



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИШНПТ
К.К. Манабаев

_____ « ____ » _____ 2020 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Методические указания к выполнению лабораторной и
самостоятельной работы по курсу
«Современные композиционные материалы»
для студентов направления подготовки **бакалавров**
18.03.01 Химическая технология

Томск 2020

УДК 936.5:546.284

Исследование свойств композитов на основе жидкого стекла

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Современные композиционные материалы» для студентов направления подготовки бакалавров **18.03.01 Химическая технология**

Томск: Изд. ТПУ, 2020.- 21 с.

Составители: **к.т.н. Сударев Е.А.**
магистр Лебедева Е.Ю.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром НОЦ Н.М Кижнера
«__» _____ 2020 г.

Заведующий кафедрой - руководитель
научно-образовательного центра
на правах кафедры, д.х.н, профессор _____ Е.А. Краснокутская

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТПУ
В.И. Верещагин

© Составление ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020
© Лебедева Е.Ю., Сударев Е.А., составление 2020

1. Общие теоретические сведения

Растворимые стекла представляют собой твердые водорастворимые стекловидные силикаты натрия и калия. Получают растворимые стекла сплавлением кремнезема со щелочными компонентами (содой, поташом и др.) по технологии силикатных стекол. Растворимые стекла являются исходными материалами для производства некоторых видов жидкого стекла, хотя в отдельных случаях они могут применяться (обычно в тонкоизмельченном виде) самостоятельно.

Понятие «жидкое стекло» значительно более широкое и включает в себя водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и главное – способа получения таких растворов. Так, кроме растворения в воде растворимых стекол, жидкое стекло получают растворением кремнезема в щелочах, а также растворением аморфных или кристаллических порошков гидратированных или безводных щелочных силикатов. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые, а также на основе четвертичного аммония. Область составов жидких стекол включает, наряду с высокощелочными системами, также и высококремнеземистые (полисиликатные растворы), переходящие по мере уменьшения щелочности в область стабилизированных кремнезольей.

Жидкое стекло является крупнотоннажным продуктом неорганического синтеза и производится во всех промышленно развитых странах мира. Интерес к этому техническому продукту, значительно возросший в нашей стране в последние годы, определяется, наряду с их ценными свойствами, экологической чистотой производства и применения, негорючестью и нетоксичностью, а также во многих случаях дешевизной и доступностью исходного сырья.

Жидкое стекло принято характеризовать:

- по виду щелочного катиона (*натриевые, калиевые, литиевые, четвертичного аммония*);
- по массовому или мольному соотношению в стекле SiO_2 и M_2O (где M – это K , Na , Li или четвертичный аммоний), причем мольное соотношение SiO_2/M_2O принято называть *силикатным модулем жидкого стекла n* ;
- по абсолютному содержанию в жидком стекле SiO_2 и M_2O в масс. %;
- по содержанию примесных оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 и др.;
- по плотности растворов жидкого стекла ($г/см^3$);
- по значению вязкости растворов.

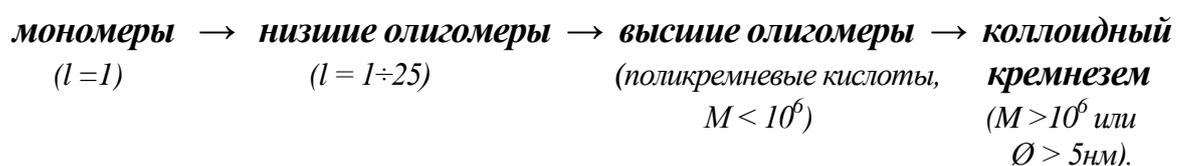
Натриевые жидкие стекла обычно выпускают в пределах значений силикатного модуля от 2,0 до 3,5 при плотности растворов от 1,3 до 1,6 г/см³.

Калиевые жидкие стекла характеризуются значениями силикатного модуля 2,8–4,0 при плотности 1,25–1,40 г/см³.

