

## ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНЕЗОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ В СХЕМЕ СИНТЕЗА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н.

*Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины, Белоруссия,  
Судник Л.В.*

*НИИ порошковой металлургии с опытным производством, г. Минск,  
Белоруссия,  
Бойко А.А.*

*Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого,  
Белоруссия*

**Введение.** Развитие таких приоритетных отраслей экономики как оптическое приборостроение, лазерная техника, промышленность средств связи требует создания функциональных материалов с улучшенными характеристиками, а также прогрессивных технологий их производства, основанных на принципах ресурсо- и энергосбережения.

Возможностью управлять параметрами неорганических материалов на микро- и наноразмерном уровне обладают коллоидно-химические процессы, в частности, процесс превращения кремнезоля в гель, а далее в формованное твердое тело (монокристаллическое стекло, сферический порошок, пленку или волокно).

Одним из основополагающих этапов при синтезе объемных стеклообразных материалов золь-гель методом, от которого в значительной степени зависит возможность получения конечного продукта с заданными параметрами, является процесс формирования кремнезоля [1]

Классический алкоксидный процесс формирования высококачественных и легированных кварцевых стекол [2] имеет ряд недостатков, а именно: невозможность получения стеклотрапезов больших размеров, вспенивание и растрескивание гелей во время сушки и спекания, большое содержание остаточных гидроксильных групп в стекле. Для преодоления этих недостатков было предложено несколько вариантов золь-гель процесса, одним из которых является гибридный вариант, особенностью которого является введение в коллоидные системы (кремнезоли), сформированные из алкоксидов кремния, путем проведения реакций гидролиза и поликонденсации, наполнителей в виде различных форм кремнезема – аэросилов, сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , получаемых щелочным гидролизом, диспергированных кремнегелей [3, 4], либо путем кислотно-щелочного гидролиза. Такой вариант золь-гель метода дает возможность значительно повысить содержание твердой фазы в золях, целенаправленно сформировать мезопористую структуру геля и ксерогеля, по-

лучить прочные кремнегели требуемого размера и сложных форм. При введении кремнеземных наполнителей в алкоксидно-формируемые золи получены смешанные коллоиды с широким распределением частиц по размерам (полидисперсные), обладающие сферическими структурами и реологическими свойствами, причем их параметры зависят от ряда переменных факторов – природы наполнителя, его концентрации, степени диспергирования, наличия растворителей, солей и т.п. Кроме того, введение аэросилов и сухих гелей в состав золя вызывает необходимость применения специальных методов активации, в частности ультразвукового диспергирования и стабилизации.

В работе изучены способы формирования смешанных кремнезелей с использованием ультразвуковой и механической активации. В качестве исходных сырьевых материалов были использованы тетраэтилортосиликат, аэросилы А-175, А-300, А-380 и Т30. Изучено влияние переменных факторов на физико-химические параметры зольей, установлено время самопроизвольного гелеобразования и найдены оптимальные условия получения зольей.

**Экспериментальная часть.** Для формирования зольей кремнезема применяли тетраэтилортосиликат  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (прежнее название – тетраэтоксисилан) марки ОСЧ 14-5 ОП1 (ТУ 6-09-5230-85) производства Ангарского завода химреактивов (ТЭОС).

Аэросилы марок А-175, А-300, А-380 перед процессом диспергирования в жидкой среде просеивали через сито с размером ячейки 4×4мм и прокаливали в кварцевых тиглях при температуре 600<sup>0</sup>С в течение 6 часов для удаления неконтролируемых органических примесей и уменьшения степени гидратации. Аэросил марки Т-30 использовали непосредственно из заводской упаковки.

Первым этапом формирования гибридного золя является получение стабильной диспергирующей среды путем полного гидролиза ТЭОСа в водной системе с кислотным катализатором, состоящей из частиц гидратированного кремнезема.

Исходные параметры изучаемых систем и условий проведения процесса гидролиза и поликонденсации приведены в табл. 1.

Вязкость зольей в диапазоне 0,5-10мм<sup>2</sup>/с определяли на вискозиметре ВГДЖ-1 (суммарная погрешность составляла 0,5%); от 10 до 100мм<sup>2</sup>/с определяли на вискозиметре ВГДЖ-2 (суммарная погрешность составляла 1-1,5%). Точки гелеобразования или время начала гелеобразования (ВГ)  $\tau_g$  определяли как время, за которое раствор теряет текучесть.

Водородный показатель коллоидных систем измеряли с помощью рН-метра-милливольтметра рН-121 по стандартной методике.

Плотность зольей определяли с помощью ареометров АОН-1 по ГОСТ 189951-73.

