

Summary

Using the IR spectroscopy method, rheology and optical density investigation the interaction between lignosulfonates, urea-formaldehyde resin and albumin in water medium is studied. The binding action of this composition, used as a binding additive for wood pulp depends on conditions of the course of the process.

Литература

1. Эльберт А. А., Царева З. В., Игнатьева О. И. и др. // Плиты и фанера. Науч.-техн. реф. сб., 1976, № 3. С. 17—21.
2. А. с. 1521598 (СССР) // Бюл. изобрет. 1989. № 42.
3. Крутько Н. П., Воробьева Е. В., Можейко Ф. Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48, № 1. С. 95—98.
4. Кузовлева О. Е., Этлис В. С., Шомина Ф. Н. и др. // Высокомолек. соединения. 1980. Т. 22А, № 10. С. 2316—2321.
5. Крутько Н. П., Воробьева Е. В., Можейко Ф. Ф. // Журн. прикл. химии. 1987. № 4. С. 718—721.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
7. Белки / Под ред. Г. Нейрата. М., 1956.
8. Измайлова В. И., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М., 1974.
9. Пчелин В. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194, № 3. С. 621—624.
10. Кабанов В. А., Мустафаев М. И., Белова В. В. и др. // Молек. биология. 1978. Т. 12, № 6. С. 1264—1276.

*Институт общей и неорганической химии
АН Беларуси*

*Поступила в редакцию
25.06.93*

УДК 666.266(088.8)

*А. А. БОЙКО, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, И. М. МЕЛЬНИЧЕНКО,
А. К. БАГЛАЙ, Л. К. ОСТРОВСКИЙ*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В последние годы большой научный и практический интерес вызывает золь-гель метод получения стекла и керамики. При реализации этого процесса происходит переход системы из жидкого (коллоидного) в твердое (пористый ксерогель) состояние, а при дальнейшей обработке — в стекло.

Процесс синтеза стекла протекает при более низких температурах, полученные материалы обладают большой однородностью и стабильностью [1, 2].

Для современной оптики и электроники требуются высококачественные материалы для создания термостабильных оптических фильтров. Они могут быть получены путем введения красящих ионов в гелевую пористую структуру, что приводит к их взаимодействию с компонентами силикатной матрицы. Большой интерес представляют стекломатериалы, легированные ионами церия, поскольку они применяются в качестве УФ-фильтров, цветных светофильтров, а также в составе приборов для измерения электрического, магнитного полей и γ -излучения [3, 4].

С использованием химических добавок, регулирующих сушку (ХДРС), авторами работы [5] были получены силикагели, содержащие около 6 мол. % CeO_2 в виде прозрачных аморфных монолитных образцов, обладающих магнито-оптической активностью.

Целью настоящей работы явилось изучение физико-химических особенностей золь-гель процесса получения кварцевых стекол, легированных церием. Этот процесс включает следующие этапы:

— гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в трехкомпонентной системе ТЭОС—H₂O—HCl во фторопластовом реакторе с лопастной мешалкой в течение 30—40 мин до получения золя (мольное соотношение компонентов 1 : 16 : 0,01), добавление в золь тонкодисперсного кремнезема (аэросила) с удельной поверхностью 175 м²/г и его механическое диспергирование (УЗ-активация);

— введение CeCl₃·7H₂O в форме твердой соли и ее тщательное растворение при перемешивании в течение 30 мин;

— центробежная сепарация твердых частиц и примесей, нейтрализация золь-коллоидной системы при рН 5,5—6,5 путем введения раствора аммиака при механическом перемешивании в течение 10 мин;

— гелеобразование в течение 20—30 мин в герметично закрытых контейнерах;

— сушка гелей в термощкафу в специальном контейнере при температуре около 60 °С в течение 2—5 сут в зависимости от геометрических размеров геля;

— спекание ксерогелей в муфельной печи по программе с выдержкой при температуре 1150—1200 °С в течение 1,5—2 ч.

Для исследования пористости, удельной поверхности, усадки, изменения кажущейся плотности были приготовлены серии образцов ксерогелей с концентрациями ионов церия: 0; 0,25; 0,5; 0,75 мас. %. Удельную поверхность ксерогелей определяли методом адсорбции аргона из гелиево-аргоновой смеси заданной концентрации при температуре жидкого азота, а распределение пор по размерам в ксерогелях различного состава — из изотерм адсорбции бензола. Зависимости усадки и изменения кажущейся плотности ксерогелей в процессе термообработки были получены из расчетов геометрии серии образцов, обработанных при различных температурах. Дифференциально-термический анализ проводили с помощью дериватографа К-1500D (Венгрия) в интервале 20—1400 °С. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (диапазон снимаемого угла от 0 до 166°, а рентгенограммы снимались на углах от 8 до 70°, фильтр—кобальт, длина волны 1,7902 Å интенсивность излучения 2000 имп/сек).

Результаты исследований поверхности образцов ксерогелей, легированных церием, в диапазоне концентраций приведены в таблице. При увеличении концентрации легирующей примеси в составе ксерогеля заметно растет и удельная поверхность пористой структуры. Это связано, по-видимому, с влиянием ионов Сl⁻ при созревании гелей в жидкой фазе и в процессе сушки [6].

Характер распределения пор по эффективным радиусам показывает, что радиусы пор в высушенных образцах гелей имеют переходный характер в интервале от 5 до 25 нм. Причем при увеличении концентрации ионов церия происходит сдвиг в область увеличения доли более крупных пор (рис. 1, а), что подтверждается изотермами сорбции и десорбции бензола, указывающими на сдвиг капиллярно-конденсационной части изотерм в сторону меньших относительных давлений (рис. 1, б).

Эволюция свойств гелей при термообработке представлена на рис. 2. Результаты приведены для силикагеля, содержащего 0,75% оксида це-

Результаты измерения удельной поверхности образцов ксерогелей, легированных церием

Образцы	Концентрация CeO ₂ , мас. %	Удельная поверхность S _{уд.} , м ² /г
1	0	203
2	0,25	228,9
3	0,50	248,4
4	0,75	313,2

рия, поскольку кривые, полученные на других образцах, практически идентичны.

На кривой ТГА различаются два участка, отличающиеся между собой скоростью потери массы. Первый участок от 20 до 600 °С с относительно большой скоростью потери массы связан с удалением свободной и химически связанной воды из пор геля. При этих же температурах происходит удаление адсорбированной воды, а также выгорание органических соединений. На втором участке потеря массы связана с выделением гидроксильных групп вследствие поликонденсации структурных единиц геля. Таким образом, общая потеря массы составила около 10% от первоначальной.

На кривой ДТА наблюдаются три пика (120, 290 и 450 °С). Первый пик в области 120 °С (эндотермический эффект) соответствует интенсивному удалению воды. Пик в области 290 °С связан, по-видимому, с началом процесса сгорания органических соединений в атмосфере воздуха (не прореагировавший ТЭОС, остатки этанола, а также органика, вносимая с аэросилом). В области более высоких температур стадии выгорания органических соединений и удаления связанной и адсорбированной воды накладываются друг на друга и процесс происходит с поглощением тепла, о чем свидетельствует выгнутость кривой на участке от 400 °С и выше. ДТА не выявил стадии кристаллизации.

При исследовании усадки и изменения кажущейся плотности ксерогелей от температуры (рис. 3) видно, что в интервале температур до 500 °С кажущаяся плотность незначительно уменьшается и усадка в этом интервале составляет 1—3% (это связано с потерей массы образцов в данном интервале температур за счет удаления воды из пор и вы-

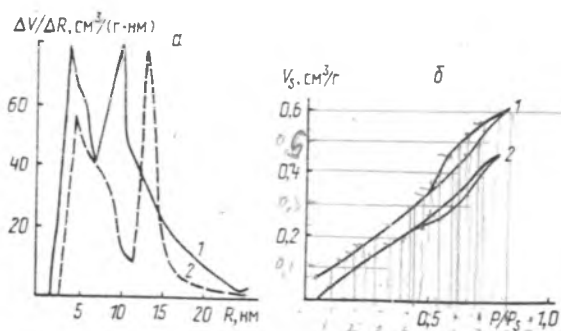


Рис. 1. Кривые распределения объема пор по радиусам (а) и изотермы адсорбции бензола (б) для образцов ксерогелей, содержащих 0,25 мас. % CeO_2 (1) и 0,75 мас. % CeO_2 (2)

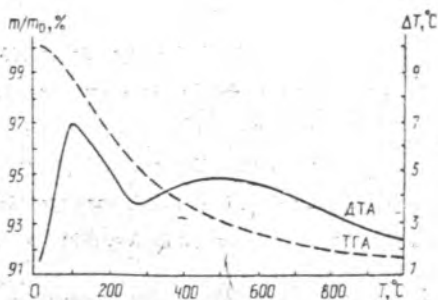


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА для образца ксерогеля, содержащего 0,75 мас. % CeO_2

горания органических загрязнений). При температурах выше 800 °С происходит поликонденсация и уплотнение гелей, что приводит к резкому увеличению кажущейся плотности, и при температуре 1200 °С она достигает плотности плавленого кварцевого стекла, а усадки в этом интервале температур составляют 21—23%.

Экспериментальные результаты изменений кажущейся плотности и линейной усадки от температуры хорошо согласуются с данными на основе ДТА и ТГА, полученными нами, а также результатами, представленными в работе [5].

Для рентгенофазового анализа были получены стекла с концентрациями оксида церия до 10 мас.%. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллические образования появляются в материале при концентрации оксида церия около 5 мас.%.

В результате исследований получены стекломатериалы, имеющие па-

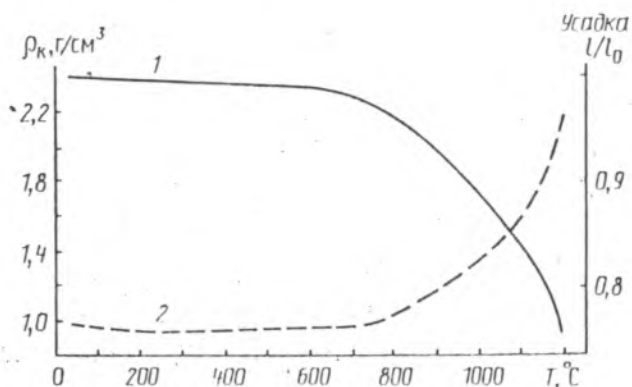


Рис. 3. Зависимость усадки и изменения кажущейся плотности сферогелей, содержащих 0,75 мас.% CeO_2 , от температуры: 1 — усадка; 2 — кажущаяся плотность

раметры кварцевого стекла в форме пластин, дисков и трубок. Кривые пропускания имеют резкий край полосы поглощения при $\lambda = 350\text{—}450$ нм, а в видимой области пропускание составляет до 95%. Такие материалы могут найти применение в системах накачки мощных лазеров, в оптике, а также для защиты глаз от УФ-излучения.

Summary

Sol-gel technique was employed to study physicochemical parameters of gels in the course of preparing silica glass doped with cerium ions. Data on porosity, specific surface, shrinkage, aparent density of silicagels have been obtained during their evaluation up to pore-free glass within the temperature range of 20 to 1200 °C. DTA and radiography techniques showed the system in question to be amorphous until cerium oxide concentrations in glass reached ca. 5 wt.%.

Литература

1. Zelinski B. Z., Uhlmann D. R. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1984. Vol. 45. P. 1069—1090.
2. Власов А. С., Крайнова Л. М. // *Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева*. 1988. № 153. С. 110—115.
3. Бужинский И. М., Емельянова Н. И., Корягина Е. И. // *ЖПС*. 1970. Т. 12, № 6. С. 1007—1011.
4. *Справочник по производству стекла* / Под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича. М., 1963. Т. 1.
5. Sivade A., Oral G., Hench L. L. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. Vol. 105. P. 232—242.
6. Hench L. L. and West J. K. // *Chemical Review*. 1990. Vol. 90. P. 33—72.

Гомельский государственный университет
им. Ф. Скорины,
Белорусский технологический
университет

Поступила в редакцию
27.09.93