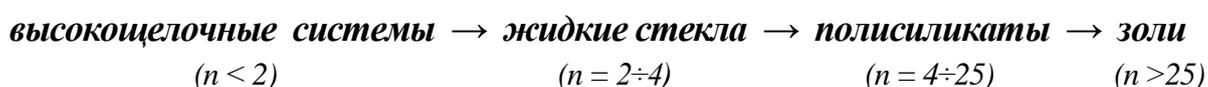
Промышленностью нашей страны выпускаются в основном натриевые жидкие стекла, в меньших масштабах производятся калиевые жидкие стекла, а литиевые и жидкие стекла на основе четвертичного аммония выпускаются в виде отдельных опытных партий.

Группа жидких стекол – щелочных силикатных растворов весьма обширна. Входящие в эту группу силикатные системы классифицируют по следующим признакам.

По степени полимерности кремнезема (числу атомов кремния l , образующих систему силоксановых связей $-Si-O-Si-$ в процессе полимеризации). При полимеризации кремнезема происходит возрастание его молярной массы (M), а при высоких степенях полимеризации – увеличение размера (\varnothing) частиц кремнезема. При определенной степени полимеризации l в щелочных силикатных системах появляется коллоидный кремнезем как в виде золя, так и в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема:



По химическому составу по мере возрастания щелочности, характеризующейся отношением SiO_2/M_2O молярн. (силикатным модулем системы n) щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырем вышеприведенным формам кремнезема:



По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований (наиболее распространены силикаты четвертичного аммония). Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп.

По содержанию воды в силикатных системах различают:



Таким образом, щелочные силикатные системы – жидкие стекла представлены широким диапазоном составов, характеризующихся разной щелочностью, различной природой катионов (включая органические), различным составом силикат-анионов от мономерных до высокополимерных, присутствием в системе коллоидного кремнезема различных форм, различным агрегатным состоянием связок от жидкостей до порошков.

Современные области применения жидких стекол в промышленности и строительстве обширны. Они охватывают машиностроение (связующие для литейных формовочных смесей и противопожарных красок), целлюлозно-бумажную промышленность (пропитка бумажной массы, склеивание), производство жароупорных материалов (растворы и бетоны), кислотоупорных материалов, катализаторов, цеолитов, силикагеля, белой сажи, синтетических моющих средств, производство электросварочных материалов (штучных сварочных электродов и керамических флюсов), силикатных лакокрасочных материалов, приготовление инъекционных составов для укрепления грунтов при строительстве и т. д.

Свойства композитов на основе жидкого стекла в значительной мере зависят от вида, количества и качества составляющих, их соотношения технологии переработки и режима твердения. Поэтому основной целью данной лабораторной работы является получение и исследование свойств композиционных материалов на основе жидкого стекла [1].

2. Лабораторная работа №1. Определение свойств жидкого стекла.

2.1 Определение силикатного модуля жидкого стекла ускоренным способом.

Метод определения модуля жидкого стекла основан на последовательном титровании раствором соляной кислоты жидкого натриевого стекла и раствором гидроксида натрия до получения бесцветного раствора. В процессе титрования используется кислотно-основный индикатор. Данный индикатор получают смешиванием равных объемов *0,2%-ного* спиртового раствора метилового красного и *0,1%-ного* спиртового раствора метиленового голубого, приготовленного при слабом нагревании. Также в промежуточной стадии используется раствор фтористого натрия (6 г) и хлористого калия (10 г) в 100 см³ дистиллированной воды. После суточного отстаивания раствор фильтруют.

Цель работы: определить силикатный модуль калиевого жидкого стекла, оценить возможности его применения.

Оборудование и реактивы:

- Весы лабораторные по ГОСТ 24104-88.
- Колбы конические вместимостью 250 и 2000 см³
- Цилиндр мерный вместимостью 100 см³
- Воронка стеклянная
- Бюретка вместимостью 10 см³
- Пипетка вместимостью 2 см³
- Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 0,5 моль/дм³.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77, раствор 0,5 моль/дм³.
- Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76, ч.д.а.
- Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, ч.д.а.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Порядок выполнения работы

