

Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ НАНОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ

2-е издание (электронное)



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 544.77.022.822:661.682-002.532
ББК 24.6
Ш12

Серия основана в 2006 г.

Шабанова Н. А.

Ш12 Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем [Электронный ресурс] / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. — 2-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 331 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Нанотехнологии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2574-0

Монография обобщает научный и практический опыт, накопленный в области химии и технологии нанодисперсного кремнезема в нашей стране и в мировой практике. Внимание авторов направлено на рассмотрение коллоидно-химических основ золь-гель технологий синтеза гибридных органо-неорганических наночастиц и пористых материалов, частиц с полой структурой, легированных оксидами элементов и металлами, покрытий, мембран, объемных непористых тел. Анализ различных вариантов проведения золь-гель процесса представлен с учетом реакционной способности кремнезема, современных теорий фазообразования и агрегативной устойчивости дисперсных систем. Приведены рецептуры и основные технологические параметры золь-гель синтеза функциональных наноматериалов с различными параметрами состава, дисперсности, пористости, структуры и морфологии.

Для широкого круга научных работников, специалистов-практиков различных отраслей промышленности, студентов и аспирантов, занимающихся синтезом наносистем.

УДК 544.77.022.822:661.682-002.532
ББК 24.6

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 328 с. : ил. — (Нанотехнологии). — ISBN 978-5-9963-0521-6.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-9963-2574-0 © БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
 Глава 1. Кинетика поликонденсации кремниевых кислот в водных растворах.	 13
1.1. Общие вопросы поликонденсации	13
1.2. Методы анализа водного кремнезема	21
1.2.1. Колориметрический анализ — метод оценки состояния кремниевых кислот в водных растворах	21
1.2.2. Концентрация щелочного гидроксида	26
1.2.3. Концентрация SiO_2 в золе и в растворе силиката натрия	26
1.2.4. Размер частиц по данным потенциометрического титрования (метод Сирса)	27
1.3. Основные стадии поликонденсации	29
1.3.1. Гомогенная поликонденсация	29
1.3.2. Фазообразование	32
1.3.3. Рост частиц (молекулярное отложение)	38
1.4. Анализ влияния различных факторов на скорость гетерофазной поликонденсации (роста частиц) кремниевой кислоты	39
1.4.1. Механизм влияния pH на скорость поликонденсации	39
1.4.2. Температура и скорость поликонденсации	42
1.4.3. Перемешивание и скорость поликонденсации	43
1.4.4. Концентрация кремниевой кислоты и скорость поликонденсации	44
1.4.5. Закономерности влияния электролитов на кинетику поликонденсации	51

Глава 2. Гидролиз и поликонденсация в растворах алкоксидов кремния	55
2.1. Общие представления	55
2.2. Синтез сферических частиц по методу Штобера	61
2.3. Модифицированные методы Штобера	64
Глава 3. Гелеобразование в золях кремниевой кислоты	69
3.1. Общие сведения	69
3.2. Методы исследования кинетики гелеобразования	70
3.3. Кинетика гелеобразования	74
3.3.1. Скорость гелеобразования: влияние природы кислоты, pH и концентрации SiO_2	75
3.3.2. Роль температурного фактора в кинетике образования гелей	78
3.3.3. Скорость гелеобразования и природа катионов щелочных гидроксидов	81
3.3.4. Самопроизвольное диспергирование гелей	82
3.3.5. Роль электролитов	85
3.4. Гелеобразование в золях с плотными частицами	88
3.5. Фрактальная теория гелеобразования	93
Глава 4. Щелочные силикаты – прекурсоры нанодисперсного кремнезема	99
4.1. Общая характеристика растворимых силикатов	99
4.2. Полисиликаты	104
4.3. Кинетика деполимеризации кремнезема	106
4.4. Кинетика деполимеризации и агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема	114
Глава 5. Синтез, концентрирование и модифицирование золя	117
5.1. Получение раствора кремниевой кислоты ионообменным методом	117
5.2. Синтез «зародышевого» золя	119
5.3. Выращивание частиц золя путем подачи «питателя»	119
5.4. Концентрирование зольей	126
5.5. Модифицированные золи	128
5.5.1. Адсорбционное модифицирование коллоидного кремнезема соединениями алюминия	129

5.5.2. Золи, модифицированные соединениями молибдена	131
5.5.3. Золи, модифицированные соединениями хрома . .	132
5.5.4. Золи, модифицированные (стабилизированные) гидроксидами щелочных металлов или аммиаком	132

Глава 6. Агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема 134

6.1. Классификация дисперсных систем по агрегативной устойчивости	134
6.2. Поликонденсация и гелеобразование	136
6.3. Электроповерхностные свойства водного кремнезема	139
6.3.1. Исследование поверхностных свойств кремнезема методом ЯМР	143
6.3.2. Вязкость и электрофоретическая подвижность золей	145
6.4. Адсорбционная способность кремнезема и агрегативная устойчивость золей в присутствии электролитов	154
6.5. Природа гидрофильности кремнезема	161
6.6. Обобщенная теория агрегативной устойчивости дисперсных систем ДЛФО	163

Глава 7. Основы золь-гель технологии монолитных материалов 173

7.1. Основные стадии золь-гель технологии	174
7.2. Силикатные стекла и покрытия	179
7.3. Многокомпонентные стекла	183
7.4. Стеклокерамика	185

Глава 8. Золь-гель процессы в гетерогенных средах 187

8.1. Золь-гель процессы в микроэмульсиях	188
8.2. Инкапсулирование наночастиц кремнезема в полимерную органическую матрицу	209
8.2.1. Золь-гель синтез наночастиц типа «ядро–оболочка»	217

8.2.2. Синтез частиц «ядро–оболочка» методом гетерокоагуляции	220
Глава 9. Пористые материалы и порошки.	225
9.1. Золь-гель метод получения силикагелей.	226
9.2. Синтез мезопористых материалов в присутствии темплатов.	231
9.3. Золь-гель синтез смешанных оксидов.	247
9.4. Синтез полых частиц кремнезема	259
Глава 10. Примеры технологических схем синтеза	265
Цитированная литература	279

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия во всем мире резко возрос интерес к разработкам в области получения и исследования нанодисперсных систем или наноматериалов. Золь-гель синтез обеспечивает условия образования из жидких прекурсоров частиц и агрегатов нанометрового размера (от 1 до 100 нм) и на их основе материалов с доминирующей ролью межфазных поверхностей, обладающих необычными свойствами. Помимо классических схем золь-гель процессов, основанных на использовании водных силикатов щелочных металлов и гидролизе алкоксидов, в последние десятилетия разработаны различные варианты этих процессов, позволяющие получать большое разнообразие материалов, обладающих специфическими свойствами. Это достигается проведением процесса в присутствии поверхностно-активных веществ, полимеров, легирующих добавок, синтезом в эмульсионных средах. Для выбора и реализации определенного варианта золь-гель процесса необходимы знания на стыке нескольких дисциплин (химии, физики, материаловедения, биологии) и прежде всего коллоидной химии.

В представленной монографии рассмотрены золь-гель процессы нанодисперсного кремнезема, который является лидером мирового рынка наноматериалов. При написании данной книги авторы ставили перед собой основную цель — обобщить накопленные к настоящему времени сведения об основных направлениях развития золь-гель технологий, перспективах получения и применения новых материалов на основе кремнезема. Изложение материала базируется как на экспериментальных данных авторов, так и на анализе литературных источников. Авторы обращают внимание на то, что многие вопросы золь-гель процессов в сложных средах остаются дискуссионными.

Успехи создания новых наноматериалов в значительной степени зависят от интенсивного усвоения за короткое время научных и технологических знаний, накопленных в области золь-гель процессов. Авторы надеются, что данная книга поможет широкому кругу научных работников, специалистов, аспирантов и студентов понять сущность золь-гель процессов при создании материалов на основе коллоидного кремнезема. Книга может представлять интерес для специалистов, занимающихся переработкой природного сырья, в составе которого значительную долю составляет кремнезем.

Монография включает большое количество экспериментальных данных по разным аспектам синтеза и применения нанодисперсного кремнезема, опубликованных в различных источниках. Рассмотрены фундаментальные закономерности поликонденсации кремниевых кислот в водных растворах (гл. 1), особенности поликонденсации при использовании в качестве прекурсора алкоксидов кремния (гл. 2). Представлен анализ закономерностей гелеобразования (гл. 3), кинетики деполимеризации (гл. 4). Обобщены представления об условиях синтеза золь-гелей кремнезема при использовании прекурсоров разной природы (гл. 2 и 5), проблемы агрегативной устойчивости этих систем (гл. 6). Представлен анализ особенностей золь-гель процессов при получении монолитных (гл. 7) и гибридных материалов (гл. 8), а также пористых систем (гл. 9).

Авторы надеются, что теоретические обобщения по коллоидной химии и способам проведения золь-гель процессов нанодисперсного кремнезема будут полезными и для других оксидных систем.

Золь-гель метод широко применяется при синтезе нанодисперсных материалов: керамических пленок и покрытий, порошков, волокон, объемных плотных и пористых материалов. Классический золь-гель метод — физико-химический процесс, основу которого составляют реакции гидролиза, оляции или оксоляции прекурсоров в растворах с последующими стадиями появления новой фазы и образования геля или отделением осадка. В наиболее законченном виде этот процесс реализуется в золь-гель технологиях нанодисперсного кремнезема.

Существуют различные варианты золь-гель синтеза, которые различаются, главным образом, выбором прекурсоров.

- Гидролизующиеся прекурсоры. Среди них наиболее широкое применение находят алкоксиды. Алкоксиды могут быть получены предварительно, они могут образовываться также непосредственно в реакционной смеси. Часто используют смеси алкоксидов и легирующих добавок (dopents).
- Использование полностью или частично золей.
- Комбинированные методы. Основаны на применении смесей прекурсоров (алкоксидов, солей металлов), темплатных добавок полимеров, поверхностно-активных веществ или других органических вещества, эмульсий).

Золь-гель технология позволяет проводить процесс при обычных условиях (температура, давление), улучшать свойства традиционных материалов, создавать материалы нового поколения.

Благодаря тому, что золь-гель процесс начинается в растворе, существует множество вариантов его проведения. Это дает возможность получать материалы различной формы и микроструктуры: монолитные тела (цилиндры, пластины, диски), волокна (протяженные нити), покрытия (тонкие и толстые пленки), подложки (пластинки),

мембраны (микрофилтры), частицы (сферические частицы, полые наносферы, капсулы, нанотрубки).

По характеру микроструктуры материалы можно классифицировать на три основных вида: пористые, плотные и органо-неорганические гибриды. Пористые материалы (ксерогели) получают при обычной (комнатной) температуре при высушивании мокрых гелей. Высушенные гели являются одним из конечных продуктов золь-гель метода. Ксерогели кремнезема и других оксидов представляют интерес для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Высушивание мокрых гелей в условиях надкритического давления и температуры позволяет получать аэрогели.

В исходный раствор алкоксидов добавляют поверхностно-активные вещества, полимеры, лекарства, что дает возможность получать гибридные органо-неорганические материалы при низкой температуре. Органические и неорганические компоненты гибридных материалов могут представлять единую структуру, или органические молекулы (или пигменты) в неорганической или гибридной матрице могут находиться в виде дисперсии.

При получения стекол, керамики, смешанных неорганических оксидов гели нагревают до нескольких сотен градусов для спекания частиц и сжатия пористой структуры до плотного материала.

Материалы, получаемые на основе или при добавлении SiO_2 , могут отличаться большим разнообразием функциональных свойств. Наноразмерный эффект частиц проявляется в необычных свойствах материалов, совершенно отличных от известных свойств объемных материалов:

- оптических, фотонных и электронных (стеклянные трубки для оптических волокон; цветные покрытия для автомобильных стекол; фотохромные стекла; жидко-кристаллические дисплеи; фотонные кристаллы; солнечные батареи; газоанализаторы и пр.);
- термических (огнеупорная керамика, керамика с низким коэффициентом термического расширения, огнезащитные покрытия, термоизоляторы);
- механических (высокопрочные полимерные изделия и керамика, абразивы, трибологические материалы);
- химических (катализаторы, мембраны, гидрофильные и гидрофобные пленки, антиоксиданты);
- биомедицинских (иммобилизация биологических молекул, таких как белки, микроорганизмы, антибактериальные вещества, биосинтез, создание биосенсоров, удаление токсичных органических веществ).

Введением наночастиц кремнезема можно заметно улучшить свойства хорошо известных материалов, например, бетона грунта, цемента, керамики, древесины.

Использование водных прекурсоров в золь-гель технологиях представляет большой интерес, так как вода — недорогая, малолетучая и нетоксичная жидкость. Применение органических растворителей в промышленных масштабах опасно из-за их воспламеняемости.

Существуют различные варианты проведения золь-гель процессов. *Классический вариант золь-гель процесса* состоит из стадий образования золя, превращения золя в гель и последующей термической обработке геля для удаления воды, уплотнения или придания пористости. Типичный золь-гель процесс начинается с приготовления растворов, содержащих соединения кремния (например, алкоксиды кремния), воду, спирт как растворитель, кислоту или основание как катализатор. Процесс включает гидролиз прекурсоров и поликонденсацию продуктов гидролиза. В результате реакции поликонденсации происходит формирование зародышей новой фазы и образование частиц нанометрового размера при комнатной температуре. Полученный таким образом золь может превратиться в гель при старении или под действием химических добавок. Затем происходит коагуляция частиц с образованием мокрого геля, в котором содержится вода и растворитель. Такой гелеобразный материал сохраняет форму сосуда, а объемная концентрация кремнезема в нем составляет обычно 5–10%. Из-за высокого содержания воды гели являются хрупкими твердообразными системами, пористое пространство которых заполнено жидкостью. Удаление жидкости из маленьких пор размером в несколько нанометров осуществляют различными методами. В процессе сушки структурная сетка гелей подвергается воздействию дополнительного сжимающего давления. Низкая концентрация кремнезема оказывается причиной большой усадки при получении конечного твердого материала. Для увеличения прочности геля увеличивают концентрацию твердой фазы, контролируют режим сушки, добавляют более крупные частицы кремнезема, связующие вещества. Для снижения капиллярного давления сушку проводят в суперкритических условиях.

Проведение золь-гель процесса в гетерогенных средах (обратных микроэмульсиях, мицеллах и жидкокристаллических структурах ПАВ и полимеров) позволяет получать гибридные материалы в виде сферических частиц «ядро-оболочка», малинообразных частиц, ламелл, трубок, размер которых по крайней мере в одном измерении ниже 100 нм.

Процессы получения гибридных нанокомпозитов протекают с образованием различных морфологических структур. Существует несколько вариантов проведения этих процессов:

- инкапсулирование предварительно полученных частиц кремнезема в полимерную структуру путем прививки органических функциональных групп (например, виниловых или эпоксидных групп методами радикальной или катионной полимеризации), совместной золь-гель поликонденсации или полимеризации;
- синтез в микрогетерогенной среде (макро- и микроэмульсиях, растворах коллоидных ПАВ и водорастворимых полимеров);
- гетерокоагуляция.

Золь-гель технология обеспечивает условия для формирования частиц с большой удельной поверхностью, высокой концентрацией активных центров на границе раздела твердая поверхность — газ и новыми функциональными группами, что позволяет направленно регулировать многие механические, электрические, оптические и другие свойства наноматериалов. Пористые силикатные материалы представляют особый интерес для катализа, разделительных технологий, химии «хозяин-гость», оптики благодаря их низкой плотности, высокой химической и термической стабильности, низкой диэлектрической проницаемости. Высокая удельная поверхность и монодисперсный размер пор являются необходимыми условиями получения катализаторов и адсорбентов с высокой адсорбционной емкостью и селективностью. Различные варианты проведения золь-гель процессов дают возможность получать гибридные частицы кремнезема и полимеров типа «ядро-оболочка».

Многие свойства материалов зависят от начальных условий синтеза, поэтому выбор способа проведения золь-гель процесса определяется требованиями к конечному материалу.

Глава 1

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

1.1. Общие вопросы поликонденсации

Поликонденсация является основным химическим процессом на всех этапах золь-гель технологии получения материалов на основе кремнезема. В результате поликонденсации кремниевых кислот в водной среде образуется зародышевый золь, происходит рост частиц. Кинетика поликонденсации контролирует формирование межфазной поверхности при переходе истинных растворов в золи, тем самым во многом определяя влияние начальных условий на свойства гелей и структуру конечных материалов.

Экспериментальные исследования поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот, выполненные до 1973 г., обобщены в работах Айлера, Фролова, Попова, Шабановой и др. [1–3]. В основе представлений о поликонденсации кремниевых кислот лежат данные, полученные различными методами: криоскопии, вискозиметрии, светорассеяния, ядерного магнитного резонанса и малоуглового рассеяния света, гель-хроматографии и т. д. Значительная часть сформировавшихся в литературе выводов по кинетике поликонденсации базируется на кинетических закономерностях гелеобразования. Многие авторы рассматривают гелеобразование как проявление поликонденсации в концентрированных силикатных системах.

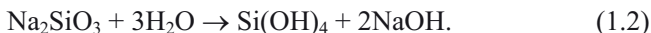
Мономерная кремниевая кислота может быть получена гидролизом галогенидов, сложных эфиров, алкоксидов кремния, а также силикатов щелочных металлов. Наиболее часто используют алкоксиды кремния, например $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R — это группы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{C}_3\text{H}_7$, или растворы силиката натрия.

В общем виде реакция гидролиза алкилпроизводных кремниевых кислот протекает по следующей схеме:

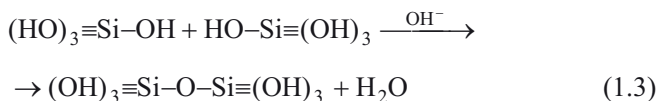


где R — алкильная группа $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Реакция гидролиза силиката натрия в водном растворе протекает по схеме



Монокремниевая кислота слабая и может существовать лишь в разбавленных растворах при концентрациях, меньших 0,011 г/л, в области рН 1,0–8,0. Выделяющаяся в результате гидролиза кремниевая кислота содержит в своем составе силанольные группы ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). В процессе поликонденсации образуются полимерные кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации:



При рН выше 9,0 растворимость аморфного кремнезема растет, поэтому в растворе вместе с молекулами недиссоциированной кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ находятся силикатные анионы.

