

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 9, №4 (2017) <http://naukovedenie.ru/vol9-4.php>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/49TVN417.pdf>

Статья опубликована 24.08.2017

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Малявский Н.И., Журавлева О.И. Реологическая аномалия в бесщелочных жидких стеклах: модификация математической модели // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №4 (2017)

<http://naukovedenie.ru/PDF/49TVN417.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

**УДК 691.335:661.683:51-74**

**Малявский Николай Иванович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»  
Россия, Москва<sup>1</sup>

Кандидат химических наук, доцент

E-mail: [nikmal08@yandex.ru](mailto:nikmal08@yandex.ru)

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6229-1155>

SCOPUS: <http://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=6602634035>

**Журавлева Ольга Игоревна**

Корпорация «ЮПГ», Украина, Днепр

Кандидат физико-математических наук

E-mail: [ol.ig.zh@gmail.com](mailto:ol.ig.zh@gmail.com)

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2360-2744>

**Реологическая аномалия в бесщелочных жидких стеклах: модификация математической модели**

**Аннотация.** Бесщелочные жидкие стекла представляют собой водные растворы силикатов четвертичных аммониевых оснований, алифатических аминов и металло-комплексных катионов. Характерным свойством растворов силикатов аминов и некоторых металло-комплексных силикатов является реологическая аномалия, заключающаяся в обратимом повышении вязкости раствора с ростом температуры.

Для объяснения этой аномалии недавно была предложена простая теоретическая модель взаимосвязанных кислотно-основных и поликонденсационных равновесий в таких растворах. Модель предполагает прямую зависимость вязкости раствора от степени полимеризации силикатных анионов, а также независимость константы диссоциации и константы поликонденсации силанольных групп от степени полимеризации. Эта модель качественно объясняла наличие реологической аномалии в растворах силикатов аминов и ее отсутствие в растворах щелочных силикатов.

Тем не менее, эта модель приводит к немонотонной температурной зависимости основности силикатных анионов, что противоречит экспериментальным данным. Модифицированная математическая модель, предлагаемая в настоящей работе, предполагает положительную зависимость константы диссоциации силанольных групп от степени полимеризации силикатных анионов. В этом случае мы получаем монотонную отрицательную температурную зависимость средней основности силикатных анионов для растворов силикатов

---

<sup>1</sup> 129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, кафедра «Строительных материалов и материаловедения»

аминов и монотонную положительную зависимость – для щелочно-силикатных жидких стекол. По остальным параметрам силикатных растворов адекватность расчетной модели качественно сохраняется. Полученные результаты позволяют облегчить оптимизацию условий эксперимента для получения водостойкой теплоизоляции и защитных покрытий, а также кремнеземистых и силикатных волокон.

**Ключевые слова:** жидкое стекло; силикаты аминов; поликонденсация; аномальная реология; теплоизоляционные материалы; декоративные покрытия на стекле; кремнеземистое волокно

## 1. Введение

Бесщелочные жидкие стекла (БЖС) представляют собой водные растворы силикатов с любыми катионами, кроме катионов щелочных металлов. Среди БЖС можно выделить хорошо изученные и давно применяемые растворы силикатов четырехзамещенного аммония (СЧАР, например, выпускаемый промышленностью раствор силиката тетраметиламмония), а также относительно новые системы, такие как растворы металло-комплексных силикатов (МКСР, например, растворы силикатов этилендиаминовых комплексов меди или цинка) и, наконец, аминосиликатные растворы (АСР). К последней группе систем, пожалуй, наиболее многочисленной и интересной из перечисленных, относятся растворы силикатов первичных (метиламина, циклогексиламина и т. д.), вторичных (диметиламина, диэтиламина и т. д.), третичных (например, триметиламина) аминов, а также аминоспиртов (например, моноэтаноламина) и других аминосоединений с достаточно сильным основным характером (например, гуанидина). Первые сообщения о синтезе АСР методом прямого растворения твердой поликремневой кислоты в водных растворах аминов [1] или путем ионного обмена из растворов щелочных силикатов [14] появились в литературе в 50-70-х годах прошлого века, исследования структуры и физико-химических свойств этих растворов проводилось, начиная с конца 80-х годов.