1. В коническую колбу вместимостью 250 см³ вводят пипеткой от 5 до 7 капель исследуемого раствора жидкого стекла и добавляют из мерного цилиндра 70-80 см³ дистиллированной воды и 5-7 капель раствора смешанного кислотного-основного индикатора. Данный индикатор получают смешиванием равных объемов 0,2%-ного спиртового раствора метилового красного и 0,1%-ного спиртового раствора метиленового голубого, приготовленного при слабом нагревании.
2. Исследуемый раствор титруют раствором соляной кислоты 0,5 моль/дм³ с применением бюретки с ценой деления 0,01 см³ вместимостью 2 и 5 см³ до изменения зеленовато-голубой окраски в фиолетовую (V).
3. Добавляют из мерного цилиндра 50 см³ раствора смеси фтористого натрия и хлористого калия. Для приготовления раствора берут 60 г фтористого натрия и 100 г хлористого калия, взвешивают с погрешностью не более 0,5 г, переносят в коническую колбу вместимостью 2000 см³ и добавляют из мерного цилиндра 1000 см³ дистиллированной воды. После суточного отстаивания раствор фильтруют.

4. Добавляют из бюретки с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ вместимостью 25 см^3 раствор соляной кислоты $0,5 \text{ моль/дм}^3$ до изменения зеленовато-голубой окраски в устойчивую фиолетовую (V_1).

5. Избыток кислоты оттитровывают $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствором гидроокиси натрия до перехода фиолетового цвета в зеленовато-голубой (V_2).

6. Силикатный модуль (M) вычисляют по формуле

$$M = \frac{V_1 - V_2}{2 \cdot V}$$

где V - объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании, см^3 ;

V_1 - объем добавленного раствора соляной кислоты, см^3 ;

V_2 - объем раствора гидроокиси натрия, использованный при титровании, см^3 .

7. Результаты заносят в **табл.1**.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов.

п/п	$V, \text{см}^3$	$V_1, \text{см}^3$	$V_2, \text{см}^3$	$M_{\text{Na}_2\text{O}*\text{SiO}_2}$
№ 1				
№ 2				
№ 3				
№ 4				

8. Выводы по работе.

2.2 Определение силикатного модуля жидкого стекла через соотношение оксидов калия и кремния.

Оборудование и реактивы:

- Весы лабораторные по ГОСТ 24104-88.
- Колбы конические вместимостью 250 и 2000 см^3
- Цилиндр мерный вместимостью 100 см^3

- Воронка стеклянная
- Бюретка вместимостью 10 см³
- Пипетка вместимостью 2 см³
- Стекло часовое одиночное
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 0,1 н.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 1 н.
- Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76, ч.д.а.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Бромкрезоловый пурпуровый, 0,2 %-ный спиртовой раствор

Порядок выполнения работы

1. 1-2 г раствора жидкого калийного стекла отвешивают на часовом стекле и переносят горячей водой с помощью промывалки в колбу емкостью 250 мл для титрования. Воды в колбе должно быть не менее 100 мл. Раствор тщательно взбалтывают. Титрование начинают после остывания колбы с раствором. Для этого н титруют 0,1 н раствором соляной кислоты.

2. В исследуемый раствор прибавляют две капли раствора бромкрезолового пурпурового и титруют раствором соляной кислоты 0,1 н с применением бюретки с ценой деления 0,01 см³ вместимостью 2 и 5 см³ до желтой окраски (V).

3. Количество окиси калия (K_2O) в процентах определяют по формуле:

$$K_2O = \frac{V \cdot 0,0047}{b} \cdot 100,$$

где V - количество 0,1 н раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование, в мл;

$0,0047$ - постоянный фактор пересчета количества 0,1 н раствора соляной кислоты в окись калия в мл;

b - исходная навеска жидкого калийного стекла в г.

4. В колбу с раствором жидкого стекла после определения щелочности добавляют 3 - 4 г кристаллического фтористого натрия, две капли раствора бромкрезолового пурпурового, взбалтывают и титруют 1 н раствором соляной кислоты до получения винно-красного цвета. (V_I).

5. Для фтористого натрия также определяют примесь двуоксида кремния. Для этого в колбу доливают 10 мл дистиллированной воды и производят титрование по описанной выше методике. (V_2).

