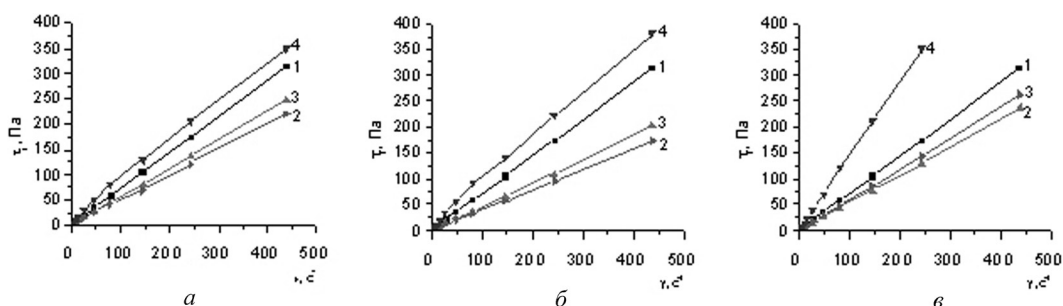


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации исходного ВРСН (1) после воздействия ДН (2–4): а – ВРСН после ДН (1 мин): 2 – 2 мин ($t = 35\text{ }^\circ\text{C}$); 3 – 2 ч ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$); 4 – 24 ч ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$); б – ВРСН после ДН (2 мин): 2 – 2 мин ($t = 50\text{ }^\circ\text{C}$); 3 – 2 ч ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$); 4 – 24 ч ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$); в – ВРСН после ДН (5 мин): 2 – 2 мин ($t = 90\text{ }^\circ\text{C}$); 3 – 2 ч ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$); 4 – 24 ч ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

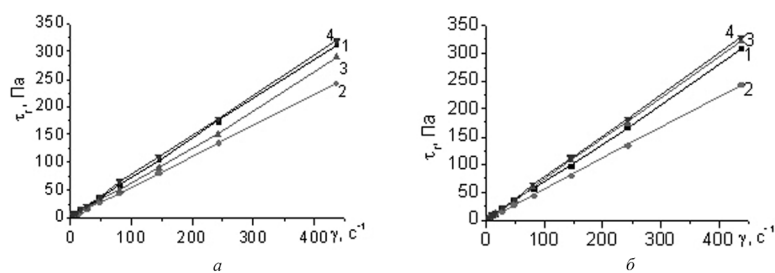


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации исходного ВРСН (J) после изотермического нагрева (2–4): a – 2 мин, $t = 50$ °С; b – 5 мин, $t = 90$ °С; a – ВРСН после нагрева через: 2 – 2 мин ($t = 50$ °С); 3 – 2 ч ($t = 20$ °С); 4 – 24 ч ($t = 20$ °С); b – ВРСН после нагрева через: 2 – 2 мин ($t = 90$ °С); 3 – 2 ч ($t = 20$ °С); 4 – 24 ч ($t = 20$ °С)

Т а б л и ц а 1. Влияние воздействий на структурную энергию активации ВРСН

Концентрация ВРСН, %	Температура, °С	Энергия активации, Дж/моль	
		после ИТН	после ДН
10	25	3010,5	–
	50	1957,0	180,0
	75	1201,0	132,6
	90	437,5	45,6
25	25	4283,0	–
	50	3885,0	341,5
	75	2392,4	196,7
	90	890,5	76,5
50	25	14507,0	–
	50	13338,0	1019,5
	75	10758,4	695,4
	90	8155,0	370,5

ских единиц течения. Размеры кинетических единиц увеличиваются с ростом концентрации раствора и снижаются при повышении температуры. Следует отметить, что при сохранении основных зависимостей, основное влияние оказывает способ нагрева. Резкое изменение энергии активации после ДН связано, по-видимому, со скачкообразным изменением степени ассоциации молекул в ВРСН и подтверждает предположение об образовании низкомолекулярных кремнекислородных продуктов и разрушении мицелл и полимерных форм ВРСН. ДН приводит к уменьшению энергии активации течения ВРСН до 66 раз, что в 10–20 раз больше, чем после изотермического процесса нагрева.

Изменение динамической вязкости ВРСН после ДН согласуется с изменением краевого угла смачивания (табл. 2). Воздействие ДН приводит к повышению смачивающей способности ВРСН, вследствие образования более низкомолекулярных кремнекислородных продуктов и повышения функциональной активности раствора.