Характерным свойством большей части АСР и некоторых МКСР является реологическая аномалия, состоящая в том, в определенном температурном интервале вязкость раствора повышается с ростом температуры, в некоторых случаях не 2-3 порядка, вплоть до желатинизации раствора (отсюда альтернативное название эффекта – терможелатинизация). При этом такое загустевание является абсолютно равновесным: при охлаждении системы вязкость быстро, с отставанием не более 10 мин., уменьшается до исходных значений. Первое упоминание об обнаружении эффекта реологической аномалии в АСР относится к 1994 г. [12], тогда же было обнаружено, что аномалия сопровождается увеличением средней степени полимеризации кремнекислородных анионов (ККА) с ростом температуры.

Еще раньше подобный эффект был обнаружен в других водных растворах. Это, прежде всего, растворы силикатов лития, где наблюдаемый эффект был объяснен снижением растворимости силиката с ростом температуры [1]. При этом в других щелочно-силикатных жидких стеклах [15, 16], а также в СЧАР [3], реологическая аномалия не наблюдается. Другой известный пример – водные растворы метилцеллюлозы и некоторых ее производных, где, также, как и в растворах АСР, было обнаружено повышение степени полимеризации с ростом температуры [7, 9].

За время, прошедшее с момента открытия реологической аномалии, этот эффект нашел практическое применение в различных технологиях, в том числе и в производстве строительных материалов, например, при отливке керамических изделий [6, 10, 13], для

получения водостойкой минеральной теплоизоляции<sup>2</sup>, декоративных покрытий на стекле<sup>3</sup> и кварцевого волокна [12]. Проводились также исследования с целью теоретического объяснения аномалии в контексте общей термодинамической модели раствора.

Вообще, состояние проблемы математического моделирования растворов силикатов на конец 1970-х годов описано в монографии Р. К. Айлера [1], где приведены величины констант диссоциации и полимеризации простейших ККА. В последующие годы эта тема получила развитие в целом ряде работ, последней из которых была публикация Х. Zhang с сотр. [17], в которой для моделирования полимеризационных процессов в растворах силикатов был использован метод Монте-Карло. Среди работ этого периода хотелось бы выделить публикацию J. S. Falcone Jr. с сотр. [8], где было успешно применено положение о независимости параметров равновесия поликонденсации ККА от степени полимеризации. Аналогичное предположение было использовано несколько ранее в работе [2], что позволило рассчитать среднюю степень полимеризации ККА в любых жидких стеклах, исходя только из двух вводных параметров: а) концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе и б) величины  $pH$  раствора.

Наконец, в работе [4] была предложена обобщенная математическая модель жидких стекол, независимо от типа, позволяющая оценить среднюю степень полимеризации ККА и величину  $pH$  в растворе исходя только из экспериментальных параметров состава растворов: молярных концентраций кремнезема и катиона (плюс, разумеется, констант, характеризующих кислотно-основные и полимеризационные свойства ионов). Предложенная модель позволила объяснить наличие реологической аномалии в АСР и ее отсутствие в щелочно-силикатных жидких стеклах и СЧАР. Тем не менее, использованное в модели предположение о независимости константы диссоциации силанольных групп от степени диссоциации ККА приводит к немонотонному характеру температурной зависимости средней степени полимеризации, что противоречит экспериментальным данным [12]. Кроме того, расчеты в рамках модели приводят к завышенным величинам  $pH$  для большей части АСР.

Целью настоящей работы является модификация расчетного метода, предложенного в работе [4], для повышения степени соответствия результатов расчета экспериментальным данным для АСР, демонстрирующих реологическую аномалию.

## 2. Метод математического моделирования

Предлагаемая математическая модель базируется на следующих предположениях:

- все рассматриваемые жидкие стекла, независимо от природы катиона, обладают термодинамически равновесным характером;
- динамическая вязкость силикатных растворов находится в прямой зависимости от средней степени полимеризации ККА;
- величины константы равновесия процесса поликонденсации ККА, а также энтальпий поликонденсации и диссоциации силанольных групп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), не зависят от степени полимеризации ККА;
- величина константы диссоциации силанольных групп не зависит от структуры ККА, но находится в прямой зависимости от степени полимеризации ККА.

---

<sup>2</sup> Малявский, Н. И. Российский химический журнал, 2003, № 4, С. 39-45.

<sup>3</sup> Пат. РФ №2001029 (1993).