6. Количество двуоксида кремния (SiO_2) в процентах определяют по формуле:

$$SiO_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,015}{b} \cdot 100,$$

где V_1 - количество 1 н раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование пробы, в мл;

V_2 - количество 1 н раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование примеси двуоксида кремния во фтористом натрии, в мл;

0,015 - количество двуоксида кремния, соответствующее 1 мл 1 н раствора соляной кислоты, в г;

b - навеска пробы в г.

6. Силикатный модуль (M) вычисляют по формуле:

$$M = \frac{S}{K} \cdot A,$$

где S - содержание двуоксида кремния, полученное при испытаниях по **п.6**, в %;

K - содержание окиси калия, полученное при испытаниях по **п.3**, в %;

A - отношение молекулярной массы окиси калия к молекулярной массе двуоксида кремния, равное **1,5684**.

7. Результаты заносят в **табл.2**.

Таблица 2. Химический состав сырьевых материалов.

п/п	$V, \text{ см}^3$	$V_1, \text{ см}^3$	$V_2, \text{ см}^3$	$S, \text{ мас. \%}$	$K, \text{ мас. \%}$	$M_{K_2O \cdot SiO_2}$
№ 1						
№ 2						
№ 3						
№ 4						

8. Выводы по работе.

2.3 Определение плотности жидкого стекла ареометром.

Плотность жидкого стекла является его важной характеристикой, измеряется в г/см^3 ареометром с ценой деления не более $0,01$. Измерять плотность жидкого стекла *ареометром* с большей ценой деления, например $0,1$, недопустимо, так как ошибка в измерении его плотности уже в $0,02-0,03 \text{ г/см}^3$ может весьма существенно сказаться на свойствах стекла.

Определять плотность жидкого стекла желательно при одной и той же температуре, равной 20°C ; это связано с тем, что температура весьма существенно сказывается на значениях плотности жидкого стекла. При невозможности доведения температуры натриевого жидкого стекла до 20°C замеряется его температура T и плотность ρ_T при этой температуре. Затем плотность жидкого стекла приводят по следующей приближенной формуле к его плотности при 20°C :

$$\rho_m^{20} = \rho_m + 0,00056(T-20).$$

Оборудование и реактивы:

- Набор ареометров плотностью от $0,70$ до $1,84 \text{ г/см}^3$ с погрешностью не более $0,001 \text{ г/см}^3$.
- Термометр 3-Б2 по ГОСТ 215-73.
- Цилиндр вместимостью 500 см^3 по ГОСТ 1770-74.

Ход работы: пробу жидкого стекла объемом около 500 см^3 доводят до температуры $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Выливают в мерный цилиндр с термометром. Медленно погружают в раствор выбранный из набора ареометр. Проверяют, чтобы температура жидкого стекла была от $19,5$ до $20,5^\circ\text{C}$, и удаляют термометр. Когда ареометр достигнет положения равновесия, слегка нажимают на него и дожидаются его возвращения в положение равновесия. Ареометр, погруженный в жидкость, не должен касаться стенок цилиндра, для чего диаметр цилиндра должен быть на $3-4 \text{ см}$ больше диаметра ареометра.

Плотность определяют по шкале ареометра по верхнему мениску жидкости.

Оптимальной считается плотность жидкого стекла $1,48-1,54 \text{ г/см}^3$.

2.4 Определение вязкости жидкого стекла методом падающего шарика.

При течении жидкости между ее слоями возникает внутреннее трение. Его мерой является коэффициент вязкости или коэффициент внутреннего трения η , который выражается в *Паскаль·секундах (Па·с)*.

Для истинных растворов значение коэффициента вязкости η – есть постоянная величина в широком диапазоне скоростей течения. *Жидкое стекло* является коллоидным раствором, в связи с чем значение коэффициента вязкости зависит от скорости перемещения его слоев и имеет относительный характер. Поэтому для получения сопоставимых результатов вязкость жидкого стекла следует замерять каким-либо одним методом.

Удобным для целей практики является *определение вязкости методом падающего шарика (рис.1)*.

Оборудование и реактивы:

- Цилиндр вместимостью 500 см^3 по ГОСТ 1770-74;
- Секундомер;
- Линейка;
- Стальные шарiki определенной массы.