Кремниевая кислота имеет четыре равноправные гидроксильные группы, что обеспечивает возможность образования поликремниевых кислот различной структуры (линейной, разветвленной, циклической, смешанной). На основании большого количества исследований установлено, что скорость поликонденсации сильно зависит от рН системы, однако экспериментальные данные по влиянию рН на этот процесс противоречивы. Минимальное значение скорости поликонденсации соответствует области рН 2–3, причем при рН ниже 2–3 реакция ускоряется ионами H^+ , а при рН выше 2–3 — ионами OH^- [4]. По данным работ Оккерсе, Гото, Окамото и др. [4–6], скорость процесса при рН 1,0 примерно в 10 раз больше, чем при рН 2,0, то есть поликонденсация в кислой среде катализируется ионами водорода. Катализатором поликонденсации в области рН 3,0–7,0 являются гидроксил-ионы: скорость процесса при рН 6,0 примерно в 100 раз больше, чем при рН 4,0. Данные по зависимости скорости реакции от рН в щелочной области противоречивы, так как при рН выше 9,0 растворимость аморфного кремнезема заметно увеличивается, что уменьшает скорость поликонденсации. По данным светорассеяния скорость поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот (2% SiO_2) имеет максимум при рН порядка 8,0 [7]. Колориметрические исследования кремниевой кислоты при кон-

центрации $6 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-4}$ г/г позволили выявить максимум при pH 7,5 [8], в то же время при концентрации $0,29 \cdot 10^{-2}$ г/г максимум отмечен при pH 8,2 [9]. По результатам колориметрического анализа Ричардсона и Ваддамса в разбавленных растворах кремниевых кислот (0,29% SiO₂) скорость максимальна при pH 8,0–9,0 (точнее при pH 8,2) [10]. Гринберг и Синклер методом светорассеяния показали, что в водном растворе кремниевой кислоты с концентрацией 1% SiO₂ при значениях pH выше 11 поликонденсация не происходит, однако скорость процесса растет при уменьшении pH до величины 8,6 [11]. При изучении кинетики процесса Гринберг предложил уравнение скорости реакции [12]:

$$-\frac{d[\text{SiOH}]}{dt} = k[\text{SiOH}][\text{OH}^-]^{1,16}, \quad (1.4)$$

где $[\text{SiOH}][\text{OH}^-]$ — концентрации кремниевой кислоты и ионов OH[−]; k — константа скорости реакции.

По данным других авторов, скорость поликонденсации в области pH 7–10 примерно пропорциональна $[\text{OH}]^{0,55}$ [5, 6]. Согласно Александру, величина pH, соответствующая минимальной скорости процесса, зависит от температуры: при 9 °C минимум скорости приходится на pH 3,2, при 25–30 °C — на pH 1,8, а при 90 °C он смещается в область pH ниже 1,0 [13]. По данным Оккерсе, минимум скорости приходится на pH 2,0, а по данным Айлера — на pH 1,7, что совпадает с областью минимальной скорости гелеобразования [14]. Положение максимума на кривой зависимости скорости поликонденсации от pH определяется природой примесных ионов в дисперсионной среде: чем слабее кислота, использованная для нейтрализации щелочного силиката, тем выше величина pH, соответствующая минимальной скорости поликонденсации [15]. Смещение максимума стабильности кремниевой кислоты в более кислую область при повышении температуры, по-видимому, обусловлено увеличением константы диссоциации кремниевой кислоты. По мнению Александра, существуют два механизма поликонденсации кремниевой кислоты, один из которых преобладает в сильнокислой (pH менее 2), а другой в слабокислой области (pH выше 2).

Область pH 2,0–3,0, отвечающая минимальной скорости поликонденсации, совпадает с изоэлектрическим интервалом pH. Тот факт, что скорость поликонденсации, так же как и скорость гелеобразования, минимальна в изоэлектрической области, рассматривается многими авторами как доказательство идентичности обоих про-

цессов. На основании этих данных часто делается вывод о том, что причиной гелеобразования в водных растворах кремниевых кислот является реакция поликонденсации. В результате многие выводы о кинетике химической реакции сформулированы на основе исследований закономерностей гелеобразования.

Механизм образования силоксановых связей многие авторы рассматривают с учетом донорно-акцепторных свойств кремниевой кислоты и физико-химических особенностей связей Si–O–Si и Si–OH [16–22]. Во всех соединениях четырехвалентного кремния связь Si–O обеспечивается σ -связыванием гибридных s - и p -электронов атома кремния с p -электронами кислорода и дополнительным π -взаимодействием неподеленных p -электронов кислорода с $3d$ -орбиталями кремния — $[(p \rightarrow d)_\pi]$ -сопряжение. Наличие дополнительной связи подтверждается тем фактом, что межатомное расстояние в связи Si–O равно $\sim 0,163$ нм, что значительно меньше величины, рассчитанной из условий аддитивности атомных радиусов $\sim 0,183$ нм (у кремния $\sim 0,117$ нм и кислорода $\sim 0,066$ нм). Такое распределение электронной плотности в связи Si–O приводит к сильному смещению электронов в силанольной группе от атома водорода к атому кислорода, т. е. к проявлению кислотного характера гидроксильной группы. Так, силанольные группы кремниевой кислоты имеют кислотность, отвечающую pK_1 9,8–10,0 [1]. С ростом полимерной цепи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) эффект $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения усиливается, в соответствии с чем увеличивается кислотная диссоциация силанольной группы. В результате константа диссоциации поверхностных силанольных групп растет, достигая величины pK_1 6,5.

Для объяснения влияния pH и концентрации кремниевой кислоты на скорость поликонденсации предложены механизмы реакции, учитывающие способность кремния повышать координационное число с четырех до шести по отношению к ионам фтора и гидроксила, амфотерные свойства кремниевой кислоты, донорно-акцепторные свойства кремния и т. д. Критический анализ этих представлений привел Стрелко к выводу, что поликонденсацию кремниевой кислоты необходимо рассматривать как бимолекулярную реакцию нуклеофильного замещения S_N2 , проходящую по донорно-акцепторному механизму [16, 23]. Донорные свойства кремниевой кислоты обусловлены существованием у атома кислорода силанольных групп неподеленной пары электронов, акцепторные свойства — наличием у атома кремния пяти незаполненных низкоэнергетических $3d$ -орбиталей. В сильнокислых растворах (pH ниже 2) возможно присоеди-

нение протона к свободной паре электронов кислорода групп $-\text{OH}$, входящих в состав молекул кремниевой кислоты. При pH выше 2 поликонденсацию можно представить как нуклеофильное замещение ионом $(\text{HO})_3\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ гидроксильной группы в молекуле $\text{Si}(\text{OH})_4$. Предполагается, что реакция поликонденсации включает образование промежуточных комплексов и протекает по различным механизмам в сильноокислых (pH ниже 2) и слабоокислых (pH выше 2–3) и щелочных растворах.

По данным Стрелко [23], предлагаемые механизмы поликонденсации кремниевой кислоты, рассматривающие элементарные акты химических превращений, соответствуют кинетическому уравнению для скорости поликонденсации во всем интервале pH :

$$v = [c]^2 \left\{ k_2 \frac{k_D [\text{H}^+]}{(k_D + [\text{H}^+])} + k_3 [\text{H}^+] \right\}, \quad (1.5)$$

где k_D — константа диссоциации кремниевой кислоты; k_2, k_3 — константы скоростей реакций в щелочной и кислой средах; $[c]$ — общая концентрация растворенного кремнезема; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода.

Предложенное Стрелко уравнение позволяет объяснить на качественном уровне зависимость скорости поликонденсации от pH и катализирующее влияние ионов H^+ и OH^- .

Многие авторы обрабатывают экспериментальные результаты с позиций химической кинетики, используя кинетическое уравнение общего вида

$$v = k[\text{SiO}_2]^n [\text{OH}^-]^m, \quad (1.6)$$

где v — скорость процесса поликонденсации; k — константа скорости; n, m — порядки реакции по SiO_2 и OH^- соответственно.

При постоянной величине pH для рассмотрения влияния концентрации кремниевой кислоты используют уравнение вида:

$$v = kc^n \quad (1.7)$$

или

$$v = k(c - c_e)^n, \quad (1.8)$$

где c, c_e — текущая и равновесная концентрация кремниевой кислоты (в исследуемых условиях); n — эмпирический порядок реакции.

Как уже отмечалось, сведения о порядке реакции, приводимые различными авторами, противоречивы. Порядки реакции, определя-

емые из экспериментальных кинетических кривых в координатах $\lg v - \lg(c - c_e)$ зависят от концентрации мономера и pH системы. В области низких концентраций мономера эти величины являются аномально высокими. По данным Бауманна, при низких концентрациях мономера порядок реакции изменяется от первого до пятого вблизи нейтральных значений pH и от четвертого до первого в кислых растворах [24, 25]. Согласно данным Айлера, поликонденсация при pH 1,7 и концентрации SiO_2 6,25% соответствует третьему порядку, а в растворах с концентрацией SiO_2 2,3 и 4% — второму [14]. Третий порядок реакции обнаружен Александером и Оккерсе при исследовании нейтральных и кислых разбавленных растворов [4, 13]. Имеются данные о втором порядке реакции поликонденсации при pH выше 3,2 [4]. По данным работ Гото, Окамото и др. [5, 6], при комнатной температуре реакция имеет третий порядок по отношению к мономеру в области pH 7–10. Такие же выводы сделаны при изучении поликонденсации в 1 М NaClO_4 при pH 4–5 [26]. В более поздних работах Бишоп и Бир показали, что скорость конверсии мономера пропорциональна квадрату концентрации при pH 8,5 [27]. В то же время авторы работ [11] предполагают первый порядок реакции при pH 7,2 и от одного до двух — в области более низких pH.

Порядок реакции зависит не только от pH, но и от исходной концентрации кремниевой кислоты [24, 25]. Например, при pH 5,35 при концентрации меньше 0,1% наблюдаются четвертый и пятый порядок реакции, в области концентрации от 0,1 до 0,4% порядок реакции третий, а при дальнейшем увеличении концентрации больше 0,4% наблюдаемый порядок реакции уменьшается до первого. Однако, несмотря на то что влияние концентрации кремниевой кислоты является сложным и зависит от pH и температуры, поликонденсация кремниевой кислоты часто рассматривается как реакция второго или третьего порядка.

Причиной многообразия данных по влиянию pH на скорость поликонденсации может являться контроль этого процесса на различных его стадиях. Например, по данным работы Каудера с сотр. [28], заметное изменение светорассеяния в водных растворах кремниевых кислот в ходе поликонденсации наблюдается после конверсии 80% мономера в более полимеризованные формы.

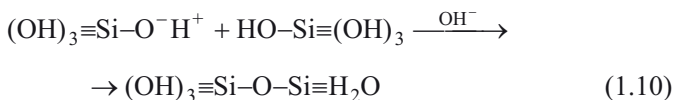
Кинетические закономерности поликонденсации могут изменяться на различных стадиях и зависеть от внешних условий. Например, при обработке экспериментальных данных в координатах

$\lg v - \lg (c - c_e)$ было показано существование двух кинетических областей: начальной (до степени пересыщения $\gamma = c/c_e \approx 50\%$), где порядок реакции примерно равен единице, и конечной, где порядок реакции равен двум [29]. По данным Флеминга [30] скорость роста частиц, предварительно внесенных в раствор кремниевой кислоты, протекает по двум кинетическим режимам, в зависимости от концентрации кремниевой кислоты, но во всех случаях скорость роста частиц является реакцией первого порядка относительно концентрации мономера и площади поверхности частиц:

$$v = ks[\text{SiOH}], \quad (1.9)$$

где $[\text{SiOH}]$ — концентрация мономера; k — константа скорости процесса; s — площадь поверхности частиц.

Возрастание скорости процесса в диапазоне pH 3,0–8,0 подтверждает схему поликонденсации, предложенную Ашли и Иннсом, основанную на предположении, что поликонденсация осуществляется за счет взаимодействия ионизированных и неионизированных форм кремниевых кислот [31]:



По расчетам Гринберга и Синклера, с учетом константы ионизации кремниевой кислоты, оптимальное соотношение концентраций $\text{H}_3\text{SiO}_3/\text{H}_4\text{SiO}_4$, равное 1 : 1, достигается при pH 9,5, что отвечает максимальной скорости процесса при этом значении pH. По данным этих авторов реакция не протекает при pH выше 11,0, а скорость процесса начинает увеличиваться по мере уменьшения pH до величины 8,6.

Повышение температуры приводит к ускорению процесса поликонденсации, однако влияние температуры является сложным. Это проявляется прежде всего в том, что эффективные значения энергии активации, определяемые в координатах уравнения Аррениуса, зависят от pH и концентрации мономера [7, 8, 24–28].

Кинетика поликонденсации зависит не только от величины pH, но и от глубины конверсии мономера. Образование рыхлых трехмерных макромолекул с небольшой степенью сшивки происходит уже на начальной стадии старения кремниевой кислоты [32]. Туркевич и Бартолин [33] развивают представления о том, что в зависимости от условий линейные макромолекулы способны сворачи-

ваться в клубок или взаимодействовать между собой с образованием золя или геля. Результаты исследования состава кремниевых кислот методом гель-хроматографии [34] свидетельствуют о том, что скорость реакции поликонденсации контролируется не только концентрацией ионизированных и неионизированных силанольных групп, но зависит также от глубины конверсии мономера. Так, кинетические закономерности поликонденсации, полученные Шимадой и Тарутани при изучении процесса методами гель-хроматографии и колориметрии, привели авторов к выводу, что процесс поликонденсации кремниевой кислоты состоит из трех типов взаимодействий:

- 1) реакция между монокремниевыми кислотами;
- 2) реакция между монокремниевыми и поликремниевыми кислотами;
- 3) реакция между поликремниевыми кислотами.

Согласно данным этих авторов, величины рН, соответствующие максимальным скоростям процесса при различных типах взаимодействий, составляют 9,3, 8,5 и 6,8.

Полимергомологический состав кремниевых кислот в водных растворах зависит от многих факторов: времени старения и концентрации исходного раствора силиката натрия, рН и способа получения раствора кремниевой кислоты, температуры. Это указывает на сложность и статистический характер процессов поликонденсации.

Противоречивость данных разных авторов по влиянию рН, концентрации мономера и температуры на скорость поликонденсации свидетельствует о том, что поликонденсация в водных растворах кремниевых кислот является сложным процессом, в котором химической реакции сопутствуют различные физические явления. Установлено существование различных стадий этого процесса: гомогенная поликонденсация, флуктуационное образование зародышей новой фазы, последующий рост частиц [35–44]. Образование зародышей новой фазы с критической поверхностью происходит уже на ранних стадиях поликонденсации, что приводит к локализации химического процесса в поверхностном слое [45], при этом реакция начинает протекать на фоне различных физических явлений. В этих условиях структура и свойства поверхностных слоев растущих зародышей становятся лимитирующими факторами, определяющими кинетику физических и химических процессов при получении коллоидной системы.

1.2. Методы анализа водного кремнезема

1.2.1. Колориметрический анализ — метод оценки состояния кремниевых кислот в водных растворах

Колориметрический метод, основанный на реакции образования кремнемолибденовых комплексов, является одним из наиболее доступных для изучения поликонденсации и деполимеризации в растворах кремниевых кислот, оценки внутренней структуры и размеров частиц. Фотоколориметрическое определение кремниевой кислоты основано на образовании желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты при взаимодействии в кислой области среде (рН ниже 3) изополимолибдатных анионов с кремниевой кислотой и измерении интенсивности окраски полученного раствора.

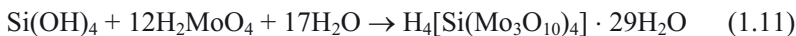
Образование кремнемолибденовой кислоты происходит в две стадии [46]:

1) взаимодействие координационно-ненасыщенной кремниевой кислоты с водой;

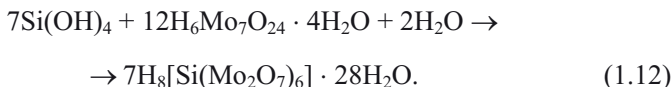
2) реакция кремниевой кислоты с молибдат-ионами (в кислой среде) с образованием желтой кремнемолибденовой кислоты.

В литературе имеются две точки зрения относительно строения образующейся гетерополикислоты. Согласно первой из них, кремнемолибденовая кислота четырехосновна, $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot 29H_2O$. Согласно второй, — восьмиосновна, и ее формула $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ [47–49].

Соответственно, уравнения реакции образования кремнемолибденовой кислоты имеют следующий вид:



и



Установлено, что кремнемолибденовая кислота желтого цвета (кремнемолибденовый комплекс, КМК) образуется только при взаимодействии с монокремниевой кислотой.

Величина рН оказывает существенное влияние не только на состояние кремниевой кислоты, но и на вид ионов молибдата в водных растворах. Молибдатные ионы $(MoO_4)^{2-}$ наиболее устойчивы при

pH выше 6,5, а при pH 4,5 образуются парамolibдатные ионы $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, которые переходят в октамолибдатные ионы $(\text{Mo}_8\text{O}_{26})^{4-}$ в диапазоне pH от 1,5 до 2,9. В области очень высокой кислотности молибдат может существовать в катионной форме MoO_2^{2+} . Таким образом, в растворах молибдатов существует сложное равновесие между различными ионами шестивалентного молибдена, зависящее от кислотности среды и от концентрации раствора [50].

Фундаментальные исследования реакции взаимодействия кремниевой кислоты с молибденовой принадлежат Стрикленду, показавшему существование двух различных форм кремнемолибденовой кислоты, — α - и β -комплексов общей формулы $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$. α -Форма (*цис*-изомер) — устойчивое соединение, а β -форма (*транс*-изомер) — неустойчивая форма, переходящая постепенно в α -форму. α -Форма образуется в интервале pH 2,3–2,9 (максимум поглощения при $\lambda = 314 \text{ нм}$) и преобладает при отношении $[\text{H}^+] : [\text{MoO}_4^{2-}] < 1,5$ [51–53]. β -Форма образуется при pH ниже 2,0 (максимум поглощения при $\lambda = 321 \text{ нм}$) и преобладает при $[\text{H}^+] : [\text{MoO}_4^{2-}]$ выше 1,5, причем коэффициент поглощения β -формы больше α -формы в 1,77 раза [51].

Имеются данные о существовании третьей, γ -формы кремнемолибденовой кислоты, наиболее устойчивой, так как в нее переходят α - и β -формы при нагревании растворов в интервале pH от 0 до 4 [52–54].

Наиболее интенсивно реакции образования этих комплексов протекают при средних значениях pH, так как в щелочной среде взаимодействие молибдата с кремниевой кислотой не происходит, а при очень высокой кислотности скорость реакции небольшая. По Стрикленду, к образованию β -кремнемолибденовой кислоты способны лишь *мета*-ионы $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Интенсивность окраски β -кремнемолибденовой кислоты примерно в 2 раза больше, чем α -комплекса, причем β -комплекс может переходить в α -комплекс. Этот переход, сопровождаемый обесцвечиванием раствора, происходит со временем и ускоряется при нагревании и введении электролитов. Проведение реакции в течение 50 мин не требует введения поправок на обесцвечивание раствора, но через 60 мин оптическая плотность уменьшается примерно на 1%.

Наилучшие условия образования β -кремнемолибденовой кислоты отвечают соотношению (г-экв. H^+) : (г-экв. MoO_4^{2-}) в пределах от 3 до 5. Для предотвращения реакции полимеризации при хране-

нии молибдата раствор молибдата аммония рекомендуется готовить при pH выше 6,5 (желательно 7,3) при добавлении NaOH. Говвет [53] выделил следующие основные условия для колориметрического анализа кремниевой кислоты в виде β -комплекса:

1) исходный раствор гептамолибдата аммония должен иметь pH 7,3;

2) концентрация исходного раствора молибдата должна составлять 0,06 М по MoO_4^{2-} , что обеспечивает пятикратный избыток MoO_4^{2-} относительно концентрации SiO_2 после окончания реакции;

3) соотношение $[\text{H}^+] : [\text{MoO}_4^{2-}]$ должно находиться в пределах $(3 \div 5) : 1$.