Из этих предположений первые два основываются на всей совокупности экспериментальных данных по свойствам жидких стекол, четвертое базируется на экспериментальных данных, взятых из монографии [1], а третье представляет собой вполне допустимое предположение, значительно облегчающее расчеты и не влияющее качественно на их результат. Именно последнее, четвертое предположение отличает предлагаемую модель от модели, использованной в работе [4].

Для оценки степени «заполимеризованности» ККА в данной работе используется величина основности ККА ( $x$ ), представляющая собой молярное отношение  $H_2O/SiO_2$  в молекуле соответствующей поликремневой кислоты. Эта величина наиболее удобна для характеристики структуры высокополимеризованных силикатов. Для наиболее заполимеризованных структур (например, кварца)  $x = 0$ , для наименее заполимеризованных (ортосиликатов)  $x = 2$ . Таким образом, чем выше степень полимеризации ККА, тем ниже величина основности.

Путем экспоненциальной интерполяции экспериментальных данных, приведенных в монографии [1], была выведена эмпирическая формула, описывающая зависимость константы диссоциации силанольных групп при стандартных условиях ( $K^o_a$ ) от величины средней основности ККА ( $x$ ):

$$-lgK^o_a = 6.8 + 1.5x \quad (1)$$

Величина  $x$  путем численного решения методом половинного деления уравнения, выведенного в работе [4]:

$$Q \left( F + \frac{K_w}{K_a} \right) - 2x \sqrt{C_{SiO_2}} = 0 \quad (2)$$

где параметры  $Q$  и  $F$  определяются следующими выражениями:

$$Q = \sqrt{\frac{(2-x)K_a}{K_p K_w}} \quad (3)$$

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

В уравнениях (2-4) используются следующие обозначения:

$C_{SiO_2}$  – молярная концентрация кремнезема в растворе, моль/л;

$C_{RNH_2}$  – молярная концентрация аминсоединения а в растворе, моль/л;

$K_w$  – ионное произведение воды;

$K_a$  – константа диссоциации силанольной группы;

$K_b$  – константа протонизации аминогруппы данного аминсоединения в щелочной среде;

$K_p$  – константа полимеризации, т. е. константа равновесия реакции образования силоксановой связи в щелочной среде.

Параллельно с величиной основности ККА, в процессе решения уравнения (2) рассчитывалась величина  $pH$  раствора по формуле:

$$pH = -\lg(K_w/F). \quad (5)$$

Величины ионного произведения воды и трех последних констант рассчитывались для каждой заданной температуры по формуле изобары Вант-Гоффа с использованием стандартных величин констант (соответственно,  $K_w^o$ ,  $K_a^o$ ,  $K_b^o$  и  $K_p^o$ ) и величин соответствующих энтальпий (соответственно,  $\Delta H_w$ ,  $\Delta H_a$ ,  $\Delta H_b$  и  $\Delta H_p$ ). Последние для упрощения принимались не зависящими от температуры.

В качестве начального приближения задавался теоретически возможный интервал основностей ККА:  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 2$ . Далее осуществлялась стандартная процедура последовательного приближения методом половинного деления, пока длина текущего интервала не станет меньше заданной точности расчета. В каждом цикле процедуры для всех трех особых точек интервала (границы и середина) по формуле (1) рассчитывалась стандартная величина константы диссоциации, а затем, по формуле изобары Вант-Гоффа – ее текущее значение для заданной температуры. При всех наборах входящих параметров (2 концентрации, 4 стандартных константы и 4 энтальпии) уравнение (2) имело решение, притом единственное.

### 3. Результаты расчетов

Были проведены расчеты по уравнению (2) величин  $x$  и  $pH$  в диапазоне температур 0 – 100 °С для водных растворов силикатов аминов с величинами  $K_b^o$  от  $10^{-1.5}$  (гуанидин) до  $10^{-4.8}$  (аммоний), т. е. для всех АСР, в которых, согласно [4], возможно существование реологической аномалии. Величины молярных концентраций кремнезема и аминсоединения варьировались от 0,08 до 6,7. В качестве входных параметров были использованы следующие величины стандартных констант:  $K_w^o = 10^{-14}$  и  $K_p^o = 10^{-0.86}$  [1]. Величины  $K_b^o$  и  $K_a^o$ , соответственно, были взяты из монографии Леффлера и Грунвальда [11] или рассчитывались по формуле (1).