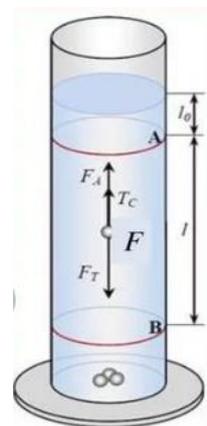


Рис.1. Определение вязкости методом падающего шарика

Ход работы: вязкость жидкого стекла определяют при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. После доведения температуры жидкого стекла до указанной, жидкое стекло заливают в цилиндр 500 см^3 доводят до метки (верхний край мениска). После всплывания пузырьков воздуха из жидкого стекла в него, возможно ближе к центру трубки, опускают металлический шарик и по секундомеру замеряют время его движения в жидком стекле между двумя штрихами. Таких замеров следует сделать *не менее трех*.

Вязкость в сантипуазах, согласно закону Стокса, определяется по формуле:

$$\eta = 10,8 \cdot (7,875 - \rho_0) \cdot \tau,$$

где η – вязкость в, **сП** (*сантипуаз*); $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1000 \text{ сП}$;

τ – время движения шарика, **с**

ρ_0 – плотность жидкого стекла, г/см^3

Полученные данные записывают в сводную **табл.3**.

Таблица 3. Характеристики жидкого стека

По виду щелочного катиона	$M_{Na_2O \cdot SiO_2}$	Плотность, кг/м ³	Вязкость η , Па·с

По результатам лабораторной работы делаю *выводы* о свойствах жидкого стекла.

3. Лабораторная работа №2. Определение свойств дисперсных наполнителей.

3.1 Определение сыпучести порошковых наполнителей

Цель работы: ознакомиться с методикой определения сыпучести дисперсных наполнителей.

Общие теоретические сведения

Сыпучестью называется способность материала равномерно истекать через отверстие в стенке сосуда. Сыпучесть чаще всего характеризуется временем (в секундах), необходимым для опорожнения металлической воронки с цилиндрическим отверстием определенных размеров, или скоростью (килограммы в секунду) вытекания материала из воронки.

Критериями оценки сыпучести порошкообразных и гранулированных материалов также могут служить угол естественного откоса, угол обрушения, угол осыпания и др.

На сыпучие свойства материала существенное влияние оказывают межчастичное взаимодействие (внутреннее трение), влажность материала, плотность, гранулометрический состав и др.

Хорошей сыпучестью обладают монодисперсные материалы с частицами сферической формы, т. к. они имеют малый коэффициент внутреннего трения и большую насыпную плотность. Полидисперсные материалы имеют плотность и сыпучесть, неоднородную по объему.

Методика определения сыпучести по углу естественного откоса основана на измерении угла между горизонтальной плоскостью и образующей конуса, самопроизвольно создаваемого сыпучим материалом.

Чем выше сыпучесть материала, тем меньше угол естественного откоса. Для гранулированных материалов угол естественного откоса находится, как правило, в интервале от 30 до 50° (для материалов с хорошей сыпучестью угол естественного откоса меньше 40°).

Оборудование и материалы: приспособление для определения сыпучести по методу измерения угла естественного откоса, наполнители различного происхождения, линейка, игольчатый щуп, штатив.

Ход работы: для определения сыпучести применяют приспособление, показанное на (рис.2). Оно состоит из основания, с нанесенными концентрическими окружностями диаметром от **100** до **500** мм через **10** мм, стойки со шкалой для измерения высоты, подвижной планки, способной перемещаться в вертикальной и горизонтальной плоскостях.

Полый цилиндр (диаметром 100 ± 1 мм и высотой 300 ± 1 мм) устанавливают на основание, совмещая его с окружностью 100 мм. Насыпают в него 2 литра материала и поднимают строго вертикально вверх с одинаковой скоростью во всех экспериментах. Рассыпаясь, материал приобретает форму, близкую к конической.

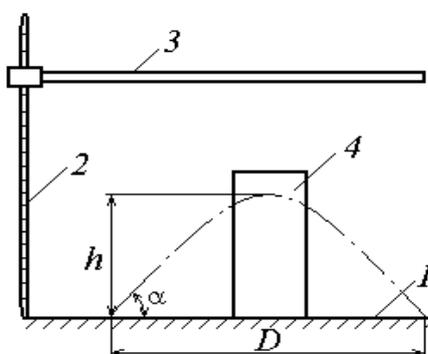


Рис.2. Схема прибора для определения сыпучести по углу естественного откоса и измерения высоты конуса: 1 – основание; 2 – стойка; 3 – подвижная планка; 4 – полый цилиндр.

