

УДК 541.182.644:546.284-31

РЕОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ

Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А.А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь*

С.В. ПАХОВЧИШИН

Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев

Основной проблемой в золь-гель технологии объемных стеклообразных материалов, которая все еще существует и должна быть преодолена, является растрескивание формованного кремнегеля в ходе термических обработок – сушки и спекания, вследствие больших усадок и неоднородностей структуры. Для монолитных образцов с поперечными размерами более 1 см напряжения при дегидратации могут привести к катастрофическому разрушению или образованию трещин. Наиболее изученный и простой алкоксидный золь-гель процесс, использующий в качестве исходных реагентов эфиры кремниевой кислоты – тетраэтилортосиликат (ТЭОС), тетраметилортосиликат (ТМОС) и др. не дает возможности получать формованные ксерогели и стекла достаточных размеров и сложных профилей [1]. Чтобы исключить явления трещинообразования и сделать процесс золь-гель синтеза более управляемым, было предложено несколько его модификаций, в частности, добавление в формируемые золи органических соединений, понижающих поверхностное натяжение жидкости в порах геля и регулирующих процесс дегидратации [2], а также применение ультрадисперсных наполнителей, повышающих содержание твердой фазы и приводящее к увеличению среднего размера пор в геле и упрочнению его структуры [3].

Было выдвинуто предположение [3], что для разработки новых промышленных технологий, обладающих универсальностью и гибкостью наибольшие перспективы имеет именно последний вариант, позволяющий получать формованные заготовки с достаточно большим выходом годных изделий в реальное технологическое время [4, 5].

Реологические исследования композиционных коллоидов при создании стеклообразных золь-гель материалов были проведены на системе «гидролизат ТЭОС – агрегаты аэросила» с использованием динамического вискозиметра Реотест 2.1 (Германия), а также капиллярного метода измерения вязкости (стеклянный вискозиметр ВПЖ-1).

Параметры исследуемых золь-гелей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры алкоксидных и композиционных золей

Тип коллоидной системы	Общее содержание SiO ₂ в золе, г/100мл	pH	Плотность, г/см ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Режим УЗ-активации	Время самопроизвольного гелеобразования, час
гидролизат без наполнителя	5,7	2,5	1,02	3,2	Без УЗ-обработки	120
аэросил А-175 + гидролизат	10,5	3,5	1,04	8,2	44 кГц, 400Вт, 2 часа	45
аэросил А-300 + гидролизат	14,0	3,5	1,06	12,0	44 кГц, 400Вт, 2 часа	62
аэросил А-175	12,5	3,6-4,1	1,05	9,5	44 кГц, 400Вт, 2 часа	около месяца

Путем исследования кинетических кривых вязкости композиционных золей были получены результаты [6], из которых следует, что их самопроизвольное гелирование начинается по истечении 3-4 суток хранения в зависимости от наличия в системе агломератов частиц, а для алкоксидно-формируемых золей за это время наблюдается незначительное повышение вязкости. В то же самое время для гидрозолей, сформированных из аэросила в водной среде, вязкость практически не меняется, они остаются стабильными при стоянии в течение месяца. Это можно объяснить относительно малой активностью крупных частиц SiO₂ (агрегаты аэросила), покрытых гидратной оболочкой, в то время как гидроксिलированные частицы, сформированные путем гидролиза ТЭОС и поликонденсации и имеющие меньшие размеры, при столкновении слипаются за счет процессов поликонденсации, формируя агломераты и микрогели.

Для более глубокого понимания физико-химических процессов, проходящих в системе гидролизат – ТЭОС – аэросил, были проведены исследования зависимостей динамической вязкости от скорости сдвига, напряжения сдвига и времени. Полученные реограммы приведены на рис. 1.

