

УДК 541.182.644:546.284–31

О. А. СТОЦКАЯ<sup>1</sup>, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ<sup>1</sup>, А. А. БОЙКО<sup>1</sup>,  
В. М. БОГАТЫРЕВ<sup>2</sup>, Н. В. БОРИСЕНКО<sup>2</sup>

## РЕОЛОГИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПИРОГЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого

<sup>2</sup>Институт химии поверхности НАН Украины

(Поступила в редакцию 16.05.2006)

**Введение.** При разработке новых методов синтеза активированных стекол существует проблема достижения однородности распределения легирующих примесей по объему кремнеземного продукта (формованного геля, стекла или нанокомпозита), причем эта однородность должна существовать на наноразмерном уровне. Решением данной проблемы могло бы быть использование в качестве наполнителей в таких системах аэросилов, модифицированных легирующими ионами, в частности ионами хрома, ванадия, фосфора и др. [1, 2]. По нашему мнению, их применение позволит проводить низкотемпературный синтез кварцевого стекла и нанокомпозитов, легированных и солегиrowанных двумя и тремя ионами, а также облегчит встраивание частиц в сетку геля, повысит однородность будущего стекла и уменьшит степень его гидратации.

Реологические свойства композиционных кремнеземсодержащих коллоидных систем на основе ультрадисперсных наполнителей, используемых в модифицированном золь-гель процессе, к настоящему времени изучены достаточно детально [3, 4]. Исследованы реологические свойства водных дисперсий аэросила, модифицированного треххлористым фосфором [5]. Однако влияние модифицированных аэросилов на реологические свойства композиционных кремнеземсодержащих коллоидных систем, используемых в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов, в литературе не отражено.

Цель настоящей работы – исследование реологии композиционных кремнеземсодержащих коллоидных систем, содержащих аэросилы, модифицированные соединениями хрома, ванадия и фосфора, для оптимизации процесса золь-гель синтеза легированных стеклообразных материалов.

**Экспериментальная часть.** Реологические исследования композиционных коллоидов на основе пирогенного кремнезема и аэросилов, модифицированных соединениями хрома, ванадия и фосфора, проведены в системе «гидролизат ТЭОС – агрегаты аэросилов». В исследованиях использовали высокодисперсный кремнезем А-380 (опытно-экспериментальный завод ИХП НАН Украины, г. Калуш) с удельной поверхностью  $\approx 380 \pm 40$  м<sup>2</sup>/г и распределением первичных частиц по размерам 5–15 нм, а также модифицированные аэросилы, состав и свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и свойства модифицированных аэросилов

Тип модифицированного аэросила	Содержание модифицирующего элемента	Структура модифицирующей фазы
Cr/SiO <sub>2</sub>	1,1% Cr / 100% SiO <sub>2</sub>	Нанокластеры α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P/V/Cr/SiO <sub>2</sub>	1,04% P / 2,88% V / 2,73% Cr / 100% SiO <sub>2</sub>	Рентгеноаморфная, только фаза Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P/V/SiO <sub>2</sub>	1,04% P / 5,3% V / 100% SiO <sub>2</sub>	Рентгеноаморфная

Гидролиз ТЭОС проводили при интенсивном перемешивании в течение 40 мин в присутствии 0,01N HCl в качестве катализатора. В гидролизат вводили аэросил А-380 и (или) модифицированные аэросилы при интенсивном механическом перемешивании с УЗ-активацией. Реологические свойства полученных композиционных золей исследовали на ротационном вискозиметре Реотест 2.1 (Германия) с использованием цилиндрической измерительной системы в диапазоне скоростей сдвига от 3 до 1312 с<sup>-1</sup> при 288 К.

Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера лабораторного И-160 (ЗИП, Беларусь) со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1М3.1 в качестве электрода сравнения. Состав и pH исследованных золей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Состав и pH исследованных золей

Состав коллоидной системы	Содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/100 мл	Содержание аэросила А-380 в золе, г/100 мл	Содержание модифицированного аэросила в золе, г/100 мл	pH золя
Гидролизат ТЭОС – А-380	13,0	7,3		2,7
Гидролизат ТЭОС – А-380	17,5	8,8	–	2,7
Гидролизат ТЭОС – А-380	22,0	13,2	–	2,7
Гидролизат ТЭОС – А-380	26,5	17,6	–	2,7
Гидролизат ТЭОС – Cr/SiO <sub>2</sub>	10; 13	–	7,0	2,8
Гидролизат ТЭОС – P/V/SiO <sub>2</sub>	10; 13	–	7,0	2,60
Гидролизат ТЭОС – P/V/Cr/SiO <sub>2</sub>	10; 13	–	7,0	2,7
Гидролизат ТЭОС – А-380 – Cr/SiO <sub>2</sub>	10; 13	4,3; 8,2	0,8	2,9
Гидролизат ТЭОС – А-380 – P/V/SiO <sub>2</sub>	10; 13	4,3; 8,2	0,8	2,6
Гидролизат ТЭОС – А-380 – P/V/Cr/SiO <sub>2</sub>	10; 13	4,3; 8,2	0,8;	2,7

Проведены исследования зависимости динамической вязкости композиционных золей от состава, pH, концентрации аэросилов, скорости сдвига, напряжения сдвига. Исследована агрегативная устойчивость золей во времени, а также процессы их гелирования в зависимости от концентрации аэросилов и pH.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Для более глубокого понимания физико-химических особенностей формирования композиционных коллоидных систем, содержащих модифицированные аэросилы, проведены для сравнения реологические исследования золей на основе гидролизата ТЭОС и ультрадисперсного аэросила (А-380).

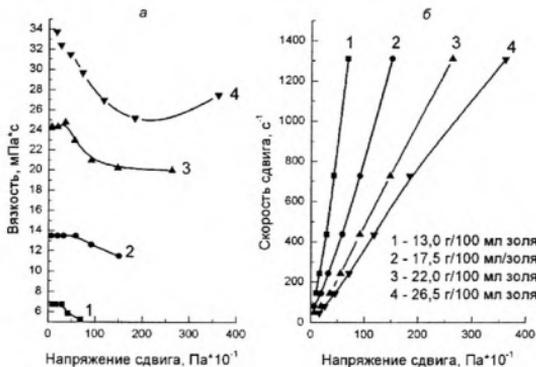


Рис. 1. Зависимость вязкости (а) и скорости сдвига (б) от напряжения сдвига композиционных золей на основе гидролизата ТЭОС и аэросила А-380 при различной концентрации А-380

В системе «гидролизат ТЭОС – А-380» с увеличением концентрации дисперсной фазы динамическая вязкость золей возрастает (рис. 1, а) и изменяется характер реологических кривых. В свежеприготовленных золях (pH 2,7) при концентрациях SiO<sub>2</sub> менее 20 г/100 мл золя динамическая вязкость практически не падает с увеличением скорости сдвига (кривая 1, 2), что свидетельствует о состоянии динамического равновесия «агрегирование – дезагрегирование». Такие золи стабильны в течение 4–5 сут. затем происходит самопро-

извольное гелеобразование и вязкость возрастает почти в 2 раза в течение 7 сут. хранения. Вязкость концентрированных золей растет почти по экспоненте. В золях с концентрацией более 20 г  $\text{SiO}_2/100$  мл с увеличением напряжения сдвига вязкость монотонно падает, что говорит о разрушении структур агрегатов аэросила. Такие золи менее стабильны во времени, подвержены седиментации и более быстрому гелесоборазованию.

На рис. 1, б показана зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига при различных концентрациях А-380. Разрушение межчастичных связей, прогрессирующее по мере увеличения градиента скорости сдвига, проявляется в особенности кривых течения, вызывая их отклонение от прямых, соответствующих ньютоновскому течению жидкостей. Это связано с ростом взаимодействия между частицами аэросила и гидроксिलированными частицами  $\text{SiO}_2$ , сформированными в результате гидролиза ТЭОС. Гидроксильрованные частицы имеют меньшие размеры (порядка 3–4 нм) и при столкновении слипаются за счет процессов поликонденсации, формируя агломераты и микрогели. Кроме того, присутствие в системе частиц разного размера приводит к их ортокINETической коагуляции – прилипанию частиц меньшего размера к частицам большего размера той же природы, что приводит к появлению областей с повышенной коагуляцией [6].

При введении в систему «гидролизат ТЭОС – А-380» аэросилов, модифицированных соединениями хрома, ванадия и фосфора, вязкость золей возрастает и изменяется характер реологических зависимостей (рис. 2). При одинаковой концентрации  $\text{SiO}_2$  в золе наибольшую вязкость имеют коллоидные системы с аэросилом, поверхность которого модифицирована наночастицами оксида хрома и соединениями ванадия и фосфора (кривая 2). Золи с аэросилом, модифицированным соединениями ванадия и фосфора, демонстрируют зависимость, подобную системам на основе гидролизата ТЭОС и А-380 (кривая 4). Различие в характере реологических кривых можно объяснить тем, что в зависимости от химической природы соединения, модифицирующего поверхность кремнезема, изменяется характер структурообразования, что наиболее отчетливо проявляется в системе «гидролизат ТЭОС – модифицированный аэросил».

Известно, что для хромсодержащих кремнезёмов методом РФА модифицирующая фаза идентифицирована как нанокластеры  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , размер которых зависит от содержания хрома в образцах и составляет от 10 до 46 нм при концентрациях хрома от 0,9 до 5,1% [7]. Поскольку  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нерастворим, структура наночастиц оксида хрома, нанесенных на поверхность частиц кремнезема, возможно, будет сохраняться. Размер и эффективная масса такой модифицированной частицы больше, чем у агрегатов аэросила А-380. Этим можно объяснить седиментационную неустойчивость золей, содержащих аэросилы, модифицированные наночастицами оксида хрома.

При модифицировании кремнезема соединениями фосфора (трихлоридом и оксихлоридом фосфора) на поверхности кремнезема образуются фосфорокислые структуры различного строения, включающие силикофосфатные группы  $\text{SiO-P}$ , адсорбционные комплексы кислот фосфора, ассоциаты кислот фосфора и конденсированные структуры с группами  $\text{PO}_4$  [8]. При контакте с водой такие структуры склонны к гидролизу с обра-

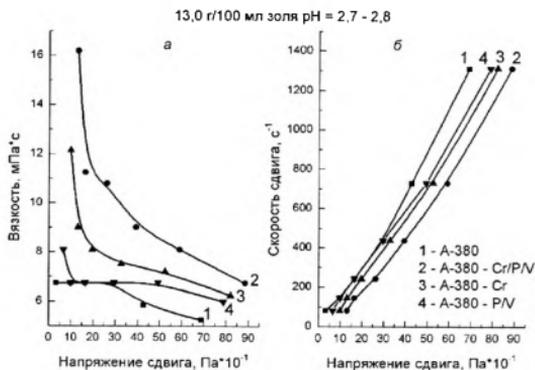


Рис. 2. Зависимость вязкости (а) и скорости сдвига (б) от напряжения сдвига композиционных золей с различными типами аэросилов

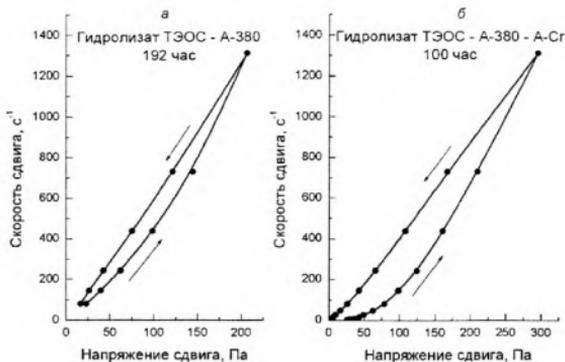


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для систем «гидролизат ТЭОС – А-380» (а) и «гидролизат ТЭОС – А-380 – А-Сг» (б)

вом внутренних связей. Такие золи менее стабильны во времени по сравнению с золями на основе гидролизата ТЭОС и А-380, а золи с аэросилами, модифицированными наночастицами оксида хрома, подвержены седиментации.

Эти выводы подтверждают также зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, представляющие собой петли гистерезиса (рис. 3, а и б). Время тиксотропного гелеобразования зависит от природы и концентрации модифицированного аэросила, вязкости дисперсионной среды. В отличие от систем «аэросил – вода» и «гидролизат ТЭОС – аэросил» [3], тиксотропия у золь с модифицированными аэросилами выражена слабо, особенно в концентрированных золях, где процесс гелеобразования при старении системы во времени протекает необратимо.

Задача определения времени начала гелеобразования (время, за которое раствор теряет текучесть) исследуемых золь в данной работе не решалась. За счет присутствия в системе частиц различной природы и размеров этот процесс носит сложный характер. Проведена лишь оценка кинетики гелеобразования по изменению динамической вязкости исследованных коллоидных систем при определенной скорости сдвига. Установлено, что при изменении типа и концентрации модифицированного аэросила в композиционном золе существенно изменяется зависимость скорости его гелеобразования от pH при остальных одинаковых условиях. При введении в исследуемые золи аммиачного раствора процесс агломерации коллоидных частиц ускоряется, и время гелеобразования уменьшается в сотни раз. Так, при увеличении концентрации аэрослов в системе «гидролизат ТЭОС – А-380 – модифицированный аэросил» от 7 до 17 г/100 мл золя в интервале pH 6,0–6,5 время гелеобразования сокращается почти вдвое и составляет порядка 5–10 мин. Для композиционных коллоидных систем, используемых в золь-гель синтезе легированных хромом, ванадием и фосфором стеклообразных материалов, оптимальный pH равен 5,5–6 при времени гелеобразования 15–20 мин.

Таким образом, установлено, что в золях с модифицированными аэросилами за счет межчастичного взаимодействия соединений различной химической природы, находящихся на поверхности частиц кремнезема, формируются более компактные агрегаты с большим количеством внутренних связей. Показано, что золи, содержащие модифицированные аэросилы, менее стабильны во времени по сравнению с золями на основе гидролизата ТЭОС и А-380, а золи с аэросилами, модифицированными наночастицами оксида хрома, подвержены седиментации. Определены оптимальные значения концентрации аэросолов и pH при гелеобразовании в процессах золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант белорусско-украинского проекта Х05–136К).

зованием фосфористой кислоты. Значения pH зольей, представленные в табл. 2, указывают на десорбцию этих кислот с поверхности частиц кремнезема в объем золя.

Можно предположить, что в золях с модифицированными аэросилами за счет межчастичного взаимодействия заряженных наночастиц оксидов хрома, остатков ванадиевых кислот и фосфористой кислоты, находящихся на поверхности частиц кремнезема, формируются более компактные агрегаты с большим количеством

## Литература

1. Malashkevich G. E., Poddenezhny E. N., Gaishun V. E. et al. // Proc. SPIE. 1997. Vol. 3176. P. 246–254.
2. Gurin V. S., Prokopenko V. B., Melnichenko I. M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. Vol. 232–234. P. 162–168.
3. Поддenezhный Е. Н., Бойко А. А., Паховчишин С. В. // Вестник ГТУ им. П. О. Сухого. 2003. № 3. С. 20–27.
4. Panton A., Warlus S., Griesmar P. // J. Colloid. Int. Sci. 2002. Vol. 249. P. 209–216.
5. Паховчишин С. В., Богатырев В. М., Гриценко В. Ф. // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60, № 5–6. С. 404–408.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1988. С. 464.
7. Borisenko M. V., Bogatyrov V. M., Poddenezhny E. N. et al. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2004. Vol. 32. P. 327–331.
8. Богатырев В. М., Чуйко А. А. // Химия поверхности кремнезема. Ч. 2. Киев, 2001. С. 447–486.

*O. A. STOTSKAYA, E. N. PODENEZHNY, A. A. BOIKO, V. M. BOGATYROV, N. V. BORYSENKO*

### **RHEOLOGY OF COLLOIDAL SYSTEMS ON THE BASIS OF MODIFIED FUMED SILICA**

#### **Summary**

The rheological behavior of composite colloidal systems containing aerosil modified with chromium, vanadium and phosphorus compounds has been studied. The influence of silica particles surface modification on rheological behavior of composite colloidal systems formed on the basis of TEOS hydrolysate and fumed silica has been shown.