Повторив эксперимент **5–6 раз**, каждый раз фиксируют высоту конуса ***h*** и его диаметр ***D***. По среднему арифметическому значению этих измерений рассчитывают угол естественного откоса **α** :

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{h}{0,5 \cdot D}.$$

По проведенным экспериментам определяют коэффициент внутреннего трения **$K_{\text{тр}}$** , который также характеризует сыпучесть материала:

$$K_{\text{тр}} = \operatorname{tg} \alpha.$$

За результат принимают среднее арифметическое значение не менее трех параллельных экспериментов [2]. Все данные заносят в **табл.4**.

Таблица 4.

№ образца	Материал	h , мм	D , мм	α , град	$K_{тр}$
1					
...					
Среднее арифметическое значение					
Среднее квадратическое отклонение					
Коэффициент вариации					

Выводы по лабораторной работе: по результатам эксперимента делают вывод о возможности использования дисперсных наполнителей в производстве композиционных материалов.

3.2 Определение объемных характеристик дисперсных наполнителей

Цель работы: ознакомиться с методикой определения объемных характеристик дисперсных наполнителей.

Общие теоретические сведения

Объемные характеристики материалов характеризуются насыпной плотностью, удельным объемом, коэффициентом уплотнения и зависят от плотности и формы отдельных частиц, гранулометрического состава и влажности.

В процессе переработки материалов с малой насыпной плотностью и большим коэффициентом уплотнения возникает необходимость в большом объеме загрузочной камеры и увеличении времени формования, что приводит к снижению производительности и росту удельных энергозатрат прессового оборудования, литьевых, экструзионных и валковых машин. В сырье с малой насыпной плотностью содержится большое количество воздуха, ухудшающего теплопроводность материала. При переработке таких материалов предварительно применяют уплотнение материала (при прессовании) или применяют перерабатывающее оборудование с отводом газообразных веществ из расплава (литье, экструзия).

Насыпная плотность и *удельный объем* выражаются соответственно массой единицы объема ($\text{кг}/\text{м}^3$) и объемом единицы массы ($\text{м}^3/\text{кг}$) свободно насыпанного материала, они связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

Оборудование и материалы: мерный цилиндр, весы, наполнитель различного типа.

Ход работы: для определения насыпной плотности взвешивают порошок материал m , засыпают навеску в мерный цилиндр емкостью **100**

мл и уплотняют, слегка постукивая о стол. Измеряют объем V , занимаемый материалом в цилиндре, и рассчитывают насыпную плотность $\rho_{\text{нас}}$ и удельный объем $V_{\text{уд}}$ по формулам:

$$\rho_{\text{нас}} = m / V, \quad V_{\text{уд}} = 1/\rho_{\text{нас}} .$$

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение **трех** измерений.

Общую пористость дисперсных наполнителей, рассчитывают по формуле

$$P_{\text{общ.}} = 1 - \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{и}},$$

где $P_{\text{общ}}$ – общая пористость наполнителя, отн.ед. (%);

$\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность материала, г/см³;

$\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность материала, г/см³ (берут из справочника).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов **трех** измерений [2].

Все полученные данные заносят в **табл.5**.

Таблица 5.

№ образца	Материал	m , г	V , см ³	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	$P_{\text{общ}}$, %
1						
...						
Среднее арифметическое значение						
Среднее квадратическое отклонение						
Коэффициент вариации						

Выводы по лабораторной работе: по результатам эксперимента делают вывод об объемных характеристиках исследуемых дисперсных наполнителей.

4. Лабораторная работа №3. Получение жидкостекольных композитов и определение их свойств.

Цель работы: приготовление жидкостекольных композитов и получение изделий на их основе.

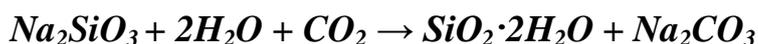
Общие теоретические сведения

Свойства композитов на основе жидкого стекла в значительной мере зависят от вида, количества и качества составляющих, их соотношения технологии переработки и режима твердения.