Установлено, что для свежеприготовленных композиционных коллоидных систем динамическая вязкость практически не падает с увеличением скорости сдвига (рис. 1а). Отсюда ясно, что система находится в состоянии динамического равновесия «агрегирование – дезагрегирование», однако это равновесие со временем сдвигается в сторону формирования более крупных агрегатов. При рассмотрении зависимости вязкости от времени при постоянной скорости сдвига (1310 с⁻¹) наблюдается снижение вязкости, далее вязкость системы также падает с уменьшением скорости сдвига. После стояния системы в течение 13 часов отмечено возвращение вязкости в первоначальное состояние (повышение), что говорит о ее тиксотропности. Из рассмотрения реограммы, полученной после выдержки коллоида при комнатной температуре в течение 7 суток (рис. 1б), можно сделать заключение, что система стала бо-

лее вязкой – начальная вязкость превышает 15000 мПа·с; также очевидно, что с ростом скорости сдвига вязкость несколько падает. По-видимому, после стояния композиционной системы более 7 суток в ней начинают формироваться крупные агломераты и микрогели, и система не возвращается в свое первоначальное состояние. Для сравнения реологического поведения композиционных зелей и коллоидов аэросила в воде было проведено изучение реологии и структурно-механических свойств системы аэросил А-300 – вода (рис. 2), которое показало отличие в ходе зависимости динамической вязкости от скорости сдвига и времени. Так при увеличении скорости сдвига для данной системы вязкость монотонно падает и при скорости 1310 с^{-1} достигает минимального значения, далее при постоянной скорости в зависимости от времени происходит еще большее ее уменьшение, что говорит о разрушении агрегатов аэросила и формировании стабильной коллоидной системы. Затем, при уменьшении скорости сдвига вязкость системы растет и превышает в нулевой точке первоначальные значения. Отсюда ясно, что тиксотропия системы аэросил – вода выражена в гораздо большей степени, чем в системе «гидролизат ТЭОС – аэросил».

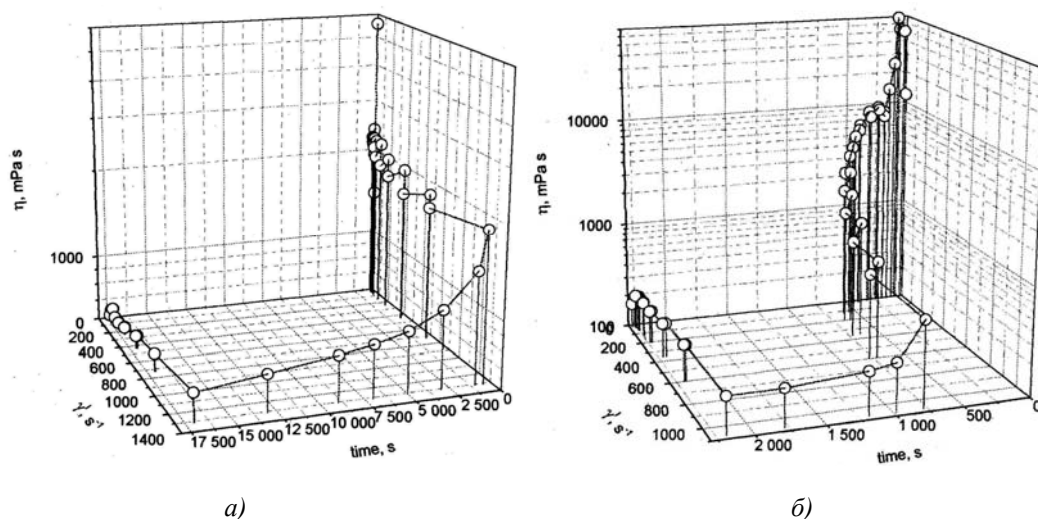


Рис. 1. Зависимости динамической вязкости от скорости сдвига и времени: а) гидролизат + аэросил А-300; б) гидролизат + аэросил А-300 через 7 суток старения

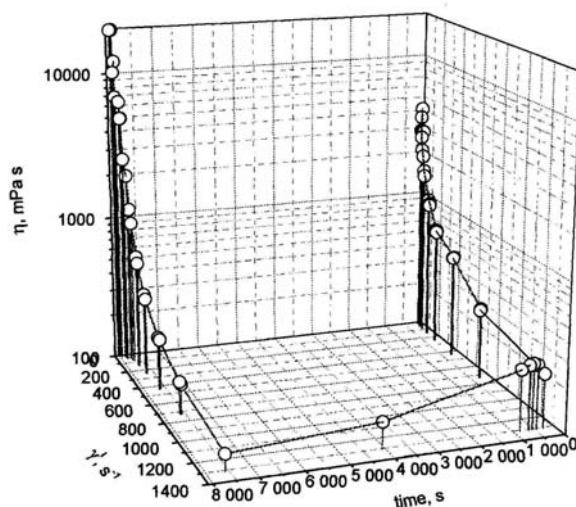


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига и времени для системы аэросил А-300 – вода