Т а б л и ц а 2. Изменение смачивающей способности ВРСН после ДН

Время воздействия ДН, мин	0	1	2	5	30
Угол смачивания ВРСН покровного стекла	32	28	20	15	8

Сопоставление ИК спектров ксерогелей, полученных из исходного и термообработанных ВРСН, позволил получить данные о структуре продуктов в зависимости от способа их формирования. ИК спектр ксерогеля, полученного из исходного ВРСН сушкой при 25 °С, характеризуется присутствием полос поглощения в области 850–930 и 950–1050 см^{-1} , обусловленных внутренними колебаниями атомов в тетраэдрах SiO_4^{4-} , и 1350–1500 см^{-1} , связанных с образованием Na_2CO_3 при поглощении углекислого газа из воздуха [12; 14]. В ИК спектрах ксерогелей, полученных из ВРСН при использовании изотермического процесса нагрева, присутствуют интенсивные широкие полосы в области 900–1200 см^{-1} , обусловленные внутренними колебаниями

атомов в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и свидетельствующие о протекании в системе процесса полимеризации силикат-анионов. Расширение в спектрах основной полосы в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, по сравнению со спектром исходного ксерогеля, связано с образованием структурных группировок с близкими частотами колебаний, увеличением длины кремнекислородной цепи и переходом к более сложному строению. Появление после воздействия ДН полосы с максимумом в области $\sim 1020\text{ см}^{-1}$ связано с образованием циклических полисиликатов, а полос ~ 850 и 866 см^{-1} при смещении полос с максимумами 1008 и 1059 см^{-1} в высокочастотную область и заострение пиков – с повышением доли Si–O–Si-связей. Процесс карбонатизации при формировании ксерогелей из термообработанных растворов значительно замедляется, причем наиболее эффективным является изотермический процесс нагрева.

Изучение ксерогелей методом РСА подтвердило влияние способа термообработки ВРСН на структуру формируемых порошков (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий ксерогелей, полученных из ВРСН

Ксерогель 1*		Ксерогель 2**		Ксерогель 3***	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
5,4	46				
		5,28	14,7	5,3	24
3,83	44				
3,16	44				
3,09	36	3,07	14		
2,96	36				
2,75	100	2,77	100	2,77	100
2,68	50	2,67	60,4	2,68	54
2,46	35	2,46	25	2,48	28
2,38	65	2,38	44	2,38	66
2,25	17	2,25	15	2,25	17
2,19	18	2,06	12	2,19	18
2,07	15	2,01	24	2,07	15
2,01	33	1,90	13	2,01	33
		1,74	10		
		1,65	10		
		1,62	19		

П р и м е ч а н и я: * – получен из ВРСН при стандартных условиях; ** – получен из ВРСН при воздействии ДН до полной дегидратации продукта; *** – получен из ВРСН дегидратацией при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгенограммы ксерогелей ВРСН, полученных при стандартных условиях и в условиях дополнительного нагрева, представляют картины рассеяния аморфно-кристаллическими веществами. На дифрактограммах наблюдаются интенсивные пики с максимумами при $25,4^\circ$ (при получении ксерогеля при $25\text{ }^\circ\text{C}$) и $27,69^\circ$ (при получении ксерогеля при ДН или ИТН). Следует отметить, что ДН приводит к повышению степени кристаллическости ксерогеля. Кроме того, зафиксировано, что картина рассеяния образца, полученного из ВРСН при воздействии ДН, значительно отличается от образцов, полученных при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе или ИТН: 1 – на дифрактограмме появляется дополнительный диффузный максимум под углом рассеяния $8,65^\circ$; 2 – уменьшается интенсивность основного диффузного максимума по сравнению с интенсивностями линий кристаллической фазы. Дополнительный максимум, по всей вероятности, обусловлен когерентным рассеянием регулярно расположенными ультрадисперсными частицами кремнезема примерно одного и того же размера (радиусом $\sim 5\text{ \AA}$), к образованию которых приводит воздействие ДН на ВРСН на стадии перехода из золя в гель [15].

Изучение структуры ксерогелей методами ПЭМ и РСА показало, что при $25\text{ }^\circ\text{C}$ или изотермическом нагреве ВРСН формируются слоистые аморфные и кристаллические полимерные

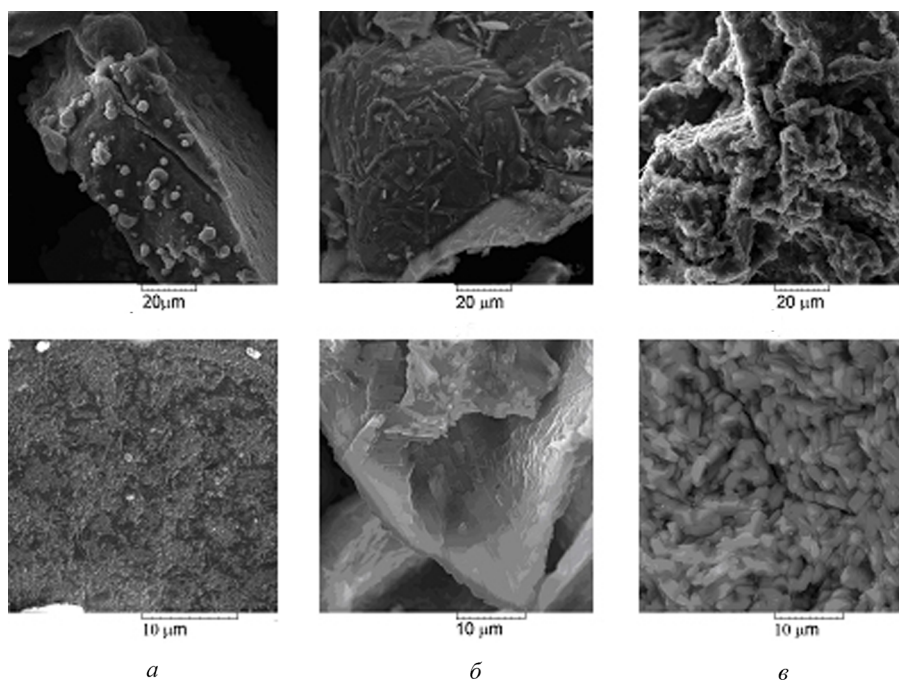


Рис. 4. Микроструктура ксерогелей, полученных из ВРСН. Условия получения: *a* – стандартные; *б* – при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до пост. массы; *в* – ДН до пост. массы

фазы $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (*abc*) размером $\sim 3,5$ мкм с дисперсными включениями частиц SiO_2 (аморфн. и крист.) размером 20–25 нм. Нанокристаллы SiO_2 формируются в форме stishovite (Tetr, Prim; с параметрами решеток $a = 4,148$; $b = 2,657$ и $a = 4,169$; $b = 2,665$).

При включении в процесс формирования ксерогеля ДН из ВРСН образуется кристаллический $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (*abc* и monoclinic) с включениями аморфных частиц SiO_2 размером до 20 нм. Нанокристаллы SiO_2 формируются в форме stishovite (Tetr, Prim; $a = 4,148$ и $b = 2,657$) и tridymite (Hex, Prim; $a = 5,046$; $c = 8,236$) [12–14].

Кроме того, РФА показал, что в состав всех полученных ксерогелей входит кристаллическая фаза, соответствующая $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В процессе хранения в лабораторных условиях в образцах происходит образование фазы $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Анализ микроструктуры ксерогелей показывает, что воздействие ДН по сравнению с ИТН приводит к формированию продукта с более низкой пористостью (рис. 4, *б*, *в*), что обусловлено быстрым разогревом раствора и его активированием, способствующим интенсификации межмолекулярных взаимодействий. Образующиеся кристаллы SiO_2 и карбоната натрия являются центрами кристаллизации. Поскольку их концентрация значительно выше, чем в растворе после ИТН (согласно ИКС процесс карбонатизации после ДН протекает более интенсивно), высокоскоростной ДН повышает плотность упаковки формирующихся кремнекислородных фрагментов, чему также способствует удаление воздуха из пор после разрыхления продукта в условиях ДН. Увеличение времени воздействия ДН ведет к росту величины насыпной плотно-

Т а б л и ц а 4. Влияние вида обработки ВРСН на прочность отвержденного материала

Вид обработки раствора*	Режим обработки		Прочность** при сжатии, МПа
	время	температура, $^{\circ}\text{C}$	
Изотермический процесс нагрева	до пост. массы	25	6,07
	до пост. массы	90	6,10
Диэлектрический нагрев	1 мин	35	11,9
	2 мин	70	12,1
	5 мин	90	12,0

П р и м е ч а н и я: * – объем раствора 100 мл; ** – прессование образцов: $P = 15$ МПа, $t = 5$ мин.

сти получаемых дисперсных порошков и снижению их удельной поверхности. Все ксерогели, полученные в условиях ДН, растворимы в воде, в отличие от ксерогелей, сформированных при термическом воздействии независимо от температуры.

Таким образом, различные способы термического воздействия на ВРСН приводят к существенному изменению структуры и фазового состава формируемых продуктов, которые обуславливают изменения механической прочности образцов (табл. 4).

Прочность материала возрастает при замене изотермического процесса нагрева на ДН, а также при увеличении времени воздействия. Наибольшее упрочнение отвержденного образца достигается после обработки водного раствора силиката натрия ДН в течение 2 мин. Полученный эффект в упрочнении материала обусловлен воздействием ДН на процессы, протекающие при структурировании ВРСН.

Заключение. Таким образом, воздействие диэлектрического нагрева на водный раствор силиката натрия является специфическим и значительно отличается от влияния изотермического процесса нагрева. Термообработка ВРСН приводит на первом этапе к снижению структурной энергии активации вязкого течения (после ДН – от 39 до 66 раз, после ИТН – в 1,8–6,9 раз) и вязкости, вследствие образования низкомолекулярных кремнекислородных продуктов, обеспечивающих агрегативную устойчивость раствора. На втором этапе силикат-анионы полимеризуются (вязкость возрастает в 6–8 раз). Вид воздействия определяет кинетику процесса структурообразования ВРСН, а также фазовый состав и морфологию сформированных ксерогелей. Подбор технологических режимов получения ксерогелей позволяет увеличить прочность материала до 2 раз.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ (грант Т13-098).

Литература

1. Кубракова И. В. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 4. С. 327–339.
2. Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика. М., 1991.
3. Кубракова И. В. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 12. С. 2439–2449.
4. Kingston H. M., Haswell S. J. Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications. Washington, 1997.
5. Tierney J. P., Lindström P. Microwave-Assisted Organic Synthesis. Oxford, 2005.
6. Калганова С. Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Саратов, 2009. – 59 с.
7. Шавшукова С. Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2003. – 26 с.
8. Брыков А. С. Синтез и активация силикатных вяжущих систем методом диэлектрического нагрева водных дисперсий: дис. ... д-ра техн. наук. Санкт-Петербург, 2006. – 308 с.
9. Brykov A. S., Rikenglaz L. I. // J. Microwave Power and Electromagnetic Energy. 2000. Vol. 35, N 3. P. 191–196.
10. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М., 2006.
11. Корнеев В. И., Данилов В. В., Медведева И. Н., Нуждина Н. И. // ЖПХ. 1997. Т. 70, вып. 2. С. 220–224.
12. Кудина Е. Ф., Плещачевский Ю. М. // Докл. НАН Беларуси. 2009. Т. 53, № 2. С. 57–64.
13. Кудина Е. Ф. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології: зб. наук. праць. Київ, 2011. Т. 9, № 2. С. 473–488.
14. Kudina E. F., Pechersky G. G. // Resin Composites: Properties, Production and Application. New York, 2011. Ch. 3. P. 101–128.
15. Васильева Н. С., Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Кудина Е. Ф. // Материалы, технологии, инструменты. 2011. Т. 16, № 4. С. 89–94.

E. F. KUDINA

kudina_mpri@tut.by

PECULIARITIES OF DIELECTRIC HEATING OF THE ALKALI-SILICATE SOLUTION

Summary

The effect of dielectric and isothermal heating on the properties of the sodium silicate aqueous solution and the resultant xerogels has been studied in the comparative investigations. It was proved that the viscosity of the solution undergoes changes in two stages. The type of interactions predetermines the structural energy of activation of the viscous flow and the kinetics of structure formation processes in the sodium silicate aqueous solution, phase composition and morphology of the formed xerogels.