Степень полимеризации *калиевого* стекла ниже, чем *натриевого* и оно легче растворяется в воде.

Высокомодульные концентрированные растворы **табл.6** силикатов щелочных металлов близки к коллоидным системам. Им присущи такие явления как гелеобразование и коагуляция. В закрытых емкостях жидкое стекло не твердеет. На воздухе идет медленное твердение в результате взаимодействия щелочного силиката с углекислым газом с образованием геля кремниевой кислоты $SiO_2 \cdot 2H_2O$, образующего искусственный камень.

Реакция упрощенно идет по схеме:



Этот процесс проходит весьма медленно из-за образования на поверхности практически непроницаемой пленки.

Таблица 6. Марки промышленных жидких стекол

Характеристика стекла	Содержание оксидов, %		Модуль n
	SiO ₂	Na ₂ O	
Низкомодульное (марка А)	29,7...30,7	12,3...13,2	2,31...2,60
Среднемодульное (марка Б)	30,8...31,9	11,0...12,1	2,61...3,0
Высокомодульное (марка В)	32,0...33,1	9,8...11,0	3,0...3,5

Наиболее часто встречающийся способ перевода жидкого стекла в твердое состояние заключается в воздействии различных *реагентов-отвердителей*. С их помощью вяжущей системе можно придать различные технологические и строительно-технические свойства.

Одним из способов отверждения является нейтрализация всей или части щелочи, находящейся в жидком стекле, *кислотами*. Например, нейтрализация жидкого стекла кислотами, в том числе углекислым газом используется в литейном деле для приготовления форм и стержней. Песок, очищенный от пыли, смачивается жидким стеклом, из этой смеси формуется изделие, которое отверждается продувкой углекислым газом в течение **0,5-2 мин**. После продувки углекислым газом литейные формы просушиваются нагретым воздухом.

К жидким отвердителям относятся *сложные эфиры органических кислот*, а также эфиры *угольной* и *кремниевой кислот*, омыляющиеся под действием щелочи жидкого стекла.

Особое место среди отвердителей занимают фторсиликаты щелочных металлов. На практике с этой целью применяют преимущественно кремнефтористый натрия Na_2SiF_6 . При его взаимодействии с жидким

стеклом не только понижается содержание щелочи, но и выделяется дополнительная кремниевая кислота, которая уплотняет твердеющую систему, повышая в конечном счете ее прочность:



Введение порошка Na_2SiF_6 в натриевое жидкое стекло сразу вызывает коагуляцию и гелеобразование. Поэтому порошок кремнефторида натрия обычно предварительно смешивают с наполнителем, а затем уже с жидким стеклом.

Отверждение жидкого стекла возможно *соединениями кальция* и других двухвалентных ионов. С помощью ионов кальция из растворов жидкого стекла осаждаются аморфные силикаты кальция и происходит коагуляция силикатного раствора. Из солей кальция для отверждения жидкого стекла наибольшее применение находит $CaCl_2$.

Схема реакции между жидким стеклом, с *модулем 3*, и хлористым кальцием [3]:



Жидкие стекла затвердевают при умеренном нагревании по мере увеличения вязкости при понижении содержания воды до 20...30 %. При этом важен темп нагревания. Если условия нагревания такие, что давление насыщенного пара в глубинных слоях стекла окажется выше атмосферного, происходит вспучивание материала. Этим явлением пользуются для получения пористых композиционных материалов.

Оборудование и материалы: водный раствор жидкого стекла, дисперсный наполнитель, соли (Na_2SiF_6 , $CaCl_2$), весы, формы, шпатель, чашка для перемешивания, штыковка.

Ход работы: количество *кремнефтористого натрия* для получения плотных, водостойких и кислотостойких материалов составляет примерно 15...20 % от массы жидкого стекла.

Работу выполняют в следующей последовательности. Сначала определяют консистенцию раствора, из которого изготавливают образцы-кубики. Для этого отвешивают 150 г дисперсного наполнителя и 100 г жидкого стекла. В сферической чашке тщательно перемешивают дисперсный наполнитель и кремнефтористый натрий (15...20 % от массы жидкого стекла), затем в полученную смесь добавляют раствор жидкого стекла. После чего формируют образцы-кубики размером 3х3х3 см.