Этот вывод подтверждают также зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, представляющие собой петли гистерезиса (рис. 3), причем в случае *A* – для свежеприготовленного золя, ход петли гистерезиса проявляет классический характер – то есть при увеличении скорости сдвига повышение напряжения растет по экспоненте, а при уменьшении скорости сдвига не возвращается к исходным значениям, демонстрируя запаздывание. Площадь под кривыми гистерезиса характеризует степень тиксотропии, что подтверждает также большую тиксотропию системы «аэросил – вода» (*C*). В случае коллоидов, находившихся в покое в течение 7 суток (*B*), на кривых петли гистерезиса отмечен обратный ход зависимости напряжения от скорости сдвига, что, по-видимому, также свидетельствует о наличии в системе крупных агломератов и микрогелей.

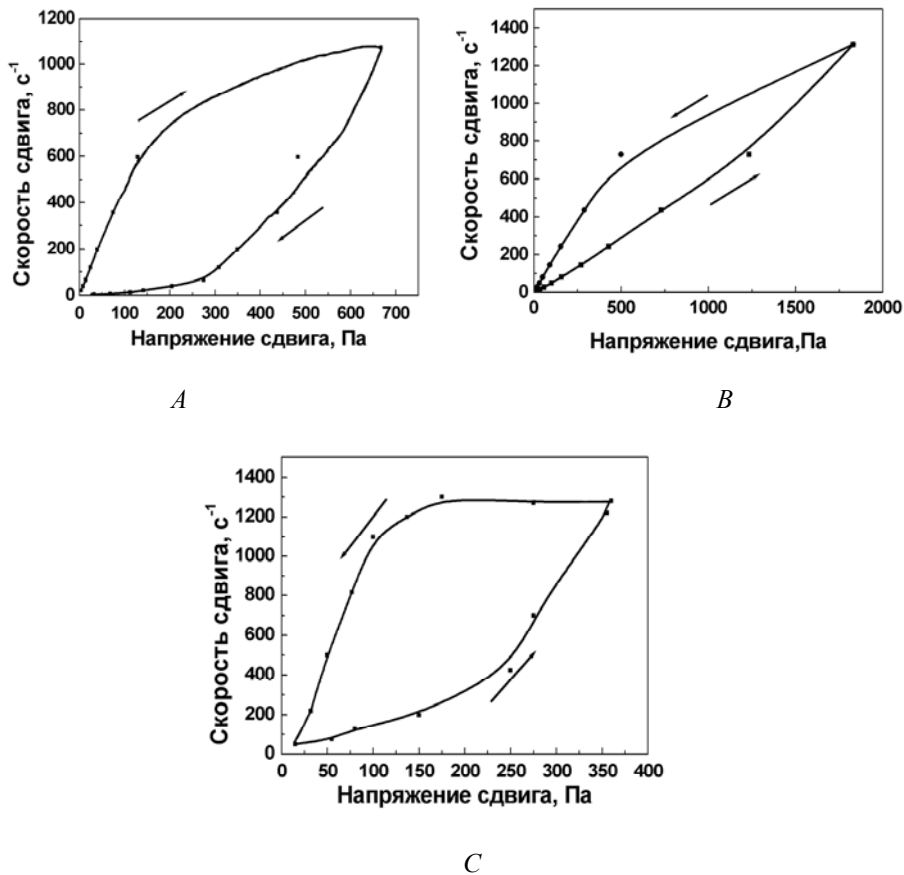


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для трехколлоидных систем: *A* – свежеприготовленного композиционного золя; *B* – композиционного золя после стояния в течение 7 суток; *C* – коллоидной системы «аэросил – вода» (все системы подвергались УЗ-диспергированию в течение 40 мин)

Таким образом, композиционная коллоидная система проявляет агрегативную устойчивость, которую можно, в первом приближении, также как и идеальную систему, состоящую из монодисперсных частиц одной природы, описать в рамках понятия расклинивающего давления [7]. Известно несколько составляющих расклинивающего давления: молекулярная (силы Ван-дер-Ваальса); электростатическая (взаимодействие между двойными электрическими слоями частиц); структурная; адсорбционная; стерическая.

Для описания композиционной коллоидной системы необходимо подробнее рассмотреть ее составляющие компоненты. Аэросилы представляют собой ультрадисперсные кремнеземы, полученные пламенным гидролизом $SiCl_4$ в атмосфере $O_2/N_2/H_2$,

а их морфология носит сложный характер (рис. 4). *Проточастица* аэросила представляет собой аморфный диоксид кремния SiO_2 -кластер диаметром 1-2 нм, *первичная частица* имеет поперечный размер 4-50 нм в зависимости от типа аэросила ($A-300$ – 9-10 нм, $A-380$ – 4-10 нм, $A-175$ – 12 нм); удельная поверхность $S_{уд} = 100-500$ м²/г. *Агрегаты* первичных частиц имеют размеры 50-500 нм, объем каналов составляет в них 0,5-1,5 см³/г, фрактальная размерность – 2,5-2,6. *Агломераты* агрегатов имеют размер > 1 мкм, пустые пространства составляют 15-25 см³/г, фрактальная размерность 2,1-2,2. Средние размеры пор ($A-300$): 10, 6, 800-900 нм. Слипшиеся агломераты представляют собой сплошные видимые частицы белого цвета размером > 10 мкм.

После обработки композиционного коллоида «аэросил – гидролизат ТЭОС» в условиях УЗ-диспергирования и ЦБ-сепарирования кремнезоль представляет собой жидко-твердую систему, состоящую из трех типов частиц: агрегатов аэросила со средним размером 50-100 нм, первичных частиц $SiO_2 \cdot n(OH)$ и гидроксированных наноразмерных частиц диоксида кремния (3-4 нм), полученных в результате реакции гидролиза и поликонденсации (рис. 5А).

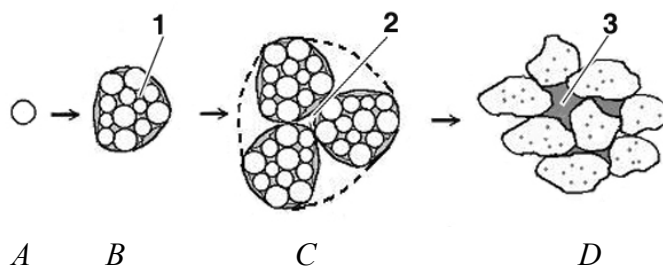
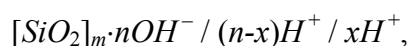


Рис. 4. Иерархия частиц аэросилов: *A* – проточастица; *B* – первичная частица; *C* – агрегат первичных частиц; *D* – агломерат агрегатов. 1 – поры в первичных частицах; 2 – каналы в агрегатах; 3 – пустые пространства в агломератах

Наличие в системе частиц разного размера, в соответствии с теорией Дерягина-Ландау-Фейервея-Овербека (ДЛФО), приводит к так называемой ортокINETической коагуляции – прилипанию мелких частиц к крупным той же природы [7] и энергия притяжения между крупной частицей и мелкой больше, чем между двумя мелкими частицами. Поэтому ортокINETическая коагуляция не подчиняется уравнениям Смолуховского для быстрой коагуляции [7]. Кроме того, в соответствии с реакцией поликонденсации происходит укрупнение алкоксидно-производных частиц и их взаимодействие с первичными частицами аэросила, поверхность которых покрыта слоем гидроксил-ионов, что также приводит к появлению областей с повышенной коагуляцией и микрогелей.