**Обсуждение результатов.** Гидролиз ТЭОСа в условиях взаимосмешиваемой системы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  проходит практически без механического воздействия, в то время как для осуществления «гетерогенного» процесса требуется интенсивное перемешивание лопастной мешалкой (ско-

рость вращения 100-200 об/мин). При интенсивном перемешивании в системе ТЭОС-вода формируется эмульсия этил силиката в воде, во много раз увеличивается поверхность контакта и гидролиз ТЭОСа на начальном этапе происходит в поверхностном слое сферических капель. В результате реакции гидролиза образуется этанол и через определенное время (10-15 мин) двухфазная система жидкость/жидкость превращается в монофазную, границы раздела исчезают и дальнейший гидролиз идет по гомогенному механизму. При гетерогенном варианте гидролиза формируемый гидратированный кремнезем в золе имеет большую концентрацию, кроме того, исключение растворителей уменьшает степень загрязнения системы неконтролируемыми органическими и неорганическими примесями.

Таблица 1

Параметры систем и условия проведения процессов гидролиза и поликонденсации.

Разновидность гидролиза	Система	Объемные соотношения компонентов, мл	Время проведения процесса, мин	рН	Температура процесса, °С		Дополнительные условия
					начальная	конечная	
Гомогенный гидролиз	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$	100:350: 100:10	20	2,5	20	50	Механическое перемешивание
Гетерогенный гидролиз	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$	100:250:10	40	2,5	20	55	Интенсивное мех. перемешивание

Полученные путем гидролиза ТЭОСа и поликонденсации силанолов алкоксидные золи являются исходными подсистемами для создания гибридных зольей путем введения в них модифицирующих наполнителей – аэросилов. Основные параметры алкоксидно-формируемых зольей, полученных путем гомогенного и гетерогенного гидролиза следующие: концентрация  $\text{SiO}_2$  – 48,0-90,2 г/л; плотность – 1,04-1,06 г/см<sup>3</sup>, кинематическая вязкость 3,2-7,6 мм<sup>2</sup>/с, время гелеобразования – 120-180 час.

Формирование гибридных зольей осуществляли путем введения в гидролизаты ТЭОС аэросилов различных типов путем механического, ультразвукового (УЗ) и смешанного (механическое перемешивание плюс УЗ) диспергирования.

Как известно [5], аэросилы представляют собой агрегированные системы, содержащие плотные гидроксидированные или гидратированные агрегаты частиц  $\text{SiO}_2$ , адсорбированные газы, технологические примеси ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y$  и др.).

Для получения однородно-диспергированных твердо-жидкостных систем чаще всего применяют ультразвуковые (механические) методы воздейст-

вия на коллоиды, позволяющие в достаточно короткие сроки формировать стабильные смеси с требуемыми параметрами [6]. Так как золи представляют собой коллоидно-химические системы с четко выраженной границей раздела фаз, то УЗ-излучение направлено на разрушение конгломератов коллоидных частиц и их гидратных оболочек. Кроме того, ультразвуковые волны при прохождении через жидкость всегда вызывают появление пузырьков газа, образующихся вследствие ультразвуковой кавитации. В итоге происходит дегазация жидкости и удаление газов, адсорбированных на разветвленных поверхностях кремнезёмов, что также сказывается на физико-химических свойствах коллоидных систем.

В экспериментах, проведенных на различных коллоидных системах, нами было установлено, что УЗ-воздействие на коллоидные системы, состоящие из аэросилов и гидроксिलированных фрактальных частиц  $\text{SiO}_2$ , приводит к значительным изменениям, влияющим на реологию процесса гелеобразования и, в конечном счете, на параметры формируемых гелей. Так, кремнезоли, полученные путем диспергирования аэросила А-175, А-300 или А-380 в полученной после гидролиза системе при воздействии УЗ-активации и увеличении его рН до 7-8 остаются практически стабильными в течение десятков суток (рисунок, кривая 1 и 2). Гибридные золи, формируемые из фрактальных частиц  $\text{SiO}_2$  и аэросилов, подвергаются гелированию при хранении в течение 60-80 часов в зависимости от концентрации твердой фазы в золе (ри-

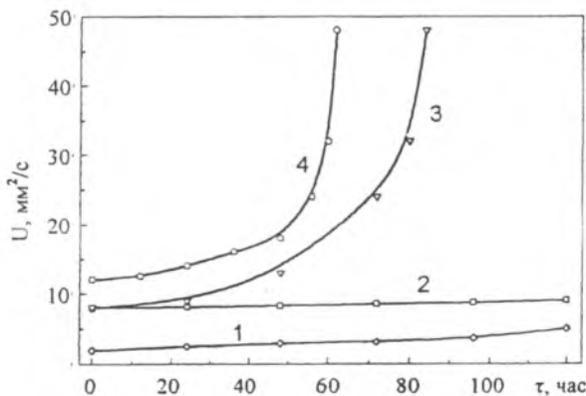


Рисунок. Кинетические кривые вязкости зольей. 1 – золь алкоксидный без аэросила; 2 – золь из аэросила А-300; 3 – золь смешанный с наполнителем А-175; 4 – золь смешанный с наполнителем А-300

сунук, кривая 3 и 4).

Для повышения степени диспергирования аэросилов был использован способ совмещения УЗ-активации и механического разбивания конгломератов лопастной мешалкой (комбинированное диспергирование).

Экспериментально установлено, что продолжительность полного диспергирования аэросилов при УЗ-воздействии составляет 3-5 часов, при этом температура смеси повышается до 50-60<sup>0</sup>С, происходит испарение растворителей, концентрирование коллоидов, что приводит к самопроизвольному гелированию смеси. Комбинированный метод диспергирования более оптимален для формирования однородных стабильных коллоидных систем, однако, как было установлено экспериментально, крупные агломераты в незначительной степени все же остаются в обработанной твердо-жидкостной системе, что требует дополнительных средств их удаления в случае получения высокооднородных особо чистых стеклообразных материалов, в частности, оптического кварцевого стекла. Для полного исключения из системы конгломератов слипшихся частиц аэросилов, грита и пылевидных частиц было применено центробежное сепарирование (скорость вращения ротора ~ 3000 об/мин, время сепарации 1,0-1,5 часа). Параметры гибридных золей, получаемых после операции УЗ-активации с механическим перемешиванием и Ц/Б сепарации твердых крупных частиц приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры гибридных золей, получаемых после УЗ-активации и Ц/Б сепарации крупных агломератов, грита и пылевидных включений.

Дисперсная среда	Тип наполнителя	Общее содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/л	pH	Время начала время гелеобразования, час
Гетерогенногидролизованный ТЭОС	A-175	135	3,5	4,5
Гомогенногидролизованный ТЭОС	A-300	140	3,0	6,2
Гомогенногидролизованный ТЭОС	T30	145	3,0	7,0

**Выводы.** Изучены физико-химические особенности формирования смешанных (гибридных) золеобразных систем, получаемых путем введения в гидролизаты ТЭОСа кремнеземных наполнителей (аэросилов).

Определены реологические свойства полученных коллоидов, установлены зависимости их параметров от ряда переменных факторов – природы наполнителя, его концентрации, степени диспергирования.

Полученные стабильные смешанные золи были использованы при получении монолитного оптического кварцевого стекла, в соответствии с эволюцией коллоидно-кремнеземной системы по схеме золь → гель → стеклообразное твердое тело.

Кварцевое гель-стекло оптического качества пригодно для изготовления оптических элементов – линз, призм, окон, опорных труб для производства оптического волокна [7].

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Купреев Н.П. Кварцевое стекло полученное с использованием золь-гель процесса // Сб. научных трудов «Золь-гель процессы получения неорганических материалов», Екатеринбург: УРО РАН (1996), С. 51-53.
2. Hench L.J., West J. Sol-gel process // Chem. Rev., 90 (1990), P. 33-72.
3. Toki M., Miyashita S., Takeuchi T. et. al. A large-size silica glass produced by a new sol-gel process. // J.Non-Cryst. Solids, 100 (1988), P. 479-482.
4. Shibata S., Kitagama T., Horigushi M. Fabrication of fluorine-doped silica glasses by the sol-gel method // J.Non-Cryst. Solids, 100 (1988), P. 269-273.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие). / Под ред. Каша Г.С. и Милевски Д.В., М., Химия, 1981, С. 172-183.
6. Комаров В.С., Снурко О.Ф., Репина Н.С. Влияние ультразвука на структуру растворов и пористость получаемых адсорбентов. // Весці АН БССР, сер. хім. навук, № 5 (1986), С. 13-16.
7. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. и др. Высокочистое фторсодержащее кварцевое стекло получаемое золь-гель методом. // Неорганические материалы, 35 (1999), С. 1525-1530.

УДК 625.06:665.7

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Опанасенко О.Н., Овсенко Л.В., Старостина О.И., Островская Е.Ф.  
*Институт общей и неорганической химии НАН Белоруссии, г. Минск*

Влияние электролитов на физико-химические свойства эмульсий многообразны и могут проявляться как в увеличении их агрегативной устойчивости, так и в уменьшении, вплоть до полного разрушения эмульсии. Вопросы устойчивости эмульсий как гидрофобных коллоидов оцениваются с позиций теории ДЛФО, в классическом варианте которой процесс коагуляции рассматривается как результат совместного действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает либо положительное расклинивающее давление, стабилизирующее систему, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Нами изучены коллоидно-химические характеристики битумных эмуль-