Готовые образцы хранят в естественных условиях в течение 24 ± 2 ч. Затем образцы осторожно извлекают из форм и определяют их основные характеристики **табл.7.**

Таблица 7. Основные характеристики жидкостекольных композитов

№ образца	Вид наполнителя	$\rho_{\text{км}}, \text{кг/м}^3$	Предел прочности на сжатие, МПа	Kp^*	Водопоглощение, %	
					V_m	V_v
1						
...						
Среднее арифметическое значение						
Среднее квадратическое отклонение						
Коэффициент вариации						

* Kp - коэффициент размягчения.

Выводы по лабораторной работе: по результатам проведенных исследований делают выводы о жидкостекольных композиционных материалов.

4.1 Определение водопоглощения композиционных материалов.

Под *водопоглощением* понимают способность композиционных материалов впитывать воду при нормальном атмосферном давлении и температуре $18-20$ °С.

По водопоглощению можно узнать, какая часть пор может быть заполнена водой из окружающей среды при нормальном давлении.

Следует иметь в виду, что часть пор водой не заполняется, а в них остается воздух.

Оборудование и материалы: весы технические, сушильный шкаф, сосуд для насыщения образцов водой.

Ход работы:

1. Образцы материала размером $30-70$ мм высушивают при 100 ± 5 °С в сушильном шкафу до постоянной массы и охлаждают до комнатной температуры.
2. Образцы насыщают водой, уровень которой в сосуде выше верха образца на 20 мм. Насыщение ведется 48 ч (или $15-30$ мин вакуумированием), после чего образцы вынимают из сосуда, удаляют влагу и сразу взвешивают.

Влага, появившаяся из образца в процессе взвешивания, включается в массу водонасыщенного образца.

Водопоглощение (В) вычисляют с точностью до 0,1 % как среднее арифметическое пяти испытаний по формулам:

$$B_m = [(m_1 - m_2) / m_2] \cdot 100 \quad (\text{по массе})$$

$$B_v = [(m_1 - m_2) / \rho_в \cdot V] \cdot 100 \quad (\text{по объему})$$

где m_2 – масса образца или пробы в сухом состоянии, г;

m_1 – масса образца или пробы в насыщенном водой состоянии, г;

$\rho_в$ – плотность воды, г/см³.

V – объем образца, см³.

Результаты определения записывают в **табл.7**.

Вопросы коллоквиуму:

1. Что называется силикатным модулем жидкого стекла?
2. Как классифицируют жидкие стекла в зависимости от качественных и количественных параметров?
3. Какой индикатор используется для определения модуля ж.с.?
4. В чем заключается способ определения кремнеземистого модуля ускоренным методом?
5. Определение плотности жидкого стекла ареометром.
6. Определение вязкости жидкого стекла методом падающего шарика.
7. Что называют сыпучестью дисперсных материалов, что характеризует этот показатель и в каких единицах измеряется?
8. Перечислите основные методы определения сыпучести.
9. В каких пределах должен находиться угол естественного откоса, характеризующий сыпучесть.
10. Для чего определяют насыпную плотность материалов? На что влияет данный показатель и от чего зависит?
11. Реагенты-отвердители жидкого стекла.
12. Водопоглощение композиционных материалов.

Литература:

1. В.И. Корнеев, В.В. Данилов. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
2. Композиционные материалы. Лабораторный практикум: учебное пособие для студентов специальностей «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов», «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Е. И. Кордикова. – Минск: БГТУ, 2007. – 232 с.
3. Лотов В.А., Кутугин В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 211 с.
4. Химическая технология стекла и ситаллов. Под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
5. ГОСТ 13078-81 и ГОСТ 18958-73

Учебное издание

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной
работы по курсу «Современные композиционные материалы»
для студентов направления подготовки бакалавров
18.03.01 Химическая технология

Составители

Сударев Евгений Александрович
Лебедева Елена Юрьевна

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
С качеством представленного оригинал-макета

Подписано к печати 05.11.2010. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ.л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ . Тираж 20 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательство Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ** . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru