

УДК 541.182.644:546.284-31

Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Б. В. ПЛЮЩ, А. А. БОЙКО

**СОЗРЕВАНИЕ ОБЪЕМНО-ФОРМОВАННЫХ ГЕЛЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Проблемы синтеза кварцевого стекла золь-гель методом последнее время привлекают особое внимание исследователей и технологов ввиду возможности получения особо чистых материалов для волоконной оптики, квантовой электроники, сенсорики [1].

Хорошо известный (классический) алкоксидный вариант золь-гель процесса синтеза кварцевого стекла не обеспечивает формирования крупноразмерных оптических заготовок без растрескивания и вспенивания стеклообразных материалов на стадиях сушки и спекания [2]. В связи с этим было предложено несколько вариантов модифицирования алкоксидного золь-гель процесса, например, путем введения в гидролизаты тетраэтилортосиликата (ТЭОС) изоморфных наполнителей — аэросилов, наноразмерных сферических частиц кремнезема, полученных путем щелочного гидролиза ТЭОС и т. п. [3,4].

Добавление в золь наполнителей вызывает необходимость введения в схему синтеза ряда новых технологических операций: диспергирования ультрадисперсного кремнезема, центробежной сепарации твердых частиц (грита) и крупных агломератов, а также управляемого процесса созревания формируемого объемного геля.

Схема алкоксидного золь-гель процесса с элементами модифицирования, разработанная авторами, приведена на рис. 1.

Процесс синтеза начинается с операций подготовки и смешивания реагентов: ТЭОСа, дистиллированной воды, кислотного катализатора — HCl. В ТЭОС, подвергнутый вакуумной дистилляции, вводят 0,01N раствор соляной кислоты при перемешивании лопастной мешалкой во фторопластовом или кварцевом стакане при следующем соотношении компонентов: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl} = 1:16:0,01$ рН получаемой эмульсии составляет -2,5 ед., температура начала процесса — комнатная. При прохождении реакции гидролиза и поликонденсации температура смеси повышается на 8–10 °С. После остывания гидролизата емкость с золем помещают в УЗ-ванну типа УЗО-4 при одновременном механическом перемешивании с помощью лопастной мешалки. В емкость добавляют аэросил А-175 или А-300 небольшими порциями. Количество аэросила и кремнезема в золе соответствует мольному отношению по SiO_2 , равному 1:1.

Продолжительность механо-химической обработки золя составляет 1,5 ч. Для уменьшения испарения жидкой фракции и разбрызгивания смеси емкость закрывают крышкой с прорезью для мешалки. После диспергирования аэросила модифицированный золь содержит фрактальные частицы гидратированного кремнезема, частицы аэросила, конгломераты (сростки) аэросила, крупные стекловидные включения (грит), случайные загрязнения (пыль). Для удаления нежелательных примесей и крупных конгломератов аэросильных частиц проводится операция центробежной сепарации. Смесь разливают в металлические стаканы, футерованные фторопластом, и обрабатывают на центрифуге

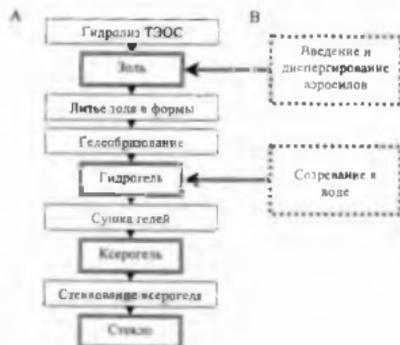


Рис. 1. Схема классического алкоксидного золь-гель процесса (А) с элементами модифицирования ряда этапов (В) при получении кварцевого стекла

типа ШЛС-3 при скорости вращения 2800 об/мин в течение 1,5—2 ч. После окончания процесса золь осторожно сливают в колбу и оставляют для остывания и гомогенизации на несколько часов. Полученный таким образом полидисперсный золь имеет рН 3,5; общее содержание SiO_2 в золе составляет около 15мас.%; плотность 1,03г/см³; стойкость к самопроизвольному гелеобразованию при комнатной температуре — около 6 сут.

Далее осуществляют формирование геля — операцию в которую включают процессы введения в полидисперсный золь водного 0,2N раствора аммиака до значения рН 5,5—6,5 небольшими порциями при постоянном перемешивании золя, литье золя в гидрофобные формы через капроновый фильтр с размером ячеек 50 мкм, гелеобразование (затвердевание) золя в формах с закрытыми крышками. Время гелеобразования до полного затвердевания — 50—60 мин. После формирования геля начинается его созревание (старение).

Во время созревания геля, которое проходит длительное время (от нескольких часов до нескольких суток), продолжаются процессы упрочнения микроструктуры за счет реакций поликонденсации и роста перешейков в кремнекислородном каркасе. Созревание происходит в объеме интермицеллярной жидкости или в искусственной жидкой среде и сопровождается синерезисом (выдавливанием жидкости из сетки геля) и усадкой, при этом гель увеличивает свою прочность [5].

Процесс созревания геля изучали с использованием различных вариантов:

— созревание в литьевой форме в синерезисной жидкости при комнатной и повышенной температурах;

— созревание в жидких средах при заливке гелей в литьевых формах;

— созревание при извлечении гелей и помещении их в жидкую среду;

— созревание гелей в потоке жидкости.

В качестве заливочных сред использовали дистиллированную воду, водные растворы кислот (HF , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) и аммиака.

Эксперименты проводили на образцах гелей дисковой, стержневой и трубчатой формы, синтезированных с наполнителем — аэросилом А-175, по схеме, приведенной на рис. 1.

В качестве переменных параметров были выбраны: время созревания ($\tau_{\text{созр}}$), температура заливочной жидкости ($T_{\text{созр}}$), концентрация активной составляющей заливочной жидкости ($C_{\text{акт}}$). Параметрами оптимизации служили линейная усадка образцов в жидкости и процент выхода целых образцов после операции созревания.

В таблице приведены суммарные результаты экспериментальных исследований по этапу созревания. Из анализа таблицы можно сделать заключение, что наиболее оптимальными жидкостями для созревания являются дистиллированная вода, а также слабые растворы плавиковой кислоты и щелочи. Созревание в интермицеллярной жидкости при комнатной температуре не приводит к получению достаточно прочных для дальнейших манипуляций гелей, при повышении температур до 60—100 °С происходит растрескивание гелей на куски, вероятнее всего за счет быстрого испарения легколетучих растворителей (этанола) из внутренних областей геля. Повышение температуры и концентрации активной составляющей среды при созревании гелей в растворах HF , NH_4OH и шавелевой кислоты приводит к растравливанию кремнекислородного каркаса и разрушению целостности гелей. Однако применение фтористоводородной и шавелевой кислот в качестве дополнительной заливочной жидкости после выдержки гелей в воде определенное расчетное время позволяет получать прочные гели с большим выходом годных (целых) заготовок.

После выдержки в дистиллированной воде влажный гель помещают в ванну с плавиковой кислотой концентрации 0,01N—0,02N и выдерживают в ней в течение 1—1,5 ч. При этом поверхность блок-геля модифицируется вследствие расширения пор в приповерхностных слоях геля, что приводит при дальнейшей сушке к созданию благоприятных условий для удаления паров воды и спирта из тела геля и уменьшению вероятности растрескивания. Введение ионов фтора в объем геля также благоприятствует удалению связанной воды на стадии спекания, что ведет к снижению вспенивания и растрескивания стекла.

Пропитка геля после его выдержки в воде раствором шавелевой кислоты способствует удалению воды из тела геля при сушке, значительно уменьшает время дегидратации и вероятность растрескивания гелей. Выбор концентрации кислоты обусловлен следующими факторами: при $C_{\text{акт}} < 1\%$ не происходит влияния на параметры сушки, однако при этом гель затрывается органическими радикалами; при $C_{\text{акт}} \geq 5\%$ поверхность геля неравномерно растрескивается, что вызывает эффект коробления при сушке и спекании геля. Время пропитки шавелевой кислотой составляет 1—1,5 ч, что вполне достаточно для диффундирования ее в крупнопористую структуру гидрогеля.

Результаты экспериментальных исследований процесса созревания кремнегелей дисковой формы
($D_{\text{диск}} = 80$ мм, $h_{\text{диск}} = 10$ мм)

Среды для созревания геля	Переменные параметры			Параметры оптимизации		Результат
	Время, ч	Температура, °C	Содержание, %	удаления, %	затраченные объемы, %	
Интермицеллярная жидкость	16	20	—	2,0	100	Гели целые
	16	60	—	10,0	50	Часть гелей растрескалась
	10	100	—	—	0	Гели рассыпались на куски
H ₂ O	6	20	—	3,0	100	Гели целые
	16	20	—	6,0	100	Гели целые
	48	20	—	8,5	100	Гели целые
	72	20	—	9,5	90	Трещины в гелях
	16	60	—	10,0	40	Трещины в гелях
HF	6	20	0,5	3,0	50	Часть гелей треснула
	16	20	1,0	3,5	0	Трещины, растравливание
	6	20	2,5	—	0	Рассыпались на куски
	6	40	1,0	—	0	Рассыпались на куски
C ₂ H ₅ OH	6	20	1,0	2,0	50	Загрязнение органическими остатками
	16	20	1,0	2,5	10	То же
	6	20	2,0	2,5	10	То же
	6	40	2,0	—	0	Трещины
NH ₄ OH	6	20	10,0	3,5	100	Гели целые
	16	20	10,0	8,5	50	Часть гелей треснула
	6	20	20,0	4,0	0	Трещины в гелях
	6	40	10,0	—	0	Рассыпались на куски

Механизм удаления воды из геля при использовании щавелевой кислоты связан со взаимодействием C₂H₂O₄ с гидроксильными группами кремнекислородного каркаса геля на этапе дегидроксилирования, что приводит к дополнительной конденсации частиц SiO₂, а продукты реакции удаляются из геля в виде паров воды и CO₂ [6].

Основными технологическими примесями в составе интермицеллярной жидкости являются этанол, ионы гидроксила и аммония, используемые для дестабилизации золя при гелеобразовании. Концентрацию этанола в воде определяли с помощью жидкостного хроматографа ХМЛ-80 при трех сменах воды в течение трех суток. Объем заливочной жидкости составлял 1000 мл, образцы гелей имели цилиндрическую форму ($h_{\text{нач}} = 80$ мм, $D_{\text{нач}} = 10$ мм). Одновременно проводили определение pH промывочной среды. Результаты измерений приведены на гистограмме (рис. 2), из которой следует, что количество этанола, выдавливаемое из тела геля за счет синерезиса и удаляемое за счет диффузии и обмена с водой, со временем уменьшается и за трие суток составляет около 10% от первоначального, а pH после выдержки геля в воде после второй водосмены далее практически не изменяется, что свидетельствует об преимущественном удалении ионов из пористой гелевой структуры в течение 1,5–2 сут.

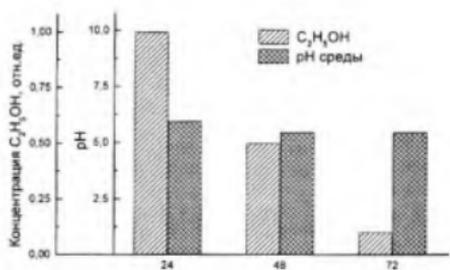


Рис. 2. Зависимость содержания этанола в воде и величина pH промывочной жидкости от времени выдержки

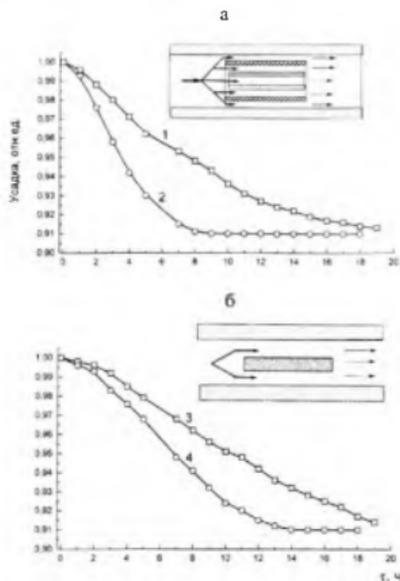


Рис. 3 Зависимость величины усадки при выдержке в воде: а — трубчатого образца геля ($d_{\text{внеш.}} = 28$ мм, $d_{\text{внутр.}} = 18$ мм, $l_{\text{дл.}} = 110$ мм); б — стержневого образца геля ($d = 28$ мм, $l_{\text{дл.}} = 110$ мм). 1, 3 — стационарная выдержка в воде; 2 — выдержка в ламинарном потоке при $u_{\text{ср}} = 0,2$ см/с, $T = 20$ °С; 4 — выдержка в ламинарном потоке при $u_{\text{ср}} = 0,05$ см/с, $T = 20$ °С

Дальнейшая выдержка геля в воде приводит к явлению разбухания геля, уменьшению его механической прочности и растрескиванию на куски на последующих стадиях термообработки.

Для заготовок гелей в форме стержней и трубок при выдержке их в воде в течение более 48 ч наблюдается значительное трещинообразование, обусловленное влиянием масштабного фактора, при котором в торцевых частях гелей этанол замещается водой быстрее, чем в центральной части, в результате чего трубки и стержни, сформированные методом центробежного литья, приобретают бочкообразную форму и даже растрескиваются в литьевой форме. Для исключения этого явления были проведены эксперименты по выдержке заготовок в ламинарном потоке жидкости с помещением геля соосно в широкую трубу, или непосредственно в литьевой форме (для трубчатых образцов) при прокачке вдоль оси заготовки дистиллированной воды. Как известно, характер потока жидкости определяется с учетом числа Рейнольдса (Re):

$$Re > (u_{\text{ср}} d \rho) / \eta,$$

где d — диаметр трубы; ρ — плотность прокачиваемой жидкости; η — динамический коэффициент вязкости; $u_{\text{ср}} = Q/S$, где Q — объемный расход жидкости; S — площадь поперечного сечения трубы. При $Re \geq 2320$ поток жидкости из ламинарного превращается в турбулентный [7].

Поскольку заготовка геля имеет открытую пористость, то это дополнительно способствует при высоких скоростях возникновению турбулентности. Выдержка заготовки в турбулентном потоке, как показали результаты эксперимента, приводила к его разрушению за счет явлений кавитации и неоднородности усадки. Из предварительных экспериментов было найдено, что объемный расход жидкости, прокачиваемой через образец геля для эффективного удаления загрязнений должен быть не менее $0,8-1,2$ см³/с, что по расчетам для реальных условий приводит к значению числа $Re \ll 2000$.

Время выдержки в ламинарном потоке воды определяли экспериментально для каждой скорости потока и размера заготовки на основе измерений поперечных размеров (диаметра стержня, толщины стенки трубки) в течение времени прокатки. Из рассмотрения зависимостей усадки образцов гелей (рис. 3) можно сделать заключение, что при выдержке гелей в ламинарном потоке время усадки до постоянных размеров без потери формы и растрескивания сокращается почти вдвое по сравнению с созреванием образцов в стационарных условиях. Кроме того, установлено, что за счет эффективного удаления примесей и увеличения среднего просвета пор при динамическом способе промывки время сушки сокращается на 20–30%. Применение этапа созревания стержневых и трубчатых образцов гелей в потоке жидкости позволило сократить общее время процесса синтеза кварцевого стекла, уменьшить в нем концентрацию примесей и повысить его качество [8].

Summary

The problems of structure maturing of volumeformed gels upon synthesis of silica glass by modified sol-gel method were studied. The intermiscible liquid, distilled water, hydrofluoric and oxalic acids as well as ammonium hydroxyde were utilized as liquids media for maturing. The effect of type and properties of liquids on physical characteristics of the gels prepared and efficiency of maturing was investigated.

Литература

1. Петровский Г. Т., Шашкин В. С., Яхкинд А. К. // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23, № 1. С. 43–54.
2. Hensch L. L. and West J. K. // Chemical Review. 1990. Vol. 90. P. 33–72.
3. Toki M., Miyashita S., Takeuchi T. et al. // J. of Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 100. P. 479–482.
4. Поддєнежный Е. Н., Мельниченко И. М., Курцева М. П. // Золь-гель процессы получения неорганических материалов. Екатеринбург, 1996. С. 51–53.
5. Scherer G. W. // J. of Non-Cryst. Solids. 1992. Vol. 147&148. P. 363–374.
6. А. с. 1749185 СССР. МКИ С03В8/02. Способ получения кварцевого стекла.
7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Л., 1973.
8. Поддєнежный Е. Н., Мельниченко И. М., Плюш Б. В. и др. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35, № 12. С. 1525–1530.

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
Гомельский государственный технический университет
им. П. О. Сухого

Поступила в редакцию
02.05.2000