В двойном электрическом слое на поверхности частиц, находящихся в растворе, в качестве потенциало-определяющих ионов выступают ионы H^+ :



поэтому введение в золи ионов OH^- приводит к быстрой коагуляции гидроксированных частиц кремнезема за счет нейтрализации ионов H^+ и ускорения реакции поликонденсации, причем в смешанных золях этот процесс носит более сложный характер за счет наличия 3-х типов частиц. Таким образом, введение в золи аммиачного раствора в десятки и сотни раз уменьшает время затвердевания композиционной коллоидной системы. В реальных дисперсных системах, к которым относится композиционная кремнеземсодержащая система в лучшем случае возможно преобладающее действие того или иного фактора устойчивости.

Известно [1], что стабилизация гидрозолей кремнезема вблизи изоэлектрической области pH обусловлена существованием структурных сил, а в щелочной – электростатических. Конкурирующее влияние этих стабилизирующих факторов является причиной появления максимума в области pH 5,5 на зависимости скорости коагуляции и гелеобразования в гидрозолях кремнезема от pH системы. Добавление в гидрозоли кремнезема активных гидроксигированных частиц $SiO_2 \cdot n(OH)$, получаемых путем гидролиза ТЭОС и конденсации структурных единиц SiO_2 , приводит к изменению поведения таких композиционных систем и сдвигу их равновесия в сторону большей вероятности образования агломератов и микрогелей за счет высокой реакционной способности силанольных групп.

На начальной стадии процесса гелеобразования, когда золь еще проявляет свойства ньютоновской жидкости, отдельные частицы кремнезема соединяются в цепочки, образуя фазу микрогеля (рис. 5B), однако его концентрация мала и на кривых вязкости эта стадия почти не заметна. По мере формирования более крупных образований в золе вязкость его значительно увеличивается, и наконец, когда процесс гелеобразования охватывает весь золь и жидко-твердая система превращается в твердожидкую с включением всей жидкой фазы в состав геля, вязкость системы резко возрастает и золь превращается в вязко-упругое тело с бингамовским поведением, твердость и прочность которого медленно растет [8].

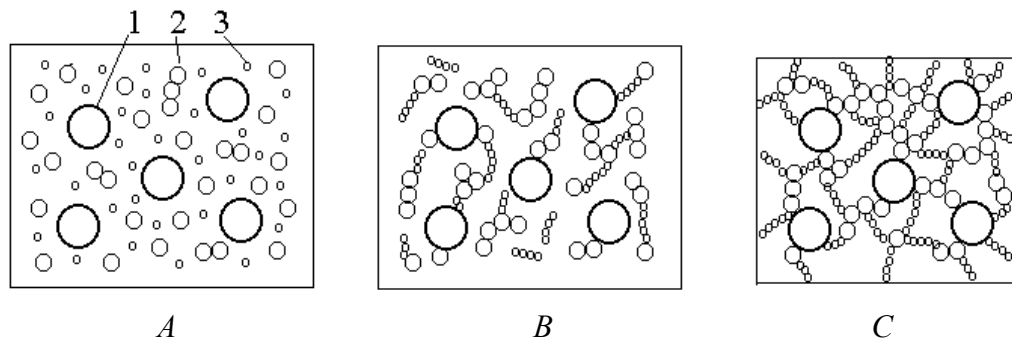


Рис. 5. Модель формирования объемного силикагеля: *A* – композиционный золь; *B* – фаза микрогеля; *C* – фаза геля. 1 – агрегаты аэросила; 2 – первичные частицы аэросила; 3 – алкоксидно-производные частицы

При изменении типа наполнителя-модификатора (*A-175* или *A-300*) в композиционном золе зависимость скорости его гелеобразования от pH при остальных одинаковых условиях также существенно изменяется. Наличие в составе аэросила *A-300* большей доли первичных частиц с малыми размерами ($d_{cp} = 7$ нм), в отличие от *A-175* ($d_{cp} = 14$ нм), приводит к более быстрому гелированию системы из-за более разветвленной поверхности и их большего числа частиц в единице объема (рис. 6), в результате чего образуется более однородный гель. Таким образом, с точки зрения формирования высокооднородных стеклообразных материалов предпочтительнее использовать аэросилы с первичными частицами кремнезема меньших размеров, однако это может приводить к более вероятному растрескиванию и разрушению сформированных гелей на стадиях сушки и спекания.

Исходя из вышесказанного, можно полагать, что гелеобразование композиционной коллоидно-кремнеземной системы происходит в основном за счет более активной алкоксидно-формованной составляющей – гидроксигированных частиц кремнезема, при затвердевании включающей в свой состав более крупные плотные первичные частицы и агрегаты аэросила, также образующие между собой химические связи и скрепляющие их наподобие цементирующей фазы, а переход золь-гель для сме-

шанной системы можно представить в виде двумерной модели (рис. 5С), причем жидкая фаза включает в себя смесь воды и этанола, в которой находятся ионы Cl^- , NH_4^+ , OH^- , а доля твердой фазы (свежесформированного скелета кремнезема) составляет 13-15 % по объему. Полученные таким образом композиционные гели подвергаются дальнейшему созреванию, сушке и далее спеканию до состояния прозрачного кварцевого стекла в атмосфере воздуха или инертного газа [9].

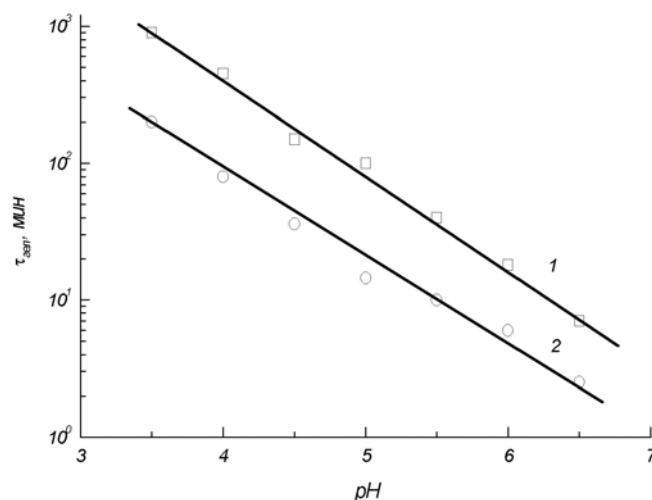


Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования от pH среды и типа наполнителя: 1 – А-175; 2 – А-300

Работа выполнена в рамках задания по Государственной программе фундаментальных исследований «Вещество 02», тема 49/01 «Исследование реологии и химического состояния многокомпонентных коллоидных систем, используемых для формирования наноструктурных твердотельных золь-гель матриц» (№ г.р. 20012107).

Список литературы

1. Hench L., West J. The Sol-Gel Process //Chem. Rev. – 1990. – Vol. 90. – P. 33-72.
2. Ruvolo E.C. Jr., Bellinetti H.L., Aegerter M.A. Silica Glass: Preparation and Characterisation //J.Non-Cryst.Sol. – 1990. – Vol.121. – P. 244-249.
3. Toki M., Miyashita S., Takeuchi T. e.a. A Large-Size Silica Glass Produced by a New Sol-Gel Process //J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 479-482.
4. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхкинд А.К. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема //Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23, № 1. – С. 43-54.
5. De G., Kundu D., Karmakar D., Ganguli D. Hydroxyl-Free Clear Silica Glass by Sol-Gel Processing //Mat.Letters. – 1993. – Vol. 16. – P. 231-235.
6. Паховчишин С.В., Гончарик В.П., Касперский В.А., Слышик Н.В. Влияние дисперсной среды и некоторых биологически активных субстанций на реологические свойства дисперсий кремнезема /Сб. «Обработка дисперсных материалов и сред». – Одесса: НПО «ВОТУМ», 2001. – Вып. № 11. – С.157-159.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
8. Kinouchi Filho O. and Aegerter M.A. Rheology of the gelation process of silica gel // J.Non-Cryst.Sol. – 1988. – Vol. 105. – P. 191-197.

9. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. и др. Высокочистое фторсодержащее кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом //Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1525-1530.
10. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных сред и материалов. – М.: Химия, 1988. – 162 с.
11. Шабанова Н.А., Кодинцева Е.Ю. Влияние начальных условий на кинетику гелеобразования в гидрозолях кремнезема //Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52, № 3. – С. 553-558.

Получено 15.06.2003 г.