Кинетика развития цвета при образовании β -кремнемолибденового комплекса в водных растворах силикатов и золях, содержащих разные по составу кремниевые кислоты, изучалась многими авторами. В ряде работ показано, что реакция монокремниевой кислоты с кислым раствором гептамолибдата аммония протекает быстро — за 2 мин реагирует практически 100% мономера [13, 53, 51–57]. При получении монокремниевой кислоты гидролизом $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ кремнемолибденовый комплекс образуется в течение 75 с. В последующих работах было обнаружено, что монокремниевая кислота реагирует с кислым раствором гептамолибдата аммония (ГМА) за 2 мин, а дикремниевая кислота — в течение 10 мин [13]. По величине оптической плотности за 30 мин цветной реакции оценивают содержание олигомеров. Значение оптической плотности через 1 ч цветной реакции дает возможность оценить содержание высших олигокислот.

Из сопоставления этих данных следует, что скорость взаимодействия димера кремниевой кислоты с ГМА меньше, чем скорость взаимодействия мономера. Таким образом, взаимодействие олигомерных (ди-, три- и *n*-мерных) кремниевых кислот с ГМА сводится к предварительному отщеплению мономера, причем скорость образования окрашенного кремнемолибденового комплекса будет определяться скоростью деполимеризации поликремниевой кислоты, которая уменьшается с увеличением степени ее полимеризованности [13, 53, 55]. Это дает возможность, используя кинетические зависимости цветной реакции, оценивать степень полимеризованности и состав кремниевых кислот в водном растворе.

В литературе для оценки состояния в растворе существует понятие «активная» кремниевая кислота. По Айлеру [1], «активная» кремниевая кислота включает мономер, димеры, низкомолекуляр-

ные поликремниевые кислоты и (в щелочных растворах) силикатные ионы. Скорости реакций мономерной и димерной кремниевых кислот с гептамолибдатом аммония описываются уравнениями первого порядка [13], а константы скорости по данным разных авторов составляют в случае мономера 1,8–2,40 мин⁻¹, димера — 0,9–1,09 мин⁻¹, тетрамера — 0,67 мин⁻¹ [53, 55–56].

Следует отметить, что кинетические зависимости изменения концентрации кремниевых кислот, реагирующих с гептамолибдатом аммония, имеют нелинейный характер. Параллельно с оценкой концентраций условного мономера, олигомеров и «активных» полимерных фракций (10, 30 и 40 мин цветной реакции) на разных этапах старения силикатов обработку концентрационных зависимостей можно проводить с использованием уравнения [58]

$$\ln [100 - P(t)] = \ln \sum c_{0i} e^{-k_i t}, \quad (1.13)$$

где $P(t)$ — количество кремниевой кислоты, прореагировавшей с ГМА в момент времени t (в %); c_{0i} — исходная концентрация i -го полимера в растворе при $t = 0$; k_i — константа скорости соответствующей реакции.

Если в анализируемом растворе содержатся два полимера кремниевой кислоты, причем $k_1 > k_2$, то уравнение имеет вид:

$$\ln[100 - P(t)] = \ln[c_{01} e^{-k_1 t} + c_{02} e^{-k_2 t}]. \quad (1.14)$$

При условии $t > 1/k_1$,

$$\ln[100 - P(t)] = \ln c_{02} - k_2 t. \quad (1.15)$$

Зависимость $\ln[100 - P(t)] = f(t)$ является линейной, что позволяет определить c_{02} и k_2 .

Таким образом, существуют два альтернативных подхода при определении концентрации «активной» кремниевой кислоты: по величине оптической плотности, достигаемой через определенное время после начала цветной реакции, или путем экстраполяции участка колориметрической кривой, соответствующего полимерным формам, к нулевому времени (на ось ординат).

При совместном присутствии в растворе моно- и олигокислот в процессе реакции происходит деполимеризация олигокислот, что влияет на результаты анализа. В этом случае колориметрический метод не дает возможности определять абсолютное содержание моно-

мера в растворах кремниевых кислот, так как образующаяся при деполимеризации кремниевая кислота также реагирует с ГМА.

В зависимости от констант взаимодействия с гептамолибдатом аммония кремниевые кислоты делят на α -, β - и γ -формы. Условно к α -форме относят кислоты, имеющие константы скорости реакции с ГМА, больше 10^{-1} мин^{-1} , к γ -форме — 10^{-4} мин^{-1} . В β -форму попадают кислоты с промежуточными скоростями взаимодействия с ГМА. Однако константа взаимодействия $k \approx 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (а тем более 10^{-4} мин^{-1}) сопоставима с константой скорости превращения β -кремнемолибденовой кислоты в α -форму, имеющей значение $k_{\beta \rightarrow \alpha} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ [51]. Это ограничивает возможности определения полимерных форм кремниевых кислот колориметрическим методом.

Айлер [59], основываясь на данных Хоеббела и Виккера [60], приводит уравнения, связывающие константы скорости взаимодействия молибденовой кислоты с молекулярной массой и диаметром реагирующих олигомеров кремниевой кислоты:

$$\lg k = 2,505 - 1,161 \cdot \lg M; \quad (1.16)$$

$$\lg d = 0,250 - 0,287 \cdot \lg k, \quad (1.17)$$

где M — молекулярная масса олигомеров; d — диаметр частиц, нм; k — константа скорости реакции, мин^{-1} .

Реакция взаимодействия молибденовой кислоты с частицами кремнезема размером 20 нм практически не происходит. В золях, содержащих более мелкие частицы, за время проведения цветной реакции успевает пройти деполимеризация кремнезема, что приводит к росту скорости взаимодействия образующегося мономера с молибденовой кислотой.

Наиболее часто анализ состава кремниевых кислот проводят по методике, предложенной Александером [13].

Дважды перекристаллизованный тетрагидрат гексааммоний-гептамолибдата $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100 г) растворяют в 1 л дистиллированной воды. В полученный раствор с pH 5,3 добавляют раствор NaOH (50 мас. %) для установления величины pH 7,3. Молибденовый реагент, используемый при колориметрическом анализе, готовят непосредственно перед проведением анализа добавлением 40 мл исходного раствора ГМА с pH 7,3 к 500 мл дистиллированной воды и с последующим добавлением 100 мл 1 N раствора H_2SO_4 . Суммарный объем раствора доводят до 1 л. Для получения калибро-

вочной кривой исходный раствор, содержащий SiO_2 , готовят путем полного растворения в корундовом тигле 1 г SiO_2 (марки ос. ч.) в 20 мл 1 N раствора NaOH при кипячении с последующим доведением суммарного объема до 1 л дистиллированной водой. Затем раствор разбавляют дистиллированной водой для получения растворов с различной концентрацией по SiO_2 .

Колориметрический анализ проводят следующим образом. К 15 мл ГМА при интенсивном перемешивании добавляют 0,3 мл раствора кремниевой кислоты (pH 2,5), содержащего известное количество SiO_2 . За начало реакции принимают момент добавления пробы, содержащей SiO_2 . Оптическую плотность измеряют при длине волны 400 нм на кюветах толщиной 3 см через каждые 30 с до достижения постоянного значения. Из полученных значений оптической плотности вычитают величину оптической плотности раствора ГМА, составляющую, как правило, 0,04–0,06. В интервале концентраций кремнезема $(0,4\text{--}1,8) \cdot 10^{-2}$ г/л (в расчете на конечный цветообразующий раствор) калибровочная зависимость имеет форму прямой, что соответствует закону Бугера–Ламберта–Бера, при этом значение оптической плотности меняется от 0,3 до 1,0.

1.2.2. Концентрация щелочного гидроксида

Методика определения концентрации Na_2O в растворе щелочного силиката основана на титровании исследуемого образца соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого [61]. Расчет проводят по формуле

$$[\text{Na}_2\text{O}] = \frac{V n h m}{q} \cdot 100\%, \quad (1.18)$$

где V — объем 0,1 М раствора HCl , пошедший на титрование, л; h — разведение раствора; n — фактор пересчета 0,1 М HCl в Na_2O , равный 0,0031; m — поправочный коэффициент для 0,1 М HCl ; q — навеска исследуемого раствора, г.

1.2.3. Концентрация SiO_2 в золе и в растворе силиката натрия

Для определения концентрации SiO_2 в золе и растворе силиката натрия используют метод, основанный на титровании золя кислотой в присутствии фторида натрия [62, 63]. Определенный объем золя (силиката натрия) помещают в покрытую слоем парафина (пластмас-

совую) чашку, добавляют немного воды и титруют (при необходимости) 0,1 N раствором HCl (или H₂SO₄) в присутствии метиленового красного до исчезновения желтой окраски индикатора. Затем добавляют приблизительно 4 г NaF, который взаимодействует с кремнеземом по реакции



Выделяющуюся в процессе реакции щелочь титруют при перемешивании раствором 1 N HCl (H₂SO₄) до исчезновения желтого цвета индикатора. Титрование заканчивают, когда последняя капля кислоты придает раствору устойчивое бледно-розовое окрашивание. Концентрацию (*c*, г SiO₂/100 г раствора) рассчитывают по формуле

$$c = 1,5 \frac{V_{\text{к}} N_{\text{к}}}{V_3 \rho_3}, \quad (1.20)$$

где V_3 , $V_{\text{к}}$ — объемы золя (или силиката натрия) и кислоты, пошедшей на титрование золя, мл; $N_{\text{к}}$ — нормальность кислоты; ρ_3 — плотность золя, г/см³; 1,5 — коэффициент пересчета.

1.2.4. Размер частиц по данным потенциометрического титрования (метод Сирса)

Сирс разработал метод определения удельной поверхности коллоидного кремнезема, в котором размер частиц находится в диапазоне от 100 до 5 нм и меньше [64]. Метод основан на потенциометрическом титровании протонов, выделяющихся в результате ионного обмена в золе, содержащем ~4 М NaCl. Число обменных протонов пропорционально количеству поверхностных силанольных групп, которое зависит от размера частиц в золе.

Образец золя, содержащий 1,5 г SiO₂, подкисляют разбавленной хлористоводородной кислотой (HCl) до установления величины pH от 3,0 до 3,5. К золю затем добавляют 30 г NaCl (марки х. ч.) и общий объем увеличивают до 150 мл дистиллированной водой, свободной от CO₂. Температуру поддерживают в интервале 25 ± 0,5 °C. Полученную смесь титруют стандартным раствором 0,1 М NaOH при интенсивном перемешивании. Измерение pH производят стеклянным и каломельным электродами. Гидроксид натрия добавляют до достижения величины pH 4,0, далее отмечают объем 0,1 М NaOH (V , мл), пошедший на титрование для повышения pH от 4,0 до 9,0.

Титрование обычно проводят в течение 10–15 мин. Удельную поверхность золя ($s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывают по формуле

$$s_{\text{уд}} = 32V - 25. \quad (1.21)$$

Это эмпирическое соотношение было получено сопоставлением результатов титрования с удельной поверхностью высушенных образцов кремнезема, которую определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Было показано, что зависимость $s_{\text{уд}}$ от объема гидроксида натрия (0,1 М), пошедшего на титрование 1,5 г водного SiO_2 в 150 мл 20% хлорида натрия, имеет линейный характер и экстраполированный отрезок на оси абсцисс соответствует 25 мл (0,1 М NaOH). Если предположить, что число гидроксильных ионов на поверхности при pH 9,0 — величина постоянная, то площадь одной гидроксильной группы на поверхности кремнезема составляет $1,26 \text{ нм}^2$.

Зная удельную поверхность и плотность кремнезема, можно рассчитать средний размер частиц (d , нм) в золе, исходя из предположения, что частицы имеют сферическую форму:

$$d = 6000/(s_{\text{уд}} \rho), \quad (1.22)$$

где ρ — плотность аморфного кремнезема, $\text{г}/\text{см}^3$.

Ошибка результатов определения удельной поверхности по данной методике — от 2 до 5%. Небольшая неточность в определении конечного значения pH приводит к увеличению ошибки при расчете размера частиц. Например, ошибка в измерении конечной величины pH на 0,01 единицы увеличивает погрешность на 0,5–1,0%. В высокодисперсных золях (диаметром меньше 5 нм) в равновесии с частицами может находиться значительное количество мономерного кремнезема (до 200 г/т и больше), поэтому в выражение для расчета удельной поверхности (1.21) необходимо вводить поправку. Без учета поправки на растворимость размер частиц по данным титрования может быть занижен примерно на 10–15%. Титрование водного кремнезема следует проводить при отсутствии в системе слабых электролитов, например, ионов аммония и ионов металлов (железа и алюминия), которые образуют малорастворимые гидроксиды. Для их удаления рекомендуется деионизация золя катионо- и анионообменными смолами, причем предварительно золь подкисляют до установления pH от 1 до 2.

Следует иметь в виду, что экспериментальные результаты и расчеты плотности поверхностного заряда сильно зависят от кинетики

кислотно-основного титрования [65]. Адсорбция протонов в процессе титрования оксидов часто рассматривается как двухступенчатый процесс: за быстрой начальной следует более медленная стадия [66]. Быстрое титрование связано с реакцией протонов с гидроксильными группами поверхности, когда равновесие достигается менее чем за несколько минут. Медленный процесс является более сложным и может зависеть от разных факторов (диффузия протонов в микропоры или макропоры, структура оксида, наличие гидратного слоя на поверхности, диффузия кислорода из объема на поверхность и т. д.) [67, 68].

Кривые титрования очень сильно зависят от скорости титрования — интервала времени между добавлением аликвоты кислоты или основания, а также объема каждой аликвоты. Проведение процесса в обратном направлении часто характеризуется появлением гистерезиса. Таким образом, корректный расчет электроповерхностных характеристик возможен при условии, когда кривые титрования соответствуют только реакции в поверхностном слое. Однако определить время, необходимое для отделения быстрой стадии от медленной, крайне трудно.

1.3. Основные стадии поликонденсации

Поликонденсация кремниевой кислоты в водных растворах — сложный процесс, в котором химической реакции сопутствуют различные физические процессы: фазообразование, изотермическая переконденсация, коагуляция и гелеобразование. Рассмотрение отдельных стадий поликонденсации позволяет глубже понять механизмы процессов, протекающих в реальных системах при получении золей, пути управления их устойчивостью, а также выявить лимитирующие стадии различных этапов перехода золей в гели и ксерогели.

1.3.1. Гомогенная поликонденсация

При получении водных растворов кремниевых кислот ионным обменом показано, что в области концентраций 1,5–1,45 г/л в растворе находится до 90–95% мономера от общей концентрации SiO_2 . Общий вид кривых изменения концентрации мономера при старении растворов зависит от pH, температуры и исходной концентрации кремнезема [29, 35–44]. При невысоких температурах (до 40 °C) концентрация «активной» кремниевой кислоты первоначально

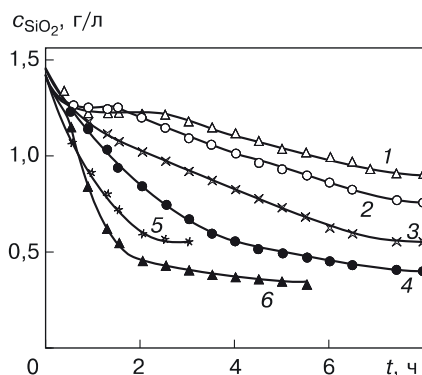


Рис. 1.1. Влияние температуры на кинетику изменения концентрации кремниевой кислоты: 1 — 20 °C; 2 — 30 °C; 3 — 40 °C; 4 — 60 °C; 5 — 80 °C; 6 — 90 °C ($c_{\text{SiO}_2} = 1,45$ г/л; $\text{pH}_{\text{исх}} 4,75$) [36]

уменьшается, затем наблюдается период, в течение которого она остается примерно постоянной (условно-индукционный период), после которого концентрация снова уменьшается (рис. 1.1). С ростом температуры и pH характер кинетических зависимостей изменяется: продолжительность индукционного периода сокращается, а затем он исчезает, одновременно увеличивается наклон кинетических кривых в послеиндукционный период (рис. 1.2). При уменьшении общей концентрации кремнезема индукционный период на кинетических

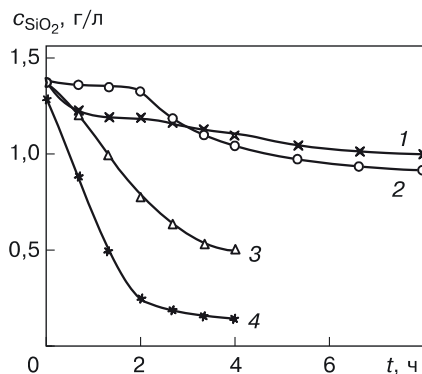


Рис. 1.2. Кинетические кривые изменения концентрации мономера кремниевой кислоты при pH: 1 — 0,70; 2 — 4,75; 3 — 0,25; 4 — 6,0 ($c_{\text{SiO}_2} = 1,45$ г/л, 293 К) [35]

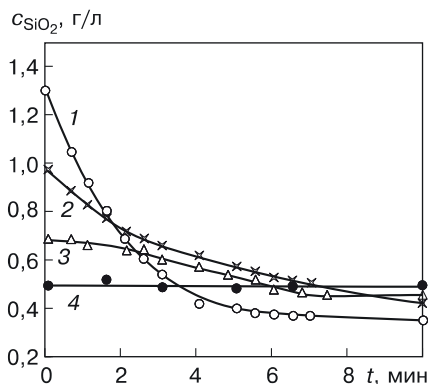


Рис. 1.3. Кинетика изменения концентрации мономера в растворах кремниевой кислоты с различной исходной концентрацией, г/л: 1—1,5; 2—1,0; 3—0,7; 4—0,5 ($pH_{исх}$ 8,2; 293 К) [29]

кривых снова появляется (рис. 1.3). Таким образом, индукционному периоду на кинетических зависимостях предшествует период резкого уменьшения концентрации мономера.

Поликонденсация сопровождается ростом pH системы, так как в ходе этого процесса концентрация кислотных групп $-SiOH$ постепенно уменьшается. Это позволяет контролировать процесс по изменению концентрации гидроксильных ионов (параллельно с изменением концентрации мономера). Наиболее резкое уменьшение кислотности наблюдается в начальный период старения симбатно с резким изменением концентрации мономера (рис. 1.4).

Далее величина pH меняется более медленно как во время индукционного периода, так и в процессе последующего спада «активности» кремниевой кислоты. При отсутствии на кинетических зависимостях индукционного периода на начало процесса также приходится наиболее резкое изменение кислотности. Подобные закономерности отмечены при исследовании поликонденсации при различных значениях pH системы.

Сопоставление кинетических закономерностей изменения концентраций кремниевой кислоты и ионов OH^- позволяет выделить стадию гомогенной поликонденсации, в ходе которой в результате химической реакции образуются ди- и олигомерные молекулы, находящиеся в водном растворе вместе с мономером.

Скорость гомогенной химической реакции сильно зависит от внешних факторов (pH , температуры, концентрации), причем

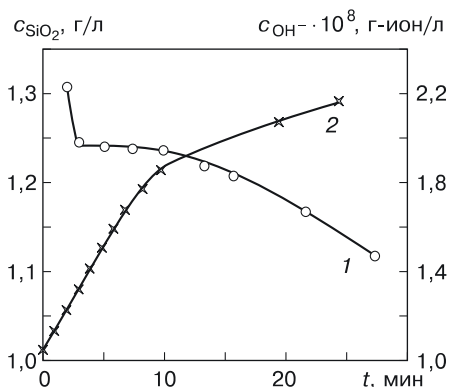


Рис. 1.4. Кинетические кривые изменения концентрации «активной» кремниевой кислоты (1) и ионов гидроксила (2) в процессе поликонденсации ($c_{SiO_2} = 1,45$ г/л; $pH_{исх} 8,2$; 293 К) [40]

концентрация мономера в ходе процесса уменьшается незначительно. В силу таких особенностей количественное исследование процесса на этой стадии обычными методами невозможно. В то же время скорость гомогенной химической реакции определяет молекулярную массу и концентрацию олиго- и полимерных молекул, их растворимость в водном растворе мономера, состав и свойства образующихся пересыщенных растворов, что оказывает решающее влияние на последующее фазообразование и рост частиц, и в итоге — на свойства и структуру силикагелей.

1.3.2. Фазообразование

В основе многих методов, описывающих синтез золь с узкой кривой распределения частиц по размерам, лежат представления о фазообразовании в пересыщенных растворах [69–71]. В ходе реакции поликонденсации в водном растворе кремниевой кислоты появляются полимеризованные кремниевые кислоты, что приводит к образованию зародышей новой фазы в результате флуктуации концентраций. Флуктуационные ассоциаты содержат как мономерные, так и олиго- и полимерные молекулы, которые могут быть связаны между собой межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса, водородными или химическими (силоксановыми) связями. Во время индукционного периода происходит формирование зародышей, а их концентрация не изменяется на последующих стадиях роста частиц, что является необходимым условием получения золь с узкой

кривой распределения по размерам. Реакция поликонденсации, продолжающаяся внутри ассоциатов, способствует увеличению числа силоксановых связей и уплотнению зародышей новой фазы. «Активность» кремниевой кислоты во время индукционного периода изменяется мало, так как процесс образования зародышей замедляется из-за распада тех ассоциатов, размеры которых не равновесны относительно текущих пересыщений. Нуклеационная модель фазообразования рассмотрена Ла Мером при описании роста частиц монодисперсных гидрозолей [69].

Продолжительность индукционного периода, в течение которого происходит образование зародышей новой фазы, зависит от ряда факторов. Индукционный период уменьшается по мере увеличения общей концентрации кремнезема (т. е. величины пересыщения), температуры (при пересыщениях более 4–5, когда не наблюдается «аномальная» температурная зависимость), с ростом pH, с введением в систему предварительно образовавшихся частиц [27, 72] и при перемешивании.

Индукционный период характеризует метастабильность системы. Это подтверждается тем фактом, что во время индукционного периода константа скорости образования кремнемолибденовых комплексов сохраняет постоянное значение ($0,2 \text{ мин}^{-1}$), поскольку вероятны как процессы образования зародышей, так и их распада. В послееиндукционный период константа скорости образования кремнемолибденового комплекса резко понижается параллельно с уменьшением концентрации мономера. Таким образом, формирование зародышей новой фазы следует рассматривать как результат различных процессов: реакции поликонденсации и флуктуационного образования зародышей новой фазы. Этот вывод подтверждается наблюдениями за скоростью фазообразования при изменении разных факторов. Например, при одинаковой исходной концентрации и практически постоянном пересыщении порядка 12 с ростом pH от 0,25 до 6,0 индукционный период резко сокращается, что указывает на роль реакции поликонденсации при образовании зародышей новой фазы. По этой же причине продолжительность индукционного периода уменьшается при проведении процесса в условиях перемешивания. Например, индукционный период на кинетической зависимости для водной кремниевой кислоты (pH 4,75; 293 К и $c_{\text{SiO}_2} = 1,45 \text{ г/л}$) в условиях перемешивания снижается от 3,25 до 2,75 ч.

Исходная концентрация кремниевой кислоты оказывает сложное влияние на фазообразование, так как она определяет скорость хими-

ческой реакции в гомогенных условиях, что, в свою очередь, влияет на концентрацию олиго- и полимерных молекул, участвующих в образовании зародышей во время индукционного периода, а также степень пересыщения раствора. Уменьшение общей концентрации кремнезема приводит к снижению степени пересыщения в системе и образованию меньшего числа зародышей, которые в дальнейшем растут при отложении мономера. В результате при одинаковых текущих концентрациях скорость процесса больше в системе с более высокой начальной концентрацией кремниевой кислоты, когда образуется больше зародышей (большая межфазная поверхность).

Конкурирующее влияние разных физических и химических факторов проявляется при проведении процесса при различных температурах. Как показано на рис. 1.1, при повышении температуры от 20 до 50 °С продолжительность индукционного периода убывает, а скорость реакции в послеиндукционный период растет. Дальнейшее увеличение температуры до 90 °С практически не влияет на процесс. При понижении концентрации кремниевой кислоты продолжительность индукционного периода с ростом температуры увеличивается, а скорость процесса в послеиндукционный период, соответственно, падает.

Рассматривая причины слабого влияния температуры на процесс, необходимо исходить из того факта, что уже на ранних стадиях поликонденсации полимеризующаяся система становится гетерогенной. Из кинетических кривых (см. рис 1.2) следует, что к моменту окончания индукционного периода примерно 10–20% SiO_2 присутствует в системе в виде зародышей новой фазы. Повышение температуры способствует увеличению концентраций и молекулярных масс продуктов химической реакции. Кроме того, повышение температуры ускоряет химическую реакцию внутри зародышей, способствуя их уплотнению и уменьшению растворимости кремнезема. С другой стороны, повышение температуры способствует росту скорости обратного процесса — деполимеризации, что увеличивает растворимость аморфного кремнезема. С ростом растворимости связано уменьшение степени пересыщения раствора и величины межфазной поверхности, формирующейся к концу индукционного периода. Конкурирующее влияние перечисленных выше факторов особенно заметно в области низких концентраций кремниевой кислоты. При пересыщениях примерно 4–5 проявляется «аномальная» температурная зависимость скорости поликонденсации, формирование межфазной поверхности становится лимитирующим фактором процесса [40].

Температурная «аномалия» поликонденсации отмечена в работах разных авторов. Бишоп и Беер отметили, что в разбавленных системах скорость поликонденсации минимальна при 35 °С [27]. По данным Шимада и Тарутани, скорость поликонденсации увеличивается в температурном интервале от 20 до 30 °С, однако при низких пересыщениях и 100 °С она практически равна нулю [34]. Изучая поликонденсацию кремниевой кислоты в геотермальных водах, Ротбаум и Роуд отметили уменьшение скорости поликонденсации с ростом температуры в интервале от 90 до 180 °С [73]. В работах Макридса, изучавшего поликонденсацию кремниевой кислоты в разбавленных растворах, близких по составу солей к геотермальным водам при pH 4,5–6,5, показано, что в области концентраций от 700 до 1200 г/т SiO₂ повышение температуры от 75 до 105 °С мало влияет на скорость поликонденсации [74]. Вайт и Бауманн обратили внимание на то, что продолжительность индукционного периода увеличивается с уменьшением пересыщения, а скорость поликонденсации после окончания индукционного периода повышается с ростом pH, температуры, степени пересыщения [24, 72].

В работах Вайта и Росбаума [72, 73] поликонденсация рассмотрена с учетом классических представлений о гомогенном процессе фазообразования в пересыщенных растворах. Макридс и др. на основе теории гомогенного фазообразования пришли к выводу, что продолжительность индукционного периода пропорциональна скорости гомогенного фазообразования в степени $1/4$, умноженной на скорость молекулярного отложения в степени $3/4$. Однако в рамках этой теории авторы не смогли объяснить малого влияния температуры на продолжительность индукционного периода в условиях постоянства пересыщений.

Росбаум и Роуд разделили стадии фазообразования и молекулярного отложения, предположив возможность образования димеров как критических ядер [73]. Эти авторы, рассматривая фазообразование лишь с позиции химической кинетики, приняли во внимание, что при повышении температуры образуется меньшее количество более заподимеризованных молекул, на которых в дальнейшем идет отложение мономера.

Грер и Акстманн предположили существование стадии гомогенного фазообразования, а также возможность диффузионного контроля кинетики роста частиц [76]. По мнению Верса и др. [57], необходимо рассматривать две стадии: гомогенное фазообразование (в условиях, когда степень пересыщения более 2,0) и последующий

рост частиц по механизму молекулярного отложения. Этими авторами предложены эмпирические выражения для расчета скорости молекулярного отложения кремнезема на поверхности частиц как функции концентрации мономера, температуры, pH, концентрации солей.

Общим для цитированных выше работ является вывод о том, что существенное ускорение поликонденсации в конце индукционного периода обусловлено резким увеличением межфазной поверхности, на которой продолжается поликонденсация. Согласно этой точке зрения молекулярное отложение на сформированных поверхностях аналогично протеканию процесса на частицах золя, предварительно введенных в раствор. Оба процесса — гомогенное фазообразование и молекулярное отложение — зависят от концентрации растворенного кремнезема, температуры, степени ионизации силанольных групп.

Таким образом, признавая существование двух стадий поликонденсации, многие авторы при разработке кинетических моделей сильно упрощают процесс, рассматривая его либо в рамках классических теорий фазообразования в пересыщенных растворах (Макридс и Верс), либо с позиций химической кинетики (Ротбаум и Роуд). Айлер предполагает более сложный характер процесса: возможность первоначального образования димеров и гомогенный характер фазообразования во время индукционного периода [59]. Введение в раствор частиц кремнезема приводит к ускорению всех стадий процесса, и это является доказательством того, что суммарная скорость реакции лимитируется образованием зародышей.

Размеры зародышей, образующихся в конце индукционного периода, можно оценить, определяя константы скорости образования кремнемолибденовых комплексов по тангенсам углов наклона конечных участков кинетических кривых. Величины констант $5 \cdot 10^{-3} \div 7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответствуют полимерам с молекулярной массой 2000–6000 и размерам зародышей 1–2 нм (с учетом плотности кремнезема $2,2 \text{ г/см}^3$). По данным Айлера, в 0,1 М растворе SiO_2 при pH 1,75, содержащем 0,4 М NaCl, в конце индукционного периода 50% кремнезема присутствует в виде мономера, 40% — в виде олигомеров и 10% составляют плотные полимерные ядра, экстрагируемые тетрагидрофураном. Молекулярная масса последних, по данным Айлера, составляет 500–1000, что соответствует 10–20 атомам кремния и размеру частиц в свежеприготовленных системах примерно 1 нм, а после 20 дней старения — около 4 нм.

При увеличении концентрации кремнезема продолжительность индукционного периода на кинетических кривых сокращается, что является следствием больших скоростей реакции и высоких пересыщений (достигающих нескольких сотен единиц).

В концентрированных системах скорость зародышеобразования перестает лимитировать скорость гетерогенной реакции, а кинетика поликонденсации уже на ранней стадии искажается процессом пере-конденсации через гомогенную фазу. Кинетические зависимости для таких систем характеризуются уменьшением содержания наиболее «активных» (в реакции с гептамолибдатом аммония) олигомеров при относительно небольшой и слабо изменяющейся концентрации мономера и постоянном росте содержания высоко заполимеризованных форм (рис. 1.5).

По классической теории Гиббса–Фольмера изменение энергии Гиббса образования зародыша критического радиуса ($\Delta G_{\text{кр}}$) при гомогенной конденсации равно $1/3$ поверхностной энергии зародыша [70, 71]:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{кр}}^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma s_{\text{кр}}, \quad (1.23)$$

где $r_{\text{кр}}$ — критический радиус зародыша, м; $s_{\text{кр}}$ — поверхность зародыша, м²; σ — поверхностное натяжение на границе зародыш/среда, Дж/м².

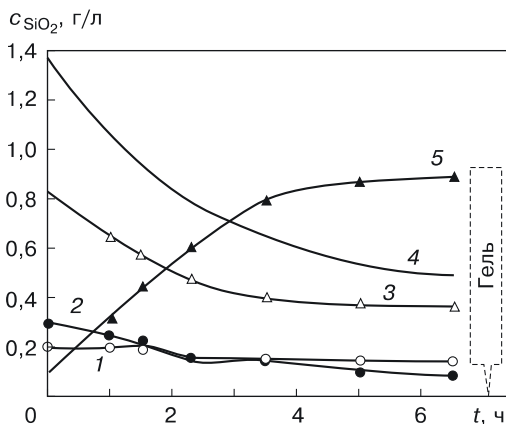


Рис. 1.5. Кинетические кривые старения кремниевой кислоты: 1 — мономерная фракция; 2 — низкомолекулярная фракция; 3 — высшие олигомеры; 4 — суммарная концентрация «активных» фракций; 5 — высокомолекулярные кислоты ($c_{\text{SiO}_2} = 33,8$ г/л; $\text{pH}_{\text{исх}} 4,0$; 293 К) [42]

Если сопоставить это уравнение с уравнением Кельвина применительно к случаю образования новой фазы в пересыщенных растворах, то

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma^3 V_{\text{м}}^2}{3(RT)^2 \ln^2(c_{\text{кр}}/c_{\text{е}})}, \quad (1.24)$$

где $c_{\text{кр}}$ — критическая концентрация пересыщенного раствора, М; $c_{\text{е}}$ — равновесная концентрация, М; $V_{\text{м}}$ — объем одной молекулы кремниевой кислоты в новой фазе, м^3 ; σ — поверхностное натяжение на границе зародыш/вода, Дж/м^2 .

Использование уравнений (1.23) и (1.24) для количественного описания процессов фазообразования в полимеризующихся системах является формальным, так как составы полимерных молекул и в маточном растворе, и в составе флуктуационных зародышей новой фазы обычно неизвестны. Тем не менее из анализа уравнений следует, что при уменьшении пересыщений энергетический барьер отталкивания растет и, соответственно, увеличивается продолжительность индукционного периода. В этих условиях в пересыщенном растворе образуются более крупные зародыши, обладающие меньшей удельной поверхностью. Таким образом, при одинаковой начальной концентрации кремниевой кислоты скорость гетерофазной поликонденсации будет зависеть не только от начальной концентрации кремниевой кислоты, но и от величины текущих пересыщений.

1.3.3. Рост частиц (молекулярное отложение)

Окончание индукционного периода соответствует образованию критической межфазной поверхности и последующей локализации химического процесса в поверхностном слое. Согласно существующим представлениям, гетерогенные реакции протекают в реакционной зоне, существование которой обусловлено как большой реакционной способностью атомов и молекул на поверхности, так и процессами диффузии [45].

Скорость гетерофазной поликонденсации обычно определяют графически по максимальным наклонам кинетических кривых в диапазоне концентраций мономера, на 15–25% отличающихся от концентрации в конце индукционного периода. В случае отсутствия индукционного периода величина максимальной скорости совпадает с начальной скоростью процесса.

1.4. Анализ влияния различных факторов на скорость гетерофазной поликонденсации (роста частиц) кремниевой кислоты

1.4.1. Механизм влияния pH на скорость поликонденсации

Скорость поликонденсации кремниевой кислоты в послеиндукционный период является сложной функцией от pH системы (рис. 1.6). При pH ниже 1,8 и pH выше 3,4 она почти линейно зависит от кислотности. В сильнокислой области скорость процесса пропорциональна $[H^+]^{1,2}$, а в слабокислой — $[OH^-]^{0,9}$, при этом минимальная скорость наблюдается в области pH 2–3. Подобные зависимости получены в работах Айлера и Бауманна [14, 25]. Возрастание скорости процесса при pH, превышающем pH изоэлектрической точки ($pH_{изт}$ порядка 2,2), подтверждает схему поликонденсации, предложенную Ашли, Иннсом [31] и основанную на учете взаимодействия ионизированных и неионизированных форм кремниевой кислоты (например, $(HO)_3SiO^-$ и $Si(OH)_4$, соответственно). В сильнокислой области (pH ниже 1,8) в качестве ионизированной формы выступают катионы $(HO)_3SiOH_2^+$. Минимальная скорость в интервале pH 2–3 соответствует переходной области, где содержание обеих ионизированных разновидностей кремнезема незначительно.

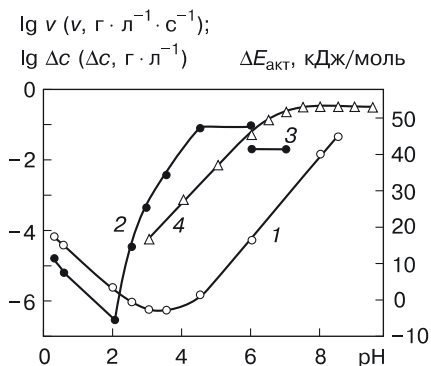
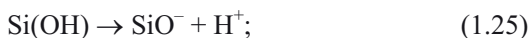


Рис. 1.6. Влияние pH на различные параметры процесса поликонденсации ($\zeta_{SiO_2} = 1,45$ г/л; 293 К): скорость v (1); энергию активации ΔE (2 — без перемешивания, 3 — в условиях перемешивания и в буферной среде); разницу «активной» (термодинамической) концентрации мономера Δc в объеме раствора и в поверхностном слое частиц (4) [36]

В процессе поликонденсации каждая группа SiOH (или SiO⁻) в диффузионном потоке реагирует с группой SiO⁻ (или SiOH) на поверхности зародыша. Скорость этих реакций определяется минимальной концентрацией соответствующих реакционно-способных разновидностей, а общая скорость процесса пропорциональна сумме их концентраций, равной величине Δc . Характер зависимости Δc от pH можно рассчитать, если предположить ионно-неионный механизм реакции. Образование ионизированной кремниевой кислоты соответствует уравнениям



$$[\text{SiO}^-] = \frac{k_1 [\text{SiOH}]}{[\text{H}^+]}. \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) можно переписать в виде

$$[\text{SiO}^-] = \frac{k_1 [\text{SiOH}]}{[\text{H}^+]} = \frac{k_1 ([\text{SiOH}]_{\text{общ}} - [\text{SiO}^-])}{[\text{H}^+]}, \quad (1.27)$$

откуда следует:

$$[\text{SiO}^-] = \frac{\frac{k_1}{[\text{H}^+]} [\text{SiOH}]_{\text{общ}}}{\left(1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]}\right)}, \quad (1.28)$$

где k_1 — константа диссоциации кремниевой кислоты, $[\text{SiOH}]_{\text{общ}}$ — общая концентрация кремниевой кислоты.

Для мономера $k_1 = 10^{-9,8}$, а для поликремниевой кислоты $k_1 = 10^{-6,7}$. Как показывают расчеты, концентрация недиссоциированных силанольных групп на поверхности зародышей при pH выше 9,0 существенно сокращается, что приводит к уменьшению скорости поликонденсации. Характер экспериментально полученных (см. рис. 1.6, кривая 1) и расчетных зависимостей (см. рис. 1.6, кривая 3) скорости гетерофазной поликонденсации от pH одинаков. При увеличении pH термодинамическая активность мономера, участвующего в диффузионном потоке к поверхности зародышей, возрастает, что объясняет рост скорости гетерофазной поликонденсации (рис. 1.7, кривая 1). Уменьшение скорости поликонденсации при pH выше 9,0 обусловлено снижением концентрации недиссоцииро-

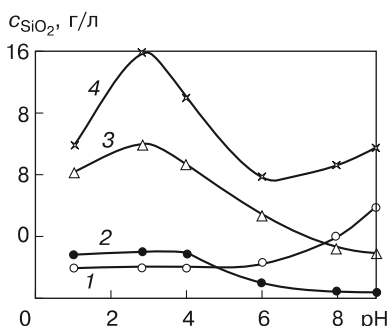


Рис. 1.7. Концентрация «активных» фракций кремниевой кислоты после установления pH: 1 — мономеры; 2 — низкомолекулярные кислоты; 3 — высшие олигомеры; 4 — суммарная концентрация «активных» (к ГМА) форм ($c_{\text{SiO}_2} = 33,8$ г/л) [38]

ванных силанольных групп на поверхности зародышей и ростом скорости деполимеризации.