Предлагаемая расчетная модель была распространена также на растворы силикатов сильных оснований, т. е. на щелочносиликатные жидкие стекла и ЧАСР. В этих случаях использовались условные вводные параметры:  $K_b^o = -3$ , практически полностью исключаящий гидролиз по катиону, и  $\Delta H_b = 0$ , по причине практически нулевого влияния небольших температурных изменений величины  $K_b$  на решение уравнения (2). В остальных случаях величины  $\Delta H_b$  брались из монографии [11] (там, где они известны). Учитывая тот факт, что величины  $\Delta H_b$  мало зависят от структуры аминсоединения [11], в расчетах часто использовали среднее значение  $\Delta H_b = 5$  кДж/моль.

Что касается энтальпий диссоциации и полимеризации, то, ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных, их величины варьировались в некоторых интервалах разумных значений:

$\Delta H_a$ : от -0,4 до +51 кДж/моль (наиболее вероятное значение +14 кДж/моль, близкое к энтальпии диссоциации ортоборной кислоты);

$\Delta H_p$ : от -8 до +10 кДж/моль (наиболее вероятное значение нулевое, согласно [1]).

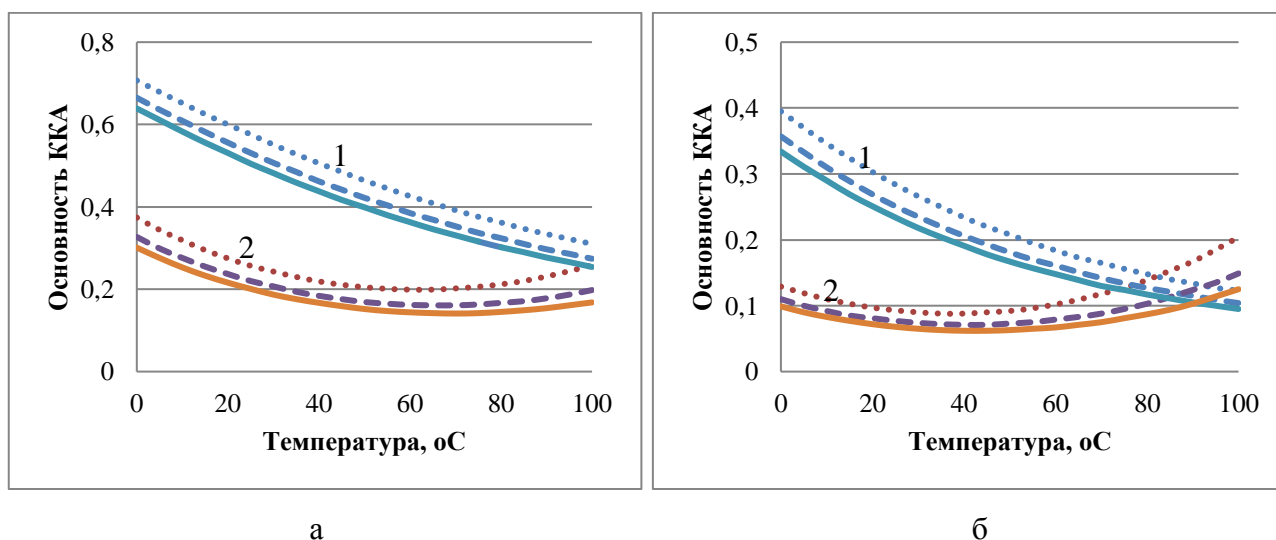
И, наконец, в качестве величины энтальпии диссоциации воды принималось ее общепринятое значение, равное 57,5 кДж/моль.

Проверка адекватности расчетной модели показала, что модель правильно воспроизводит практически все экспериментально наблюдаемые сдвиги молекулярно-массового распределения ККА при изменении внешних параметров. В частности, 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 ростом величины  $K^o_b$  амина). Воспроизводится также менее тривиальная зависимость, а именно, заметный рост величины  $x$  с уменьшением концентрации раствора для АСР и весьма слабая зависимость (или даже некоторое уменьшение  $x$  [1]) для щелочно-силикатных жидких стекол.

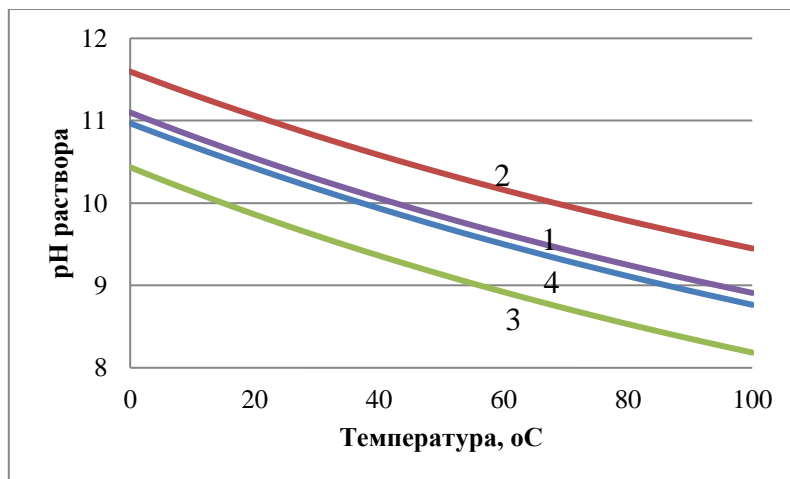
#### 4. Обсуждение результатов моделирования реологической аномалии

Анализ результатов теоретического моделирования температурной зависимости средней основности ККА ( $x$ ) показывает, что предлагаемая процедура расчета при любых разумных значениях вводных параметров дает для всех АСР монотонную отрицательную зависимость, что максимально согласуется с экспериментальными данными. В качестве примера, на рис. 1 показаны графики рассчитанных зависимостей  $x = F(T)$  для трех различных концентраций метиламинового и моноэтаноламинового жидких стекол с молярным модулем, равным единице, в сравнении с кривыми, полученными при расчете без учета зависимости  $K_a$  от основности ККА.



**Рисунок 1.** Температурная зависимость средней основности ККА для АСР (разработано авторами): а – силикат метиламина; б – силикат моноэтаноламина (молярные модули 1,0). 1 – по предлагаемой модели; 2 – по модели с постоянной  $K^o_a$ . Концентрации  $SiO_2$ , моль/л: сплошные линии – 3,0; штриховые линии – 2,0; пунктирные линии – 1,0

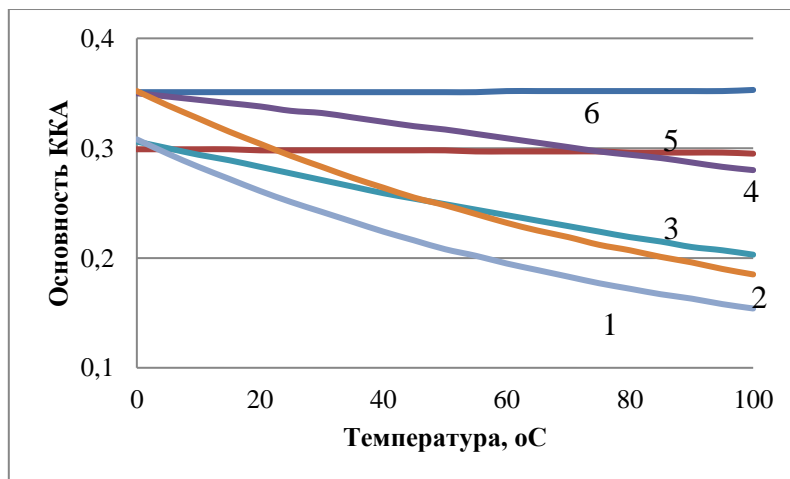
Кроме достижения монотонности зависимости  $x = F(T)$ , модифицированная модель позволяет получать более реалистичные значения основности ККА (старая модель давала существенно заниженные величины  $x$  [4]). То же относится и к вычисленным значениям  $pH$  (здесь, наоборот, старая модель давала завышенные значения). На рис. 2 изображены рассчитанные по двум моделям зависимости  $pH = F(T)$  для растворов силикатов метиламина и моноэтаноламина с одинаковыми модулями и концентрацией кремнезема.



**Рисунок 2.** Температурная зависимость величины pH для АСП (разработано авторами): 1, 2 – силикат метиламина; 3, 4 – силикат моноэтаноламина (молярный модуль 1,0, концентрация  $\text{SiO}_2$  1,0 моль/л, 1, 3 – по предлагаемой модели; 2, 4 – по модели с постоянной  $K^{\circ}_a$ )

Анализ результатов вычислений по предлагаемой модели показывает, что, кроме монотонности  $x = F(T)$ , она подтверждает почти все качественные зависимости, показанные предыдущей моделью. Так, величина интенсивности реологической аномалии  $IRA = (x_{max} - x_{min}) / x_{max}$  по-прежнему увеличивается с ростом  $C_{RNH_2}$ ,  $\Delta H_p$  и силикатного модуля и с уменьшением  $\Delta H_a$  и  $\Delta H_b$ . В отличие от предыдущей модели, модифицированная модель приводит к обратной монотонной зависимости  $IRA$  от величины константы основности амина  $K^{\circ}_b$ . Наоборот, зависимость  $IRA$  от концентрации кремнезема в растворе, которая в предыдущей модели была монотонно убывающей, в модифицированной модели становится неопределенной: в ряде случаев (например, в большинстве растворов силикатов гуанидина и пиперидина) она монотонно убывающая, в других (например, в растворах силиката моноэтаноламина) монотонно возрастающая, в третьих, (например, в части растворов силикатов пиперидина и метиламина) – немонотонная, проходящая через максимум. Этот факт еще нуждается в экспериментальном подтверждении.

Наибольший практический интерес представляет реологическая аномалия в растворах с высокой концентрацией кремнезема, где вязкость растворов может в результате аномалии повышаться до тысяч и десятков тысяч мПа\*с. и образуются прочные гели. На рис. 3 показаны расчетные кривые  $x = F(T)$  для растворов силикатов пяти аминов с различными значениями  $K^{\circ}_b$ , концентрация кремнезема в которых близка к максимально возможной для каждого из этих аминов (согласно результатам работы [5], растворимость кремнекислоты в водных растворах аминов достигает максимума при концентрации амина около 3 моль/л). Для сравнения приведена также аналогичная кривая для типичного натрий-силикатного жидкого стекла. Все расчеты были выполнены для наиболее вероятных значений энтальпийных вводных переменных:  $\Delta H_a = 14$  кДж/моль,  $\Delta H_b = 5$  кДж/моль, и  $\Delta H_p = 0$ .



**Рисунок 3.** Температурная зависимость средней основности ККА для водных растворов силикатов (разработано авторами). Амины (в скобках –  $[SiO_2]$  и молярный модуль): 1 – моноэтаноламина (1,7; 1,1), 2 – триметиламина (1,9; 1,3), 3 – метиламина (4,0; 2,7), 4 – пиперидина (4,0; 2,7), 5 – гуанидина (5,0; 3,3), 6 – натрия (6,7; 2,9)

Нетрудно заметить, что для всех представленных растворов, кроме силиката натрия, имеет место монотонное снижение  $x$  с ростом температуры во всем интервале температур 0 – 100 °С. Кроме того, видно, что существенная реологическая аномалия возможна только в растворах силикатов со значительно степенью гидролиза по катиону (силикаты слабых оснований), в то время как в растворах силикатов сильных оснований (силикат натрия) реологическая аномалия вообще отсутствует, а в растворах силикатов средних оснований (силикат гуанидина) – незначительна.

Сделанный вывод подтверждается данными табл. 1, где представлены важнейшие параметры реологической аномалии для тех же растворов, вычисленные с учетом и без учета зависимости  $K^o_b$  от основности ККА. Используются краткие обозначения катионов жидких стекол: ЭОА – этаноламмоний, ТМА – триметиламмоний, МА – метиламмоний, ППН – пиперидиний, ГНД – гуанидиний.

**Таблица 1**

**Рассчитанные параметры реологической аномалии для шести характерных жидких стекол с максимальной концентрацией кремнезема (модель 1 – расчет без учета зависимости  $K^o_b$  от  $x$ , модель 2 – расчет с учетом такой зависимости)**

Параметр	Катион жидкого стекла					
	ЭОА	ТМА	МА	ППН	ГНД	Na
Величина $pK^o_b = -\lg K^o_b$	4,5	4,2	3,4	2,8	1,5	(-3)
Молярная концентрация катиона	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	4,7
Молярная концентрация $SiO_2$	1,7	1,9	4,0	4,0	5,0	6,7
Темп-рный интервал аномалии (модель 1), °С	0-40	0-45	0-65	0-85	0-85	нет
Интенсивность аномалии (модель 1)	0,18	0,23	0,29	0,30	0,07	нет
Темп-рный интервал аномалии (модель 2), °С	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	нет
Интенсивность аномалии (модель 2)	0,50	0,47	0,34	0,20	0,01	нет

Составлено авторами

Результаты расчета показывают, что модифицированная расчетная модель обеспечивает лучшее соответствие вычисленных параметров реологической аномалии экспериментальным данным, особенно для растворов силикатов слабых оснований. Самое главное ее достоинство – объяснение существования реологической аномалии при температурах 60-100 °С и



отсутствия возможности термического разжижения гелей, что и подтверждается экспериментом [3, 12].

Что касается зависимости интенсивности аномалии от величины константы диссоциации амина по основному типу, то, как было отмечено выше, модифицированная модель дает монотонную отрицательную зависимость. В этом смысле, для растворов силикатов аминов с величинами  $K^o_b$ , меньшими, чем у моноэтаноламина, реологическая аномалия должны быть весьма существенной. Однако, учитывая тот факт, что максимальная растворимость  $\text{SiO}_2$  в растворах аминов резко падает после  $K^o_b = 10^{-4}$  [5] и уже в случае гидроксида аммония ( $K^o_b = 10^{-4.8}$ ) составляет менее 0,1 моль/л, можно ожидать, что существенного влияния на реологию таких растворов изменение величины основности ККА оказывать не будет.

Поэтому можно с полным основанием утверждать, что реологическая аномалия может существовать в растворах силикатов аминсоединений, характеризующихся величиной  $K^o_b$  от  $10^{-2}$  до  $10^{-4.5}$  и массовой доле кремнезема выше 1 %, причем во всех таких растворах. Не исключена также возможность существования аномалии и в несиликатных системах, например, в водных растворах боратов или фосфатов аминов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер, Р. К. Химия кремнезема. Пер. с англ. Л. Т. Журавлева. Ч. 1 [Текст] / Р. К. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 416 с.
2. Малявский, Н. И. Молекулярно-массовое распределение силикатных анионов в растворах аминсиликатов [Текст] / Н. И. Малявский, Б. В. Покидько, Н. В. Великанова // Фундаментальные науки в современном строительстве. – М.: Изд-во МГСУ, 2004. – с. 67-72.
3. Малявский, Н. И. Реологическая аномалия в растворах аминсиликатов: механизм и практические применения [Текст] / Н. И. Малявский, Н. В. Великанова // Вестник МГСУ. – 2010. – №4 (3), с. 111-116.
4. Малявский, Н. И. Моделирование эффекта реологической аномалии в водных растворах аминсиликатов. [Текст] / Н. И. Малявский, О. И. Журавлева // Компьютерне моделювання: аналіз, управління, оптимізація. – 2016. – №1(1). – Днепр, изд. РВВ ДВНЗ УДХТУ. – с. 22-27.
5. Сидоров, В. И. Получение и исследование водных растворов силикатов некоторых алифатических аминов [Текст] / В. И. Сидоров, А. Н. Хрипунков, Н. И. Малявский // Журнал прикладной химии. – 1989. – №4, с. 901-904.
6. Biswas, P. Diametral deformation behavior and machinability of methyl cellulose thermal gel cast processed alumina ceramics [Text] / P. Biswas, M. Swathi, P. Ramavath et al. *Ceramics International*. 2012. V. 38, Issue 8. p. 6115-6121. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.04.059.
7. Bodvik, R. Aggregation and network formation of aqueous methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose solutions [Text] / R. Bodvik, A. Dedinaite, L. Karlson et al. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. V. 354, Issue 1-3. p. 162-171. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.040.
8. Falcone Jr., J. S. Characterizing the Infrared Bands of Aqueous Soluble Silicates [Text] / J. S. Falcone Jr., J. L. Bass, P. H. Krumrine et al. *Journal of Physical Chemistry A*. 2010. V. 114, Issue 7. p. 2438-2446. doi: 10.1021/jp908113s.

9. Funami T. Thermal aggregation of methylcellulose with different molecular weights [Text] / T. Funami, Y. Kataoka, M. Hiroe et al. *Food Hydrocolloids*. 2007. V. 21. Issue 1. p. 46-58. doi: 10.1016/j.foodhyd.200601.008.
10. Knarr, M. The shear dependence of the methylcellulose gelation phenomena in aqueous solution and in ceramic paste [Text] / M. Knarr, R. Bayer. *Carbohydrate Polymers*. 2014. V. 111. p. 80-88. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.078.
11. Leffler, J. E. Rates and equilibria of organic reactions [Text] / J. E. Leffler, E. Grunwald. N. Y.: Wiley, 1963. 458 p.
12. Maliavski, N. Silica fibers obtained from aminosilicate solutions with a reversible spinnability [Text] / N. Maliavski, E. Tchekounova, O. Dushkin. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1994. V. 2, Issue 1-3. p. 503-506. doi: 10.1007/BF00486298.
13. Saraswathy Hareesh, U. N. Colloidal Shaping of Alumina Ceramics by Thermally Induced Gelation of Methylcellulose [Text] / U. N. Saraswathy Hareesh, R. Anantharaju, P. Biswas et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. V. 94. Issue 3. p. 749-753. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04188.x.
14. Weldes H. H. Amine and Ammonium Silicate Solutions / H. H. Weldes. *Industrial & Engineering Chemistry. Product Research & Development*. 1970. V. 9. Issue 2, p. 249-253. doi: 10.1021/1360034a025.
15. Yang, X. The Viscosity Properties of Sodium Silicate Solutions [Text] / X. Yang, W. Zhu, Q. Yang *Journal of Solution Chemistry*. 2008. V. 37. p. 73-83. doi: 10.1007/s10953-007-9214-6.
16. Yang, X. Characterizing and Modeling the Rheological Performances of Potassium Silicate Solutions [Text] / X. Yang, S. Zhang. *Journal of Solution Chemistry*. 2016. V. 45, Issue 12. p. 1890-1901. doi: 10.1007/s10953-016-0540-4.
17. Zhang, X. Kinetic Monte Carlo modeling of silicate oligomerization and early gelation [Text] / X. Zhang, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. V. 14. Issue 34. p. 11969-11973. doi: 10.1039/C2CP41194F, Paper.

**Maliavski Nikolai Ivanovich**

National research Moscow state university of civil engineering, Russia, Moscow  
E-mail: [nikmal08@yandex.ru](mailto:nikmal08@yandex.ru)

**Zhuravlova Olga Igorevna**

Corporation «SIIG», Ukraine, Dnipro  
E-mail: [ol.ig.zh@gmail.com](mailto:ol.ig.zh@gmail.com)

## **Rheological anomaly in alkali-free water glasses: modification of the mathematical model**

**Abstract.** Alkali-free water glasses are the aqueous solutions of silicates of ternary ammonium bases, aliphatic amines and metal-complex cations. A rheological anomaly, consisting in the reversible increase in solution viscosity with increasing temperature, is a typical property of the solutions of amine silicates and some metal-complex silicates.

To explain this anomaly, a simple theoretical model of interrelated acid-base and polycondensation equilibria in such solutions was previously proposed. The model assumed a direct dependence of the solution viscosity on the polymerization degree of silicate anions, as well the independence of the silanol dissociation constant and their polycondensation constant on the polymerization degree. This model qualitatively explained the existence of the rheological anomaly in amine silicate solutions and its absence in alkali-silicate solutions.

However this model led to a non-monotonic temperature dependence of silicate anions basicity that contradicted the experimental data. The modified mathematical model proposed in this paper, assumed a positive dependence of the silanol dissociation constant on the polymerization degree of silicate anions. In this case we obtain a monotonous negative temperature dependence of the average silicate anions basicity for amine silicate solutions and a monotonous positive dependence – for alkali-silicate water glasses. On the remaining parameters of silicate solutions, the adequacy of the calculated model is retained qualitatively. The results obtained make it possible to facilitate the optimization of the experimental conditions for the production of waterproof heat insulation and protective coatings, as well as silica and silicate fibers.

**Keywords:** water glass; silicates of amines; polycondensation; anomalous rheology; thermal insulation; decorative coatings on glass; silica fibers