Для протекания реакции необходима диффузия мономера из объема раствора к внешней границе поверхностного слоя, а затем к реакционным центрам на поверхности частиц. Если разницу концентраций реакционно-способного мономера у внешней c_v и внутренней c_s границ поверхностного слоя обозначить как $\Delta c = c_v - c_s$, то уравнение для скорости поликонденсации можно записать следующим образом:

$$v = k_{\text{эф}} \Delta c s, \quad (1.29)$$

где $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости поликонденсации; s — межфазная поверхность.

Для суммарного процесса, протекающего в диффузионно-кинетической области, выполняется закон сложения кинетических сопротивлений каждой из составляющих стадий:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{\omega} + \frac{1}{D/\delta}, \quad (1.30)$$

$$k_{\text{эф}} = \frac{\omega D}{D + \omega \delta}, \quad (1.31)$$

где ω — константа скорости поликонденсации в кинетическом режиме; D — коэффициент диффузии мономера через поверхностный слой толщиной δ .

Более высокие порядки реакции, определяемые по экспериментальным зависимостям, по сравнению с первым порядком по мономеру в уравнении (1.29), по-видимому, объясняются участием в диффузионном потоке наряду с мономером также низших олигомеров (димеров, тримеров и т. д.), не дифференцируемых при колориметрическом анализе.

При увеличении pH диссоциация поверхностных силанольных групп сопровождается, с одной стороны, разрушением гидратных слоев, а с другой — ростом электрического потенциала поверхности, изменением гидродинамических свойств поверхностного слоя, его вязкости. Непрерывное изменение свойств поверхностных слоев с ростом pH создает трудности для диффузии одновременно заряженного с поверхностью мономера (анионов кремниевых кислот) из объема раствора к активным центрам на поверхности частиц, что приводит к росту энергии активации процесса.

В изоэлектрической области межфазный слой на частицах кремнезема состоит из молекул воды, адсорбционно связанных с поверхностью. В этих условиях лимитировать процесс может не только диффузия, но и предварительное образование адсорбционных комплексов за счет водородных связей между недиссоциированными силанольными группами поверхности кремниевой кислоты.

Кинетика поликонденсации в послеиндукционный период в значительной степени контролируется начальными условиями, определяющими среднюю скорость гомогенного процесса и полидисперсный состав олигомерных молекул, т. е. степень отклонения раствора от метастабильности. Это проявляется в том, что при одинаковых значениях pH и текущих пересыщениях скорость процесса тем выше, чем выше исходная концентрация мономера.

Исходя из того факта, что перемешивание не ускоряет процесс в буферных системах, можно сделать вывод, что оно способствует отводу ионов гидроксила из зоны реакции и повышению pH в объеме раствора.

1.4.2. Температура и скорость поликонденсации

Повышение температуры приводит к ускорению всех процессов при поликонденсации: сокращается стадия поликонденсации в гомогенных условиях, уменьшается продолжительность индукционного периода, растет скорость процесса в послеиндукционный период (см. рис. 1.1). В послеиндукционный период скорость убывания мономера зависит не только от скорости поликонденсации (относимой

к единице поверхности), но и от величины межфазной поверхности. При повышении температуры и небольших исходных концентрациях индукционный период на кинетических зависимостях увеличивается, т. е. образуется меньшая межфазная поверхность, на которой продолжается реакция поликонденсации (послеиндукционный спад). Как отмечалось, межфазная поверхность, образующаяся при пересыщениях меньше пяти, начинает играть определяющую роль в кинетике поликонденсации, при этом скорость поликонденсации может быть не только постоянной величиной, она может даже уменьшаться при увеличении температуры. Например, при пересыщениях больше пяти скорость процесса повышается с ростом температуры от 20 до 90 °С.

Эффективные величины энергий активации, рассчитанные по уравнению Аррениуса при условии постоянства порядка реакции по SiO_2 при разных температурах, имеют сложную зависимость от pH (см. рис. 1.6). Небольшие значения энергий активации соответствуют выводам о том, что скорость суммарного процесса поликонденсации лимитируется диффузией мономера через поверхностный слой.

Минимальное значение энергии активации (-5 ± 6 кДж/моль) приходится на изоэлектрическую область. При отклонении от изоэлектрической точки в сторону большей или меньшей кислотности наблюдается увеличение энергии активации, достигающей величины 42–46 кДж/моль в области pH 5–6, а при дальнейшем увеличении pH до 7,0 энергия активации меняется мало.

1.4.3. Перемешивание и скорость поликонденсации

Поликонденсация на стадии молекулярного отложения протекает в диффузионно-кинетической области. Как известно, реакции в поверхностном слое часто лимитируются диффузией, влияние которой может быть устранено перемешиванием [45, 77]. Эксперименты показали, что на стадии роста зародышей скорость поликонденсации непрерывно возрастает при увеличении интенсивности перемешивания. В этих условиях максимальная скорость процесса при увеличении интенсивности перемешивания непрерывно растет, т. е. переход в кинетическую область не достигается [35–44]. Влияние перемешивания уменьшается с ростом температуры и не проявляется при проведении процесса в буферных средах. Характерно, что влияние перемешивания вновь отмечается, если в водном растворе кремниевой кислоты содержится хлорид натрия в количестве, которое соответствует ионной силе буферных составов.

Перемешивание способствует увеличению скорости выделения ионов OH^- в процессе поликонденсации: при одинаковом исходном pH текущее значение pH системы в случае перемешивания, как правило, на 0,1–0,2 выше, чем без перемешивания. В условиях перемешивания достигается равномерное распределение ионов OH^- по всему объему раствора, увеличивается pH системы и, соответственно, растет скорость реакции. Энергия активации процесса в условиях перемешивания снижается до величины 37 кДж/моль (pH 4,75), совпадающей со значением в буферной системе [40].

Процесс роста зародышей на стадии молекулярного отложения связан с проникновением «активной» кремниевой кислоты (условно мономера) через поверхностный слой частиц к реакционным центрам. В ходе поликонденсации образуются ионы OH^- , растет заряд поверхности частиц, что тормозит диффузию ионизированных молекул кремниевой кислоты через одноименно заряженный гелеобразный поверхностный слой. Перемешивание способствует деформированию поверхностного слоя, усреднению pH системы и уменьшению эффективной энергии активации процесса (см. рис. 1.6). В свою очередь, увеличение pH способствует росту термодинамической активности мономера (повышается значение Δc), что также приводит к увеличению скорости процесса.

1.4.4. Концентрация кремниевой кислоты и скорость поликонденсации

Концентрированные растворы содержат, в основном, полимерные формы кремниевой кислоты, при этом суммарное содержание оцениваемых молибдатным анализом фракций (по значению оптической плотности через 60 мин цветной реакции), включающих кроме мономера и низкомолекулярных форм также высшие олигомеры, составляет 40–50% от исходной концентрации (см. рис. 1.7). По данным Фролова и др. [40], суммарная концентрация «активных» форм кремниевых кислот при pH 2,59 составляет всего 45% от общей концентрации SiO_2 (3,5 мас. %), а с ростом pH молекулярная масса полимеров резко увеличивается. В таких системах содержание мономера не превышает 2% от общего количества кремниевой кислоты. Таким образом, исходное состояние раствора кремниевой кислоты изменяется сразу после установления pH, что указывает на сильную зависимость скорости поликонденсации от pH. В ходе поликонденсации наблюдается уменьшение содержания наиболее «активных» олигомеров, т. е. рост концентрации высокомолекуляр-

ных фракций при относительно мало изменяющемся содержании мономера.

Приведенные в табл. 1.1 данные гель-хроматографического анализа дают представление о том, как изменяется полимергомологический состав свежеприготовленной кремниевой кислоты. При изменении рН системы в растворе преобладают полимеры, молекулярная масса которых резко увеличивается с ростом рН, что является проявлением сильной зависимости скорости поликонденсации от рН [78, 79]. В кислой среде основную массу раствора составляют олигомеры с молекулярной массой менее 1000 (67%), в то время как в щелочной среде присутствуют в основном олигомеры с молекулярной массой более 6000 (57%). Сопоставление данных колориметрического и гель-хроматографического анализов указывает на то, что колориметрический метод позволяет определять суммарную концентрацию наименее полимеризованных кремниевых кислот с молекулярной массой меньше 1000.

В концентрированных системах образование зародышей начинается на стадии получения кремниевой кислоты (например, при пропускании раствора силиката натрия через ионообменную колонку или при введении кислоты в этот раствор). Содержание «активных» фракций не зависит от скорости пропускания силикатного раствора через слой катионита, так как в концентрированных системах скорость зародышеобразования перестает лимитировать скорость гетерогенной реакции.

Таблица 1.1

**Полимергомологический состав исходного раствора
кремниевой кислоты ($c_{\text{SiO}_2} = 3,5 \text{ мас. \%}$)**

рН 2,4		рН 8,0	
Молекулярная масса, г/моль	Массовая доля, %	Молекулярная масса, г/моль	Массовая доля, %
96–250	26	96–250	5
250–860	41	250–970	6
860–2600	14	970–2500	12
2600–6400	4	2500–6300	20
6400–10000	3	6300–10000	31
10000	12	10000	26

Как следует из данных табл. 1.1, увеличение общей концентрации кремниевой кислоты до 3,5% приводит уже на начальной стадии

процесса к образованию полидисперсной системы с широким набором олигомеров, характеризующихся различной молекулярной массой, и, следовательно, равновесной растворимостью. В этих условиях процесс поликонденсации протекает как изотермическая переоконденсация: менее запolyмеризованные фракции кремниевых кислот депolyмеризуются, а более крупные растут.

Растворимость капель жидкости или кристаллов c_r зависит от их радиуса r в соответствии с уравнением Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда [70, 71]:

$$c_r = c_e \exp [2\sigma V_M / (rRT)] \quad (1.32)$$

или

$$c_r = c_e [1 + 2\sigma V_M / (rRT)], \quad (1.33)$$

где c_e — растворимость макроскопической фазы; V_M — молярный объем конденсированной фазы кремнезема; σ — межфазное натяжение на границе частица – водная среда.

С другой стороны, по закону Фика скорость массопереноса (dm/dt) в полидисперсной системе, содержащей частицы с радиусами r_1 и r_2 , определяется уравнением

$$dm/dt = -D\Delta c/x, \quad (1.34)$$

где D — коэффициент диффузии частиц; $\Delta c/x$ — разность концентраций мономера на расстоянии x ; m — масса частиц.

Учитывая уравнение (1.33), градиент концентрации Δc можно рассчитать по соотношению

$$\Delta c = c(r_1) - c(r_2) = \frac{2\sigma V_M c_e}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.35)$$

Если радиусы частиц сильно отличаются ($r_1 > r_2$), то разность концентраций, в основном, определяется размером маленьких частиц. Скорость массопереноса зависит также от коэффициента диффузии.

Кинетические кривые изменения концентрации низкомолекулярных фракций кремниевых кислот, полученных пропусканием водного раствора силиката натрия через слой H^+ -катионита, могут иметь максимум [27, 35], положение и величина которого сильно зависят от pH и температуры. Это наблюдается в условиях, когда скорость поликонденсации низкая (pH 2,0–3,0; 293 K), а концентрация кремниевой кислоты достаточно большая (c_{SiO_2} до 3,5 мас. %

и выше). Появление максимума обусловлено наличием локальных зон пересыщений у зерна катионита и формированием большого количества ассоциатов, неравновесных по отношению к объемной фазе. Постепенный распад неравновесных ассоциатов сопровождается ростом концентрации «активных» форм кремниевых кислот в растворах после обработки их катионитом. При увеличении скорости реакции с ростом pH и температуры в составе неравновесных ассоциатов появляются более полимеризованные кремниевые кислоты, поэтому максимум на кинетических зависимостях сглаживается и исчезает.

Скорость переоконденсации, как и гетерогенной поликонденсации, зависит от pH системы. Переход из кислой в щелочную область приводит к увеличению доли полимерных форм и росту полидисперсности системы при одновременном повышении общей растворимости кремнезема. Это способствует росту градиента концентрации, обеспечивающему массоперенос, и скорости переоконденсации. Рост частиц путем изотермической переоконденсации реализуется в условиях низкой концентрации мономера и достаточно высокой агрегативной устойчивости дисперсной системы. При изотермической переоконденсации происходит непрерывное перераспределение частиц по размерам, причем концентрация наиболее «активных» форм кремниевых кислот постепенно уменьшается, приближаясь к величине растворимости аморфного кремнезема.

Энергии активации поликонденсации в концентрированных растворах несколько выше соответствующих значений для процесса в разбавленных системах. Это может быть связано с тем, что лимитирующей стадией роста частиц в концентрированных растворах является деполимеризация.

Механизм растворения мельчайших частиц и роста более крупных определяется, в основном, диффузией растворенного вещества через поверхностный слой частиц. Учитывая, что переоконденсация описывается уравнением (1.34), в условиях асимптотического режима процесса предложено уравнение для расчета константы скорости переоконденсации k^* [80, 81]:

$$k^* = \frac{Dc_0\sigma MV_M}{RT(c_0 - c_e)}, \quad (1.36)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества; c_0 , c_e — равновесная растворимость и общая концентрация кремниевой кис-

лоты; σ — межфазное натяжение на границе частица — водная среда; M , V_M — молекулярная масса и молярный объем конденсированной фазы кремнезема.

При наличии в двухкомпонентных системах малых количеств вещества с низкой растворимостью возможно существенное замедление процесса перекоагуляции. В этом случае скорость процесса будет определяться растворимостью примеси в среде и ее содержанием в дисперсной фазе [82]. При полной нерастворимости в дисперсионной среде примесных модифицирующих добавок перераспределение основного компонента между частицами приводит к состоянию, при котором все частицы находятся в равновесии друг с другом.

В процессе старения золя уменьшение энергии Гиббса возможно в ходе коагуляции частиц, сталкивающихся в результате броуновского движения. При определенных условиях коагуляция может стать лимитирующей стадией роста частиц. Коагуляция приводит к увеличению вязкости системы, наблюдается рост мутности, возможно образование геля. Как показано на рис. 1.8, основные изменения концентрации «активных» форм кремниевой кислоты в ее водном растворе при pH 4,20 происходят в течение 1–1,5 ч после получения кремниевой кислоты, при этом величина оптической плотности λ_{540} системы в этот период не изменяется. Заметный рост оптической плотности начинается примерно через 3 ч после начала старения. К этому времени величина pH, концентрация «активных» форм кремниевой кислоты и концентрация силанольных групп в системе изменяются мало [83]. Параллельно с ростом оптической плотности наблюдается увеличение вязкости, предшествующее образованию геля.

Образование геля наступает после достижения определенного критического значения межфазной поверхности. Этот вывод был сделан при изучении кинетики формирования межфазной поверхности по скорости спин-спиновой релаксации T_{2B}^{-1} [84]. К аналогичным выводам приводят и данные молибдатного анализа: в растворе с концентрацией 33,8 г/л SiO_2 гель образуется при близких и достаточно низких концентрациях мономерной («активной») кремниевой кислоты (0,029–0,035 г/л). К моменту образования геля процессы, связанные с ростом частиц, не заканчиваются, а продолжают с более низкой скоростью.

Начиная с некоторого малого пересыщения в системе, поликонденсация протекает лишь путем изотермической перекоагуляции

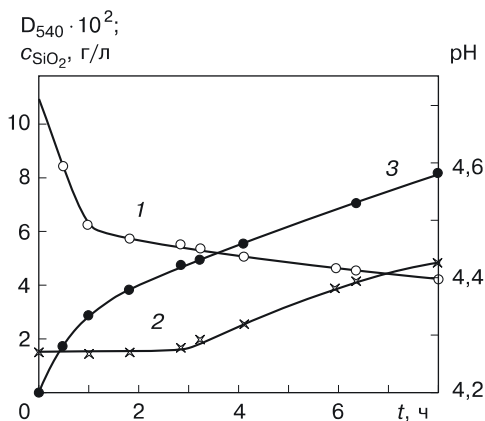


Рис. 1.8. Кинетические кривые изменения концентрации «активных» фракций кремниевой кислоты c_{SiO_2} (1), оптической плотности D_{540} (2) и pH (3) ($c_{\text{SiO}_2} = 33,8$ г/л; pH 4,2) [41]

частиц. Переконденсация, как и поликонденсация, относится к гетерогенному процессу, скорость которого зависит от pH системы, т. е. увеличивается в диапазоне от 3,0 до 10,0. По сравнению с гетерофазной поликонденсацией, переконденсация — более медленный процесс, лимитирующей стадией которого является деполимеризация мелких частиц, неравновесных по отношению к текущему пересыщению. Однако реальное соотношение скоростей этих процессов, зависящее от исходной концентрации кремнезема, величины pH, текущих пересыщений, температуры и других факторов, может изменяться на различных стадиях старения системы.

Высокая лиофильность золей кремнезема проявляется в том, что условия быстрой коагуляции не достигаются даже при высоких концентрациях электролитов. Если константа скорости переконденсации на несколько порядков превышает константу скорости медленной коагуляции, то коагуляция протекает значительно медленнее, чем переконденсация. Рост частиц по механизму изотермической переконденсации реализуется в щелочной среде при условии агрегативной устойчивости золя. Присутствие электролитов приводит к смещению агрегативной устойчивости золей в кинетическую область и сближению констант, что делает возможным одновременное протекание коагуляции и переконденсации с сопоставимыми скоростями.

Сведения о размерах частиц, образующихся *in situ* в водных растворах кремниевых кислот, противоречивы. Оценка размеров частиц в момент гелеобразования по величине оптической плотности показала наличие в системе рассеивающих центров диаметром порядка 10^{-7} м. На основе данных по светорассеянию и малоугловому рентгеновскому рассеянию в водной кремниевой кислоте можно заключить, что первичные частицы, имеющие размер порядка 2 нм, коагулируют с образованием вторичных агрегатов размером порядка 100 нм [85–87].

Айлер, обобщая результаты молибдатного анализа растворов кремниевых кислот, на основе эмпирического уравнения (1.20) показал, что размер частиц, образующихся в 0,1 М растворе кремниевой кислоты при pH 1,75, к моменту окончания индукционного периода составляет 1 нм, а через 20 дней старения системы ~4 нм [59].

Гринберг и Синклер детально исследовали рост частиц в растворах кремниевой кислоты, полученных смешением метасиликата натрия и ацетата аммония. Они измеряли мутность, диссимметрию светорассеяния и деполяризацию, и пришли к выводу, что частицы, образующиеся при поликонденсации, представляют собой большие изотропные сферы [11]. В системах с концентрацией кремниевой кислоты от 0,1 до 3 мас. % и содержащих 3% ацетата аммония диаметр частиц перед коагуляцией составляет 158–174 нм, а в растворах с концентрацией 0,01 и 0,05 г/г ацетата аммония — 158 нм. В то же время диаметр частиц, определенный при экстраполяции показателя диссимметрии к нулевому времени, соответствовал 20 нм. Авторы делают вывод о том, что диаметр частиц, образующихся на ранних стадиях поликонденсации, равен примерно 20 нм. Для объяснения механизма образования крупных частиц Гринберг и Синклер предположили, что рост частиц осуществляется одновременно как в ходе поликонденсации, так и при их агрегации.

Дебай и Науман [88] обратили внимание на чрезвычайно низкую плотность частиц, рассчитанную на основе данных вискозиметрии по уравнению Эйнштейна [85]. По данным диссимметрии светорассеяния радиус сферических частиц в таких системах составляет 66 нм, а по данным электронной микроскопии — 60 нм. Авторы этих исследований предполагают, что первичные частицы размером 1–2 нм агрегируют в процессе роста частиц за счет проявления сил физической природы, а не химической реакции, поэтому агрегаты из этих частиц пептизируют при добавлении щелочи. По данным исследований, проведенных Каргиным и Берестневой, золи кремние-

вой кислоты, полученные добавлением кислоты в раствор силиката натрия, содержат частицы сферической формы, размер которых колеблется от нескольких сотых до 0,1 мкм [86, 87]. Исследования Штобера показали, что в контролируемых условиях роста частиц при гидролизе алкоксидов можно получать монодисперсные сферические частицы кремнезема микрометрового размера [89].

Анализ данных разных исследователей приводит к выводу, что в растворах кремниевых кислот могут образовываться достаточно большие аморфные изотропные частицы с диаметром до 20 нм и больше. Первичные частицы включают, наряду с мономером, олигомерные и полимерные молекулы. В дальнейшем процессе объемная фаза частиц уплотняется, они растут. Поликонденсация внутри частиц — медленный процесс, ускорение которого достигается термической обработкой золя.

1.4.5. Закономерности влияния электролитов на кинетику поликонденсации

Анализ литературных данных показывает, что основные выводы по влиянию электролитов на поликонденсацию сделаны при изучении растворов кремниевых кислот, полученных методом нейтрализации и содержащих большое количество электролитов в качестве продуктов реакции. В опытах с такими системами скорость химической реакции многие авторы оценивают по времени гелеобразования, существенное ускорение которого отмечается лишь при введении значительного количества электролитов.

Сведения о влиянии электролитов непосредственно на поликонденсацию ограничены [90, 91]. Можно отметить следующие экспериментальные факты. Хлориды оказывают слабое влияние на процесс при pH 2,0–3,0, а заметное ускорение поликонденсации обнаружено лишь при концентрациях соли около 1,5 М [13, 74], причем специфического влияния солей (NaCl и KCl, а также CaCl₂ и MgCl₂) не отмечено. В работе Бауманна [25] показано, что скорость поликонденсации в 0,1% растворе кремниевой кислоты при pH 7,0 не зависит от вида катиона и определяется лишь природой и концентрацией анионов. Полученные результаты автор объясняет каталитическим влиянием анионов хлора и брома, предполагая образование активного иона $[\text{Si}(\text{OH})_4\text{Y}]^-$, где Y — соответствующий анион. В этих опытах ускоряющий эффект отмечен лишь при высоких концентрациях солей (отношение Si : Y < 1).

Соли двухвалентных катионов (хлориды кальция, магния и стронция) способствуют более заметному увеличению молекулярной массы кремниевых кислот (по сравнению с NaCl). Влияние солей на поликонденсацию при концентрации больше 1 М объясняется двумя причинами: уменьшением растворимости аморфного кремнезема и увеличением плотности ионизированных силанольных групп на поверхности частиц. Влияние солей алюминия на кинетику поликонденсации исследовано мало: в присутствии алюминия отмечено как ускорение, так и замедление процесса. При исследовании водных растворов кремниевых кислот, полученных ионным обменом, показано, что введение хлорида натрия приводит к сокращению индукционного периода и ускорению процесса в послеиндукционный период (рис. 1.9). Рост концентрации хлорида натрия сокращает индукционный период и увеличивает скорость в послеиндукционный период. В кислой области при увеличении концентрации хлорида натрия от 10^{-2} М до 1,5 М скорость поликонденсации возрастает в несколько раз (от 1,18 до 6,26 раза). Влияние электролитов на поликонденсацию кремниевых кислот более заметно проявляется в щелочной области, чем в кислой.

В работе [92] о степени поликонденсации поликремниевой кислоты судили по характеру поглощения в области 960 см^{-1} на ИК-спектрах образцов, приготовленных из золь (гелей) поликремниевых кислот. Поглощение в этой области частот связано с колебаниями связей Si—O в силанольных группах (Si—OH) в отличие от поглощения при $460, 800$ и 1100 см^{-1} , отвечающего колебаниям

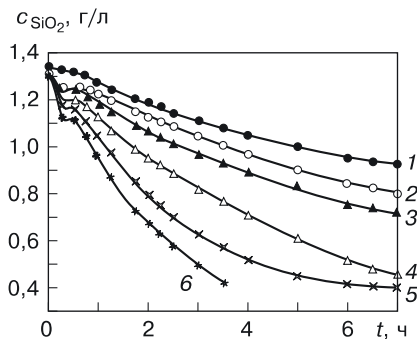


Рис. 1.9. Кинетические кривые изменения концентрации кремниевой кислоты при исходном pH 4,8 и концентрациях NaCl, М: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,2; 4 — 0,6; 5 — 1,0; 6 — 1,5 ($C_{SiO_2} = 1,45\text{ г/л}$; 303 К) [90]

связей в силоксановых группах (Si–O–Si) кремнезема. При этом показано, что введение электролитов (NaCl, KCl, CsCl, RbCl, Na₂SO₄) не влияет на скорость поликонденсации при pH 2,5, ускоряет процесс при pH 7,0 и замедляет его при pH \approx 10.

Влияние электролитов необходимо рассматривать с учетом существования различных стадий поликонденсации: фазообразование, рост зародышей новой фазы путем молекулярного отложения и изотермической переоконденсации частиц. Введение электролитов вызывает понижение равновесной растворимости кремнезема и, соответственно, увеличение пересыщения, что способствует образованию большей межфазной поверхности, на которой в дальнейшем продолжается процесс. Так как лимитирующая стадия гетерофазной поликонденсации обусловлена диффузией мономера через поверхностные слои к реакционным центрам на зародышах новой фазы, то структура поверхностного слоя должна влиять на скорость диффузии мономера. В кислой области заметное разрушение молекулярно-гидратных поверхностных слоев возможно лишь в результате высаливающего действия электролитов при их введении в значительном количестве.

В ряду щелочных катионов наибольшей способностью связывать воду обладает литий, соли которого заметнее всего увеличивают скорость поликонденсации. В щелочной области в результате диссоциации поверхностных силанольных групп на частицах формируется двойной электрический слой, что сопровождается повышением чувствительности поверхностного слоя к электролитам. Влияние катионов щелочных металлов на кинетику поликонденсации в щелочной среде в ряду хлоридов усиливается с ростом их основности и адсорбционной способности при переходе от лития к калию. Среди этих катионов особенно выделяется катион Ca²⁺, способный к образованию малорастворимого соединения CaSiO₃ и дегидратации поверхностного слоя.

Введение электролитов приводит не только к ускорению поликонденсации, но способствует также уменьшению агрегативной устойчивости коллоидной системы, ускорению процесса перехода золя в гель.

Особое влияние на поликонденсацию оказывают соединения фтора. Введение \sim 1 М раствора хлорида натрия приводит к увеличению скорости поликонденсации в 2,9 раза, а фторида натрия — примерно в 60 раз уже при концентрации 10⁻² М. Ускоряющее влияние фтора проявляется до соотношения F : Si (1 : 1), выше которого скорость поликонденсации замедляется из-за растворения кремнезема.

Сравнение каталитического влияния ионов гидроксила и фтора на скорость поликонденсации приводит к выводу о большей эффективности ионов ОН⁻. Например, при pH 8,0 концентрация ионов гидроксила составляет 10^{-6} г-ион/л, а скорость поликонденсации равна $6,2 \cdot 10^{-3}$ г/(л · с) (при концентрации кремнезема в растворе 1,45 г/л, 293 К). В кислой среде при концентрации NaF 10^{-2} М (максимальная эффективность фтора) скорость процесса не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ г/(л · с).

В присутствии ионов фтора существенно снижаются эффективные значения энергии активации поликонденсации, достигая постоянного значения ~13 кДж/моль. Введение фторида натрия в кислый раствор кремниевой кислоты приводит к заметному росту pH системы, что связано с замещением гидроксидов силанольных групп на анионы фтора в силу близкого соответствия кристаллохимических характеристик этих ионов и возможности их взаимного замещения в соответствующих структурах [93]. Механизм поликонденсации с участием фторкремниевых кислот рассмотрен Стрелко [23]. Айлер высказал предположение, что фтор является катализатором химической реакции, механизм которой может включать повышение координационного числа кремния от 4 до 6 [1]. Образование фторкремниевых кислот способствует дегидратации поверхности растущих частиц, при этом агрегативная устойчивость золя снижается, что приводит к росту скорости гелеобразования.

Глава 2

ГИДРОЛИЗ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСТВОРАХ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ

2.1. Общие представления

Алкоксиды металлов $M(OR)_n$ являются важными прекурсорами золь-гель технологий материалов на основе нанодисперсного кремнезема. Продукты гидролиза алкоксидов удаляются из системы при термической обработке, обеспечивая достаточно высокую химическую чистоту конечного материала. Изучению химических процессов гидролиза и поликонденсации алкоксидов кремния в присутствии катализатора посвящено большое количество работ [94–104]. Чаще всего в качестве алкоксида используют тетраэтилортосиликат (ТЭОС).

Так как вода и ТЭОС — несмешивающиеся жидкости, то для гомогенизации системы золь-гель процесс проводят в среде спирта (чаще всего этилового). Однако спирт является не просто растворителем, он выделяется в системе как продукт гидролиза и поликонденсации. Проведение процесса при ультразвуковой обработке дает возможность проводить реакцию без добавления спирта [97].

Методами ядерного магнитного резонанса (^{29}Si -ЯМР), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS), динамического рассеяния света показано наличие только одного продукта промежуточного гидролиза ТЭОС — $(OR)_3\text{SiOH}$ [98–102]. На основе данных исследований гидролиза ТЭОС методом газовой хроматографии сделан вывод о присутствии в системе двух разновидностей продуктов гидролиза и поликонденсации — низкомолекулярного мономера и полимерных частиц кремнезема [103].

Процесс поликонденсации происходит двумя путями. Взаимодействие двух силанольных групп (реакция оксоляции) сопровождается выделением воды:



Взаимодействие силанольной группы с алкоксидом кремния (реакция алкоксоляции) приводит к выделению молекулы спирта:



Далее протекает реакция поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$):



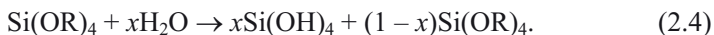
На скорость этих процессов влияют катализаторы — кислоты и основания. Наиболее важными факторами процесса являются величина pH, соотношение концентраций компонентов (ТЭОС, H_2O , NH_3), тип растворителя и температура. Гидролиз ТЭОС чаще проводят в среде этанола в присутствии аммиака — катализатора реакций гидролиза, конденсации и поликонденсации. Гидролиз и поликонденсация протекают при сравнительно низкой (обычно комнатной) температуре, что делает золь-гель технологию очень доступным процессом.

В результате реакций гидролиза и поликонденсации в гомогенном водном растворе появляются полимерные молекулы, которые содержат в своем составе остаточные алкоксильные группы. В условиях флуктуации концентраций продуктов гидролиза формируются зародыши новой фазы. Необходимым условием образования ядер конденсации является низкая растворимость продуктов реакции, соответственно, высокая степень пересыщения системы. Так как размер формирующихся частиц уменьшается, а скорость их появления растет с ростом пересыщения, то в условиях высоких пересыщений образование частиц происходит непосредственно при смешении реагентов. Степень пересыщения при этом резко уменьшается.

В кислой среде (при низких величинах pH) скорость гидролиза больше скорости конденсации. Это способствует появлению мало-плотных частиц нанометрового размера и формированию трехмерного геля с большой концентрацией силанольных групп. В щелочной среде скорость поликонденсации больше, чем скорость гидролиза, что обеспечивает получение золь (или суспензий), содержащих плотные коллоидные частицы с узкой кривой распределения по размерам. Кроме того, образование золя или геля определяется влиянием pH на агрегативную устойчивость коллоидного кремнезема. Повышение температуры при синтезе способствует образованию частиц несферической формы. Таким образом, в зависимости от условий реак-

ция поликонденсации может привести к формированию монодисперсных частиц или трехмерного геля.

Кинетика фазообразования и поликонденсации в растворах алкоксидов имеет свои особенности. Если катализатором гидролиза является основание (обычно раствор аммиака в воде), то, как отмечалось выше, только одна из четырех OR-групп в молекуле алкоксида кремния замещается на OH-группу, а часть молекул $\text{Si}(\text{OR})_4$ остается не гидролизованной. В результате реакций гидролиза и конденсации образуется смесь молекул $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{Si}(\text{OH})_4$:



При проведении гидролиза в кислой среде (катализаторы HCl или HNO_3) замещение одной группы $-\text{OR}$ на $-\text{OH}$ оказывает небольшое влияние на гидролиз остальных OR-групп, так что молекулы воды способны атаковать скорее другие молекулы $\text{Si}(\text{OR})_4$, чем молекулы $\text{Si}(\text{OR})_3\text{OH}$. В результате все молекулы $\text{Si}(\text{OR})_4$ в растворе равномерно гидролизуются пропорционально количеству добавленной воды:



К реакции поликонденсации с образованием $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ способны только SiOH -группы. Поэтому морфология и структура частиц, образующихся в пересыщенном растворе, и конечного полимера зависят от числа OH-групп, т. е. от величины x в молекуле $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OR})_{4-x}$. Если $x = 2$, то гидролиз приводит к получению линейных молекул, а при $x = 4$ образуются трехмерные молекулы. Эта схема показывает, что для синтеза полимеров, пригодных для формирования волокон (нитей), необходимо проводить гидролиз в кислой среде при сверхстехиометрическом количестве воды (в пределе — молярное отношение воды к алкоксиду $R = 2$).

Исследования начальных стадий фазообразования методами ^{29}Si -ЯМР, SAXS, динамического рассеяния света показали, что при гидролизе ТЭОС (как и в случае гидролиза силиката натрия) фазообразование наступает после индукционного периода. Флуктуационные ассоциаты имеют фрактальную структуру благодаря тому, что содержат как мономер $(\text{OR})_3\text{SiOH}$, так и олиго- и полимерные молекулы, которые могут быть связаны между собой межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса, водородными или химическими (ковалентными) связями. Во время индукционного периода происходит фор-

мирование зародышей, а их концентрация не изменяется на последующих стадиях роста частиц, что является необходимым условием получения золей с узкой кривой распределения по размерам. Реакция поликонденсации, продолжающаяся внутри ассоциатов, способствует увеличению числа силоксановых связей и уплотнению зародышей новой фазы [102]. Продолжительность индукционного периода определяется соотношением скоростей образования зародышей и распада тех ассоциатов, размеры которых не равновесны относительно текущих пересыщений. Окончание индукционного периода соответствует формированию критической межфазной поверхности. Реакция поликонденсации, продолжающаяся внутри ассоциатов, способствует увеличению числа силоксановых связей и уплотнению зародышей новой фазы.

Гидролиз и поликонденсация сильно зависят от природы растворителя и прекурсора. Подробный анализ факторов, влияющих на начальную скорость фазообразования и рост частиц в растворах алкоксидов кремния, выполнен на основании исследований методами фотонной корреляционной спектроскопии, ^{29}Si -ЯМР, SAXS [102–104]. Показано, что размер первичных частиц, образующихся при гидролизе ТЭОС в присутствии метанола или этанола, не зависит от ионной силы раствора.

Рассматриваются два основных механизма роста первичных частиц. Первый состоит в локализации химической реакции в поверхностном слое, приводящей к отложению мономера, а второй включает агрегацию первичных частиц. Согласно первой модели, после первоначального образования частиц в пересыщенных растворах происходит отложение мономера на поверхности растущих частиц. Подобные представления о механизме роста частиц развиты Ла Мером при описании синтеза монодисперсных золей серы [69] и нашли дальнейшее развитие и экспериментальное подтверждение при обобщении данных по кинетике фазообразования и роста частиц кремнезема в водных растворах кремниевых кислот в присутствии гидроксидов щелочных металлов в качестве катализаторов реакции [2, 3, 44]. В модели контролируемой агрегации считается, что фазообразование протекает в течение всего процесса гидролиза–поликонденсации. Формирующиеся первичные частицы (или ядра) агрегируют как друг с другом, так и с более крупными агрегатами, что приводит к образованию коллоидной системы с узкой кривой распределения частиц по размерам. Существуют доказательства механизма процесса гидролиза–поликонденсации

ТЭОС как в условиях непрерывного процесса нуклеации, так и неизменности числа частиц.

Для описания кинетики образования и роста частиц при гидролизе ТЭОС используют модели реакционно-лимитируемого и диффузионно-лимитируемого процессов [106–110]. В реакционно-лимитируемом процессе лимитирующей стадией является реакция взаимодействия мономера с поверхностью частиц. Для диффузионно-лимитируемого процесса лимитирующая стадия определяется процессами диффузии, которые зависят от баланса сил молекулярного притяжения и отталкивания, действующих между частицами.

Предложена комплексная модель роста частиц, учитывающая химические реакции и процессы диффузии при гидролизе и конденсации ТЭОС [111]. Согласно этой модели, скорость химической реакции пропорциональна площади поверхности контакта двух частиц. Расчет скорости диффузии выполнен на основе теории устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО с учетом сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, действующих между сталкивающимися частицами.

В соответствии с основными положениями теории ДЛФО скорость агрегации определяется балансом силы молекулярного притяжения и сил отталкивания электростатической и неэлектростатической природы. Скорость коагуляции зависит от размера частиц. С увеличением размера частиц растет высота потенциального барьера на потенциальных кривых, что приводит к росту агрегативной устойчивости дисперсной системы. Таким образом, скорость парного взаимодействия двух крупных частиц меньше, чем двух маленьких, но в случае пары крупной и маленькой частиц она возрастает [112]. В то же время наличие дальней потенциальной ямы на потенциальных кривых при достаточно высоком энергетическом барьере отталкивания обеспечивает возможность образования гелей. При определенных условиях агрегация может стать лимитирующей стадией роста частиц, сталкивающихся в результате броуновского движения [110].

В разбавленных системах вследствие низких скоростей образования новых ядер и коагуляции формируются монодисперсные частицы сферической формы. Подобный эффект отмечен в работе Богуша и Закоски [109] при четырехкратном разбавлении ТЭОС этанолом. Процесс проводится в две стадии. Сначала готовят два раствора: (1) раствор аммиака в этаноле и (2) раствор ТЭОС в этаноле. Далее раствор (1) быстро добавляют в раствор (2), смесь перемешивают в течение 2 ч. Введение предварительно синтезиро-

ванных частиц кремнезема (зародышей) позволяет получать частицы размером от $150 \text{ нм} \pm 5\%$ до $1,2 \text{ мкм} \pm 1\%$. Эти системы были использованы при получении опалов высокого качества с периодической упаковкой частиц, проявляющих свойства фотонных кристаллов.

Характер распределения частиц по размерам и наиболее вероятный радиус частиц сильно зависят от условий реакции, таких как отношение концентраций ТЭОС/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$, вида растворителя, температуры [112–120, 131].

Размер зародышей определяется природой алкоксида и спирта [100, 103, 116]. Например, размер частиц, полученных в среде этанола (радиус вращения $R_g = 7 \div 8 \text{ нм}$), примерно в 2 раза больше, чем в метаноле ($R_g = 3 \div 4 \text{ нм}$), что симбатно увеличению концентрации гидролизованного мономера [103] и, следовательно, росту пересыщений. В то же время по результатам синтеза в среде метанола размер первичных частиц не зависит от концентраций воды и аммиака.

Развиваемые разными авторами модели роста частиц по механизму отложения мономера или контролируемой агрегации основаны на рассмотрении первичных частиц (или ядер), размер которых, однако, трудно определить экспериментальными методами. Так, например, если радиус вращения первичных частиц составляет несколько ангстрем, то он сопоставим с размером молекулы ТЭОС (3 \AA). Определять размер частиц в диапазоне от 2 до 5000 нм позволяют фотонная корреляционная спектроскопия и малоугловое рентгеновское рассеяние света, но эти методы не выявляют внутреннюю структуру частиц. Просвечивающая электронная микроскопия имеет свои ограничения, так как подготовка образцов для анализа требует их высушивания, что может исказить размер и структуру первичных частиц или ядер [117]. Поэтому данные по размеру первичных частиц, приводимые разными авторами, очень противоречивы. При изучении гидролиза–конденсации в растворах ТЭОС *in situ* методом SAXS показана возможность определения размера как молекул (0,1–0,2 нм), так и коллоидных частиц (1–40 нм) [101].

Гидролиз и поликонденсация сильно зависят от природы растворителя и вида прекурсора [116]. Так, при гидролизе тетраметилорто-силиката (ТМОС) в среде метанола процесс поликонденсации протекает слабо. Установлено, что при одинаковых условиях в гидролизующейся системе ТМОС/метанол/вода содержание воды меньше, чем в системе ТЭОС/этанол/вода. Из этих данных следует, что при оди-

наковых условиях на стадии гидролиза ТМОС более эффективен, чем ТЭОС, но для стадии поликонденсации закономерность противоположная. Это объясняется низкой концентрацией воды в условиях высокой концентрации силанольных ($\equiv\text{SiOH}$) групп. Замена метоксильных групп, связанных с кремнием, на этоксильные группы приводит к активации силанольных групп и ускорению поликонденсации. Этот процесс сопровождается увеличением скорости роста силоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, уменьшением концентрации связей $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и выделением воды [116–119].

На химический состав частиц влияют начальные условия синтеза. Например, гидролиз ТЭОС при низкой концентрации аммиака приводит к образованию более мелких частиц, которые содержат негидролизованые эфирные группы, причем их число заметно больше, чем в более крупных частицах. В первом случае остаточные углеводородные фрагменты распределяются в объеме частиц, во втором они локализуются преимущественно в поверхностных межфазных слоях [132]. Таким образом, начальные условия гидролиза определяют не только диаметр частиц, но и гидрофильно-гидрофобные свойства межфазных слоев, а следовательно и агрегативную устойчивость формирующейся дисперсной системы. Характерно, что образующиеся частицы набухают в воде и этаноле, причем более мелкие частицы набухают больше в этаноле, а крупные — в воде. Необычной особенностью этих опытов является образование двухфазной системы, состоящей из жидкой фазы поликремниевой кислоты и маточного золя.

2.2. Синтез сферических частиц по методу Штобера

Основы процесса получения сферических частиц кремнезема определенного размера гидролизом алкоксидов кремния разработаны Штобером и другими авторами [89, 113–120]. Синтез Штобера дает возможность получать моодисперсные сферические наночастицы кремнезема размером 5–2000 нм при проведении реакции гидролиза ТЭОС в присутствии низкомолекулярных спиртов и катализатора — водного раствора аммиака (рис. 2.1). Частицы размером от 30 до 1000 нм синтезированы гидролизом и конденсацией ТЭОС в присутствии аммиака при концентрациях компонентов системы: $[\text{ТЭОС}] = 1,22 \div 1,24 \text{ М}$; $[\text{NH}_3] = 0,81 [\text{ТЭОС}]$; $[\text{H}_2\text{O}] = 6,25 [\text{ТЭОС}]$ в изопропанолe. Получаемые частицы кремнезема используют как прекурсоры золь-гель технологий разнообразных материалов. Про-

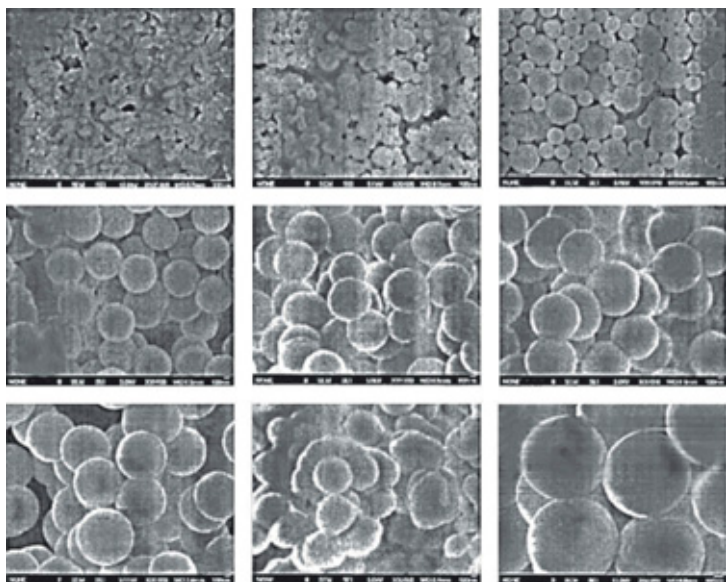


Рис. 2.1. Электронные микрофотографии частиц кремнезема, синтезированных по методу Штобера в разных условиях [96]

цесс Штобера — наиболее простой и эффективный способ приготовления монодисперсных сферических частиц кремнезема, так как он основан на применении доступных реагентов и проведении реакции в контролируемых условиях.

По стандартной методике Штобера, основанной на эмпирических данных, используют реагенты со следующими концентрациями: $[ТЭОС] = 0,1 \div 0,5$ М; $[H_2O] = 0,5 \div 17$ М и $[NH_3] = 0,1 \div 3,0$ М. Размер частиц кремнезема и характер их распределения определяются следующими основными факторами синтеза: концентрация ТЭОС, концентрация аммиака, концентрация воды, природа спирта, температура. Важным фактором синтеза наночастиц является соотношение концентраций воды и алкоксида $R = [H_2O] : [ТЭОС]$. По данным Штобера концентрация ТЭОС не влияет на конечный размер частиц. Однако в более поздних исследованиях показано, что размер частиц сначала увеличивается до определенных соотношений концентрации алкоксида, воды и аммиака, а затем уменьшается [121]. В работе Рао и др. [122] выделены основные параметры, влияющие на размер наночастиц кремнезема при проведении синтеза с применением

ультразвукового озвучивания системы. Размер частиц увеличивается в области концентраций: ТЭОС — от 0,012 до 0,12 М, этанола — 8 М, воды — 3 М и аммиака — 14 М. В зависимости от условий реакции можно получить моодисперсный золь или трехмерный гель [123, 132–134, 139]. При достаточно высоких концентрациях воды и аммиака создаются условия для формирования моодисперсных сферических частиц определенного размера (100 нм). При увеличении доли воды образуются более мелкие частицы, что, по-видимому, является результатом увеличения скорости гидролиза алкоксида.

Диаметр частиц и их распределение по размерам существенно зависят от длины углеводородного радикала спирта. При переходе от метанола к длинноцепочечным спиртам размер частиц растет. Например, роль этанола в формировании моодисперсной системы весьма существенна: размер частиц уменьшается с уменьшением его содержания в диапазоне от 8 до 4 М. Моодисперсный золь с размером частиц 20 нм был получен при следующих параметрах: 4 М раствор этанола, 0,045 М ТЭОС и 14 М аммиака [122].

Ван Хелден и соавторы для получения моодисперсных сферических частиц кремнезема (10–150 нм) использовали ТЭОС и этанол, но уменьшали концентрацию воды и аммиака по сравнению с методом Штобера [121]. Для гидролиза были взяты растворы в мольных соотношениях $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{HCl} = 1,0 : 1,53 : 2,0 : 0,01 \div 0,4$. В слабокислых растворах ($\text{HCl} : \text{ТМОС} = 0,01$) агрегация приводит к образованию нитеобразных вытянутых частиц и прозрачных гелей. При высоком содержании HCl система теряет прозрачность перед началом гелеобразования, что является признаком формирования больших гранульных частиц. Гель, образованный из очень кислых растворов состава $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{HCl} = 1,0 : 1,53 : 2,0 : 0,01 \div 0,4$, содержит крупные сферические частицы диаметром 5 мкм. Из этих растворов легко получают большие нерастрескивающиеся при сушке моолитные гели размером $20 \times 20 \times 1,0$ см. Этому способствует наличие больших пор в высыхающих гелях, сформированных из сферических частиц.

Из простых спиртов проведение синтеза в среде метанола приводит к получению сферических частиц аморфного кремнезема наименьшего размера (средний диаметр 0,22 мкм) и очень узкой кривой распределения. Синтез в среде других растворителей, например, 1-бутанола и ацетона, позволяет получать только агрегаты несферической формы.

Золь-гель методом получены частицы в форме кокона при введении метанольного раствора ТМОС в растворы воды, аммиака, метанола. Предполагается, что коконообразные частицы формируются при повышенной температуре в результате агрегации первичных частиц на начальных стадиях процесса. Частицы диаметром от 40 до 210 нм проявляют оптимальное полирующее действие [637].

Проведение процесса в кислой среде в присутствии зародышей, как и в исходном методе Штобера, позволяет увеличить размер частиц примерно на 5–6%, но при этом одновременно растет шероховатость их поверхности.

Для проведения процесса используется широкий круг исходных тетраалкилортосиликатов (метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил, *n*-пентил) и растворителей (метанол, этанол, 1-пропанол, 1-бутанол) [129–131]. Основные выводы по проведению процесса следующие:

- в зависимости от условий проведения процесса размер получаемых частиц может изменяться в диапазоне 0,05–2 мкм;
- наибольшая скорость образования частиц устанавливается в среде метанола, а наименьшая — в среде 1-бутанола. Чем больше длина радикала спирта, тем меньше вероятность получения монодисперсных частиц, для синтеза которых предпочтительны низшие спирты;
- в отсутствие аммиака образуются частицы неправильной формы, а при увеличении его концентрации получаются частицы относительно большого размера.

2.3. Модифицированные методы Штобера

Разработаны различные варианты модифицированного метода Штобера, позволяющие синтезировать частицы типа «плотное ядро — пористая оболочка». Показано, что размер ядер, толщину оболочки и нанопористость частиц можно регулировать добавками ПАВ и сопутствующих веществ в условиях термической обработки. Например, при подобных условиях получены сферические частицы адсорбентов марки МСМ-41 и МСМ-48, характеризующиеся упорядоченной структурой и монодисперсным характером распределения пор по размерам [124, 125].

Для синтеза частиц, содержащих микропористую оболочку определенной толщины, используют различные ПАВ, такие как октадецилтриметоксисилан (C_{18} -ТМС) и цетилтриметиламмоний бромид (C_{16} -ЦТАБ). Мезопористая упорядоченная структура оболочки полу-

чена при использовании смеси 1,3,5-триметилбензола и декана [126]. Описан золь-гель синтез монодисперсных частиц типа «ядро-оболочка» при проведении гидролиза ТЭОС в присутствии C_{18} -ТМС с последующим удалением органической группы [127]. Мезопористая оболочка, формирующаяся на ядрах кремнезема, в случае C_{18} -ТМС характеризуется неупорядоченной структурой, а в случае C_{16} -ЦТАБ имеет более упорядоченный характер. В последнем случае каналы пор ориентированы перпендикулярно поверхности.

Существует корреляция между количеством ТЭОС (в диапазоне концентрацией 0,1–0,5 М), размером частиц и массовой концентрацией кремнезема. Попытки увеличить массовую концентрацию твердой фазы путем простого увеличения исходной концентрации ТЭОС приводят к полидисперсному распределению частиц по размерам. Эффективно использование техники зародышевого роста частиц, позволяющей увеличить массовую концентрацию кремнезема до 17% [128].

Несмотря на то что процесс роста частиц — многостадийный и продолжительный, его можно оптимизировать. Так, проведение реакции в изопропанолe при оптимальных параметрах ($[TЭОС] = 0,22–1,24$ М; $[NH_3] = 0,81[TЭОС]$; $[H_2O] = 6,25[TЭОС]$) позволяет получать монодисперсную суспензию сферического кремнезема с частицами размером 30–1000 нм и концентрацией твердой фазы до 7,45% (при 1,24 М ТЭОС) [96].

Гидролиз ТЭОС в кислой среде (рН 1,35–2,25) при введении различных кислот позволяет получать микросферы кремнезема [133]. Например, частицы крупного размера образуются в присутствии уксусной кислоты. Введение уксусной кислоты увеличивает ионную силу раствора, что уменьшает вероятность образования мелких частиц при проведении процесса в присутствии зародышей и способствует агрегации частиц [123]. В этом случае плотность частиц близка к кремнезему [124, 125].

Изучению влияния ПАВ на процессы нуклеации и роста частиц посвящен ряд работ [135–138]. Эти исследования выполнены главным образом при достаточно больших концентрациях ПАВ (в области мицеллярных растворов и жидких кристаллов) [126, 127].

Наименьшее влияние на синтез зольей оказывают анионные ПАВ, так как частицы кремнезема заряжены отрицательно, а молекулы ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. Однако отмечается, что проведение синтеза при добавлении

небольших количеств додецилсульфата натрия и олеата натрия (менее $1 \cdot 10^{-3}$ М) оказывает заметное влияние на размер частиц. Используя модифицированную методику Штобера, ПАВ вводили в систему в процессе гидролиза при концентрациях реагентов: ТЭОС — 0,2 М, NH_3 — 0,12 М, H_2O — 9 М. Отмечается, что проведение синтеза без введения ПАВ приводит к образованию монодисперсных частиц со средним диаметром ~ 108 нм и полидисперсностью 5–10%. В присутствии олеата натрия размер частиц возрастает до 284 нм, а в случае додецилсульфата натрия — до 306 нм. В обоих случаях получены однородные частицы с коэффициентом полидисперсности $\sim 8\%$. При низких концентрациях ($\sim 10^{-3}$ М) анионных ПАВ (додецилсульфата натрия и олеата натрия) отмечено увеличение размера и монодисперсности синтезированных частиц, а также рост отрицательного заряда их поверхности. Увеличение отрицательного заряда частиц сопровождается ростом агрегативной устойчивости дисперсной системы. В аналогичных условиях проведение синтеза в присутствии катионного цетилтриметиламмоний бромида приводит к увеличению среднего размера частиц, но при этом полидисперсность системы резко растет. Показано, что коллоидные системы, полученные в присутствии небольших количеств анионных ПАВ, образуют на поверхности кварца фотонные кристаллы, при этом не требуется проводить дополнительную промывку и очистку от примесей (рис. 2.2) [648].

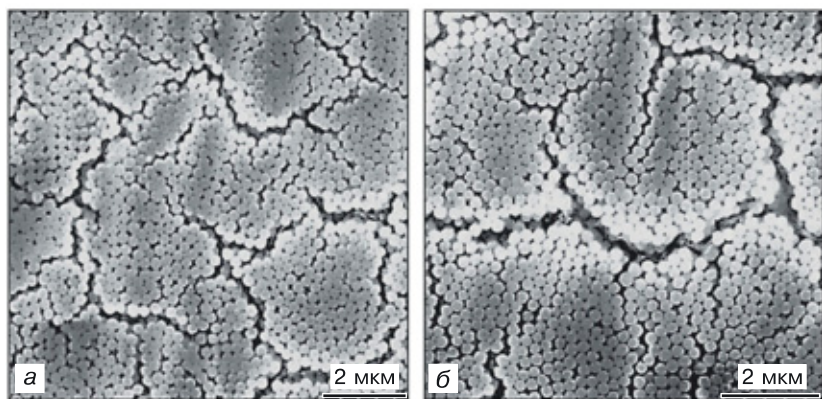


Рис. 2.2. Изображения наночастиц SiO_2 (сканирующая электронная микроскопия), синтезированных в присутствии 10^{-3} М растворов анионных ПАВ (а) олеата натрия и додецилсульфата натрия (б). Средний размер частиц — 284 нм и 306 нм [648]

Одним из важных факторов, влияющих на размер и форму частиц, является порядок смешивания компонентов системы. Чаще всего смешивают два равных по объему реагента при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Один реагент включает этанол и ТЭОС, а другой — этанол, воду, аммиак и ПАВ. Реакционная смесь обычно мутнеет в течение 5–15 мин по мере образования частиц SiO_2 . Процесс продолжается в течение 12 ч до полного завершения реакции.

По методу Штобера в присутствии анионных ПАВ получены мезопористые субмикронные сферические частицы кремнезема, представляющие большой интерес как носители для жидкостной хроматографии. Примечательно, что мезопористые частицы кремнезема имеют низкую плотность ($1,55 \text{ г/см}^3$), подобную плотности частиц латекса (например, плотность смолы меламин $1,51 \text{ г/см}^3$) [130]. Синтез мезопористых частиц осуществляют «зародышевым» методом. На первой стадии получают частицы зародышей диаметром 400 нм методом Штобера. Далее к суспензии зародышей добавляют при осторожном перемешивании предварительно приготовленную смесь ТЭОС, этанола и оксидецилтриметоксисилана, а одновременно и водно-этанольный раствор аммиака. В зависимости от размера зародышей и времени добавления реагентов получают частицы размером от 300 до 1000 нм.

В работе Окубо и др. [128] описан способ получения монодисперсных частиц кремнезема путем поликонденсации ТЭОС на поверхности зародышевых частиц, диаметр которых изменялся от 29 до 184 нм. Предварительно исходные золи многократно деионизировали двухступенчатым способом с использованием катионита и анионита, а затем ультрафильтрации. В данном процессе отсутствует индукционный период, что характерно для протекания гидролиза–поликонденсации без введения зародышей. Скорость поликонденсации увеличивается с ростом размера и концентрации сферических зародышей. Толщина слоя ТЭОС, отложенного на поверхности частиц, растет по мере увеличения размера зародышей. Сделано предположение, что образование поверхностного слоя и рост частиц происходят в результате предварительного формирования и коалесценции маленьких частиц на поверхности зародышей.

Использование смесей алкоксидов при проведении гидролиза позволяет изменить соотношение между скоростями гидролиза, конденсации, фазообразования и коагуляции, что влияет на размер частиц, а также дает возможность получать органомодифицированные

частицы кремнезема [129]. Для синтеза нанодисперсных частиц предложено использовать смеси алкоксидов (0,15М ТЭОС и амино(пропилтриэтокси)силана — АПТЭС) в растворе этилового спирта в присутствии аммиака (0,1 М), воды (8,8 М) и фторида натрия (0,4 мМ) [114].

Золь-гель метод позволяет внедрять в структурную сетку кремнезема молекулы другой природы и получать гибридные материалы, которые невозможно синтезировать другим методом. Например, использование силанов в качестве прекурсоров позволяет получать гибридные материалы с ковалентной $-\text{Si}-\text{C}-$ связью. Реакционная способность модифицированных алкоксидов растет при переходе от тетраэтоксисиликата (ТЭОС) к винилтриэтоксисиликату (ВТЭОС) и метилтриэтоксисиликату (МТЭОС), т. е. увеличивается в ряду: ТЭОС < ВТЭОС < МТЭОС [129].

Глава 3

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ЗОЛЯХ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

3.1. Общие сведения

В основе золь-гель технологии лежит важнейшая особенность коллоидного кремнезема — способность к образованию геля. Гелеобразование обеспечивает возможность широкого применения коллоидного кремнезема для получения монолитных материалов, сорбентов, в качестве связующего материала, носителя катализатора и т. д. Существуют различные пути получения гелей кремнезема:

- добавление раствора силиката щелочного металла (например, силиката натрия) к концентрированному раствору минеральной кислоты;
- удаление щелочного катиона из раствора силиката катионитом или электродиализом;
- гидролиз сложных эфиров кремниевых кислот;
- формирование геля из золь с предварительно «выращенными» плотными частицами.

Наиболее общепринятый и доступный способ получения гелей кремниевых кислот — нейтрализация щелочных силикатных растворов (жидких стекол) кислотами.

Образованию гелей предшествует индукционный период, в течение которого свойства системы заметно не изменяются. В конце индукционного периода вязкость системы резко возрастает, вслед за этим наступает потеря текучести. Время гелеобразования (продолжительность индукционного периода) относится к кинетическим характеристикам процесса. В течение индукционного периода в водных растворах кремниевых кислот в ходе реакции поликонденсации формируются зародыши новой фазы, происходит их рост и коагуляция. Эти процессы предшествуют образованию геля.

В ранних исследованиях (главным образом, в работах Херда) гелеобразование рассматривается как результат взаимодействия молекул поликремниевых кислот, между которыми образуются попе-

речные «сшивки» в ходе реакции поликонденсации [140–145]. По представлениям Планка и Эккера [146, 147] гель образуется из мицелл, состоящих из низкомолекулярных кремниевых кислот, путем возникновения внутримицеллярных и межмицеллярных водородных связей при участии силанольных групп. При дальнейшем старении водородные связи переходят в силоксановые, что приводит к синерезису кремнегелей. В настоящее время общепринято считать, что гелеобразование в водных растворах кремниевых кислот наступает в результате взаимодействия глобулярных первичных частиц, образующихся в системе в ходе поликонденсации [148–153]. Как показали электронно-микроскопические исследования, первичные шарообразные частицы образуются на ранних стадиях поликонденсации кремниевой кислоты и имеют размер 5–10 нм. Вполне возможно, что более крупные частицы (значительно больше 10 нм), наблюдаемые рядом авторов при высушивании золь на подложке, представляют собой агрегаты из более мелких частиц.

Из анализа кинетических закономерностей поликонденсации следует вывод, что образование рыхлых частиц мицеллярного типа в растворах кремниевых кислот (золь *in situ*) происходит на ранних стадиях старения системы. Турбидиметрическое изучение гелей методом спектра мутности привело исследователей к выводу, что гелеобразованию предшествует формирование первичных достаточно плотных частиц, которые затем образуют цепочечные агрегаты [154–155]. Последний процесс сопровождается ростом мутности системы. Исследования золь кремниевой кислоты с помощью электронного микроскопа, показали, что мицеллы имеют шаровидную форму, которая сохраняется не только в гидрогелях, но и в высушенных силикагелях.

3.2. Методы исследования кинетики гелеобразования

Переход золь в гель связан с образованием пространственных цепочек, которые пронизывают весь объем золь. Возникновение узлов пространственной сетки сопровождается значительным возрастанием вязкости, появлением высокоэластичности, упругости, предельного напряжения сдвига, способности к сохранению формы и утрате текучести под воздействием собственной массы и малых напряжений.

Большинство исследователей оценивают время гелеобразования (соответственно, скорость процесса) визуальными методами: по потере текучести, методом «падающих» палочки или шарика, по смещению мениска. Время гелеобразования, определяемое по методу «падающей» палочки, соответствует времени от момента смешения компонентов системы до момента, когда стеклянная палочка (например, диаметром 6 мм и длиной 30 мм), погруженная в гель, отклоняется от вертикального положения примерно на 20 градусов. Методом «падающей палочки» удастся определять время гелеобразования, соответствующее формированию гелевой структуры с прочностью примерно 2000 Па (при такой прочности гель способен удержать стеклянную палочку в вертикальном положении). Для характеристики скорости структурообразования используют метод «падающих» шариков. Стеклянные шарики одинаковой массы бросают с определенной высоты в гель, при этом за время гелеобразования принимают момент, когда очередной шарик погружается в гель наполовину. Оценка времени гелеобразования визуальными методами сопряжена с большой погрешностью. Например, при введении кислоты в раствор силиката натрия (2,0 мас. % SiO_2 ; pH 5–8) время гелеобразования составляет всего 2–3 мин. Визуальным методом время гелеобразования чаще всего оценивают на разных стадиях процесса, что делает результаты малосопоставимыми.

Первоначально образующиеся гели проявляют свойства тиксотропных структур, однако, по мере старения, число контактов между элементами структуры увеличивается, гели уплотняются. Уплотнение гелей сопровождается синерезисом. На определенных этапах старения пространственные структуры характеризуются определенной жесткостью и механической прочностью, упругостью, эластичностью, напряжением сдвига.

Одним из наиболее важных реологических параметров, характеризующих переход золя в гель, является вязкость, рост которой предшествует образованию геля [156–157]. В области pH от 2 до 7 вязкость зольей в процессе старения растет, реологические свойства таких систем могут быть описаны уравнением Бингама:

$$P = P_T + \eta^* dy/dt, \quad (3.1)$$

где P — напряжение сдвига, Па; γ — относительная деформация; P_T — предел текучести, Па; η^* — пластическая вязкость, Па · с, dy/dt — скорость деформации, с^{-1} .

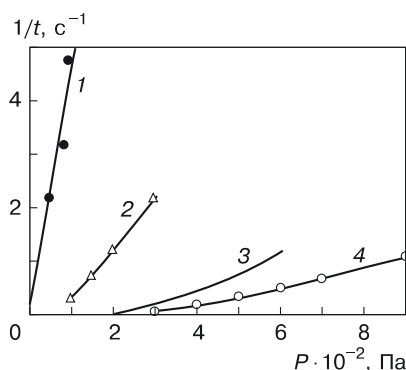


Рис. 3.1. Кривые течения водных растворов кремниевой кислоты (рН 3,43; 300 К). Время старения, ч: 1 — 0; 2 — 16; 3 — 17; 4 — 18 [157]

Константы уравнения P_T и η^* — характеристики гелеобразующей системы. Время перехода золя в гель t_g обычно определяют по резкому увеличению вязкости системы (рис. 3.1).

Для изучения упругих свойств тиксотропных суспензий и гелей часто используют различные модификации прибора Вейлера–Ребиндера, принцип действия которого основан на тангенциальном смещении пластинки внутри структурированной системы [158–159]. Метод позволяет получать зависимости деформации от напряжения, а также определять абсолютные значения предельного напряжения сдвига.

Гели, образующиеся в водных растворах кремниевых кислот, представляют собой твердообразные пространственные структуры, деформация которых описывается законом Гука:

$$P = E \gamma_{\text{отн}}, \quad (3.4)$$

где $\gamma_{\text{отн}}$ — относительная деформация; E — модуль Юнга, характеризующий прочность структуры, Па.

Напряжение сдвига рассчитывают по формуле

$$P = F/s, \quad (3.5)$$

где F — сила, приложенная к пластинке, Н; s — площадь рифленной части пластинки, м^2 .

Метод заключается в измерении величины деформации $\gamma_{\text{отн}}$, развиваемой в системе при приложении сдвигового напряже-

ния P , необходимого для смещения рифленой пластинки, погруженной в структурированную дисперсную систему.

В работе Шабановой и др. [159] были использованы кюветы из органического стекла и рифленые пластинки из того же материала высотой 16 и шириной 15 мм. Рифление на пластинке необходимо для лучшего сцепления с гелем и предотвращения проскальзывания при приложении нагрузки. Определив величину деформации пружины, соединенной с пластинкой, по уравнению Гука рассчитывают модуль Юнга E , характеризующий упругие свойства материала:

$$E = P / (2s\gamma_{\text{отн}}). \quad (3.6)$$

Относительную деформацию находят по формуле $\gamma_{\text{отн}} = \Delta x / l_0$, где l_0 — ширина пластинки, м, Δx — смещение пластинки, м.

В этих опытах предварительно должна быть установлена инвариантность величины упругой деформации от размера кювет и напряжения.

Прочность гидрогелей часто характеризуют величиной предельного напряжения сдвига P_T , которую рассчитывают по формуле

$$P_T = F_T / (2s), \quad (3.7)$$

где F_T — наибольшая сила, при которой происходит сдвиг пластинки, Н.

Существуют различные варианты метода тангенциального смещения пластинки. По одному из них кювета с исследуемой системой и погруженной в нее рифленой пластинкой опускается на подвижном столике с определенной скоростью (например, 1 мм/мин). Пластинку соединяют через индикатор с микрошкалой на пружине, которую предварительно калибруют. При опускании столика с кюветой пружина растягивается, при этом к пластинке с известной боковой поверхностью s прикладывается напряжение сдвига P_T , которое рассчитывают по формуле

$$P_T = \frac{k \gamma_T}{2s}, \quad (3.8)$$

где P_T — предельное напряжение сдвига, которое соответствует той силе ($F_T = k \gamma_T$), при которой происходит сдвиг пластинки, Па; γ_T — деформация пружины, м; k — константа пружины.

В работе Конторович и др. [160] описана конструкция прибора, позволяющего определять кинетику усадки гидрогелей, роста мгно-

венного модуля упругости и напряжений, развивающихся при синерезисе гелей.

Широкое распространение получили методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов или света. Эти методы позволяют исследовать *in situ* процессы образования и старения гелей кремниевой кислоты, приготовленных добавлением жидкого стекла к кислоте, а также проследить за формированием кристаллической фазы в этих системах на молекулярном уровне [161–164].

Электронно-микроскопические исследования показали, что гидрогели кремнезема — пористые полидисперсные структуры с широкой кривой распределения по размерам пор (от нанометров до микрометров).

3.3. Кинетика гелеобразования

Изучение кинетики формирования и развития пространственных структур в золях позволяет получить информацию о механизме гелеобразования. Наиболее приемлемым для изучения кинетики структурообразования в золях кремниевой кислоты является метод тангенциального смещения пластинки, так как он позволяет оценивать прочностные свойства гелей по одной из механических характеристик — модулю сдвига.

Кинетические зависимости модуля Юнга в начальный период старения имеют линейный характер [159]. Экстраполяция прямых до пересечения с осью абсцисс дает возможность определять время, соответствующее началу возникновения структуры, а тан-

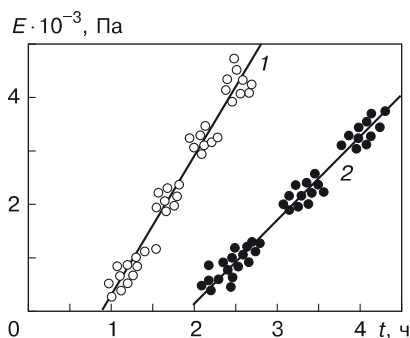


Рис. 3.2. Кинетика роста модуля Юнга при старении гелей кремниевой кислоты. Начальные значения pH: 1 — 4,5; 2 — 4,0 ($c_{\text{SiO}_2} = 0,65 \text{ M}$; 315 K) [159]

генс угла наклона прямых пропорционален скорости упрочнения геля (рис. 3.2).

Наращение во времени модуля Юнга E позволяет находить как скорость образования гелей t_0^{-1} , так и скорости упрочнения гелей v_t в начальный период старения системы при различных pH, температуре, концентрациях кремниевой кислоты и электролитов.

3.3.1. Скорость гелеобразования: влияние природы кислоты, pH и концентрации SiO_2

Многие исследователи качественно показали влияние различных параметров на кинетические закономерности гелеобразования. При получении гелей кремниевой кислоты методом нейтрализации силиката натрия кислотами установлено, что наиболее сложно скорость гелеобразования зависит от pH среды. Многочисленные экспериментальные данные о влиянии pH на кинетику гелеобразования обобщены Айлером [1] и известны в литературе в виде «кривых устойчивости» (рис. 3.3). При отсутствии в системе электролитов и модифицирующих добавок гелеобразование протекает с минимальной скоростью в области pH 2,0–3,0, соответствующей изоэлектрическому состоянию кремнезема. Максимальная скорость процесса приходится на pH от 5,0 до 7,0.

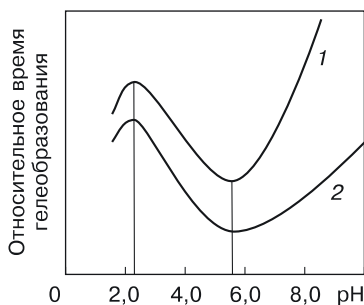


Рис. 3.3. Влияние pH на относительное время гелеобразования в золях кремнезема: 1 — при отсутствии электролитов; 2 — в присутствии электролитов [1]

Значения pH, при которых золи проявляют минимальную устойчивость (наибольшую скорость образования геля), зависят от многих факторов: природы кислоты, наличия электролитов, концентрации кремнезема, температуры и т. д. Значения pH, соответствующие наи-

большей скорости гелеобразования, в работах разных авторов не всегда совпадают: рН 5,5 [1]; 7,0–7,5 [143]; 8,0 [146]; 5,0–5,8 [165], что объясняется различными условиями проведения эксперимента.

Закономерности гелеобразования определяются не только природой кислоты, но и областью рН, при которой происходит образование геля. В сильнокислой среде (рН порядка 2,0) ускоряющее действие кислот соответствует ряду



В слабокислой среде (рН 3,0–5,0) ускорение гелеобразования соответствует силе кислот (константам диссоциации):



Влияние кислот специфично при каждом конкретном значении рН [166–167]. В нейтральной и слабощелочной средах ускорение гелеобразования при добавлении кислот соответствует ряду



В этой области рН заметно влияние природы аниона кислоты, причем введение борной кислоты затормаживает гелеобразование [168–171]. В щелочной среде (рН > 8,8) начинает прослеживаться специфическая роль борной кислоты, введение которой, в отличие от других кислот, вызывает замедление гелеобразования в водном растворе силиката натрия. Борная кислота оказывает влияние не только на кинетику процессов, протекающих в водных растворах силиката натрия при их подкислении, но и на фильтруемость образующихся гелеобразных осадков [172] и другие свойства материалов. Так, пропитывание гранул гидрогеля кремнезема растворами борной кислоты, молибдата аммония или их смесью и последующее прокалывание приводят к получению механически прочного носителя катализатора с модифицированной структурой [173]. По данным Херда, золи, полученные при введении в силикатный раствор уксусной кислоты, более устойчивы к гелеобразованию по сравнению с системами с сильными минеральными кислотами [142–144], а выводы Высоцкого и др. [166, 167] противоположны. Противоречивы данные и о влиянии фосфорной кислоты. Отмечается как увеличение скорости гелеобразования при введении H_3PO_4 в диапазоне рН от 0 до 5,0, так и ее уменьшение по сравнению с влиянием серной или соляной кислот. В то же время модифицирующее влияние фосфорной кислоты и фосфатов калия проявляется после термообработки гелей при температуре выше 200 °С, что позволяет регулировать удельную поверхность и структуру пор силикагелей [174].

Кинетические исследования гелей методом тангенциального смещения пластинки дают возможность определить скорость процесса на различных его стадиях. Исследования деформационных свойств гелей кремниевой кислоты, полученных при нейтрализации раствора силиката натрия катионитом [159], показали, что начальные скорости образования и упрочнения гелей достигают максимального значения при pH 5,5–6,0 и далее уменьшаются (рис. 3.4). Примечательно, что скорость упрочнения гелей более сильно зависит от кислотности среды ($v_r \sim [\text{OH}^-]^{0,7}$) по сравнению со скоростью образования геля ($t_0^{-1} \sim [\text{OH}^-]^{0,3}$) в области pH от 3,0 до 5,5.

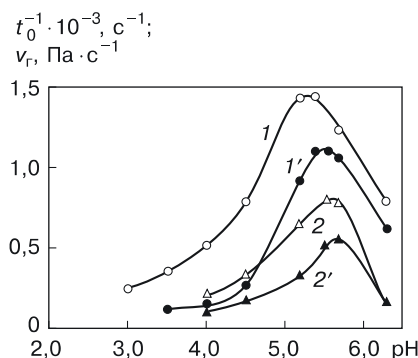


Рис. 3.4. Влияние pH на скорость образования t_0^{-1} (1, 2) и упрочнения геля v_r (1', 2') при различных концентрациях SiO_2 : 1, 1' — 0,75 М и 2, 2' — 0,65 М [186]

Концентрация кремнезема оказывает заметное влияние на скорость гелеобразования. Как видно из рис. 3.4, даже незначительное снижение концентрации SiO_2 заметно отражается на скорости процесса во всем интервале pH.

Для области pH 5,5–6,0 характерна не только наименьшая стабильность золя. Этот диапазон pH определяет также границу между гелями, обладающими разными свойствами. Различный характер гелей, формирующихся в кислых и щелочных средах, отмечен и в ранних исследованиях [175, 176].

Кислые гели обладают упругохрупкими свойствами, их деформация подчиняется закону Гука. Гели, сформированные в условиях $\text{pH} > 5,5\text{--}6,0$, проявляют признаки структур с тиксотропными свойствами. Для них характерно отсутствие инвариантности величины относительной деформации при различных напряжениях, что указы-

васт на развитие необратимых деформаций. Сравнительной характеристикой таких структур может быть отношение $P/\gamma_{\text{отн}}$ при условии постоянства величины нагрузки во всех опытах.

3.3.2. Роль температурного фактора в кинетике образования гелей

Различный характер пространственных структур, образующихся в кислых и щелочных растворах кремниевых кислот, проявляется прежде всего при изучении влияния температуры. Большинство исследователей отмечают, что увеличение температуры приводит к росту скорости гелеобразования как в сильнокислых, так и в слабокислых золях. В слабощелочной области в некоторых случаях наблюдается замедление процесса.

Эффективные значения энергий активации гелеобразования ΔE определяют по зависимости скорости гелеобразования от температуры по уравнению Аррениуса

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = -\frac{\Delta E}{RT^2}, \quad (3.9)$$

где k — константа скорости процесса.

Для нахождения энергии активации ΔE можно воспользоваться методом трансформации кинетических кривых по оси времени. Этот способ позволяет рассчитывать энергию активации по изменению во времени любого параметра системы [177, 178]. Скорость процесса в многокомпонентной системе может быть выражена уравнением:

$$v = k[A]^m[B]^n, \quad (3.10)$$

где $[A]$, $[B]$ — концентрации реагентов.

После преобразований

$$\ln v = \ln k + m \ln [A] + n \ln [B] \quad (3.11)$$

при условии постоянства концентраций реагентов при всех температурах принимаем, что

$$m \ln [A] + n \ln [B] = \text{const.} \quad (3.12)$$

Тогда

$$d(\ln k)/dT = d(\ln v)/dT. \quad (3.13)$$

Для расчета энергии активации гелеобразования обычно используют зависимость времени гелеобразования t_0 от температуры в координатах $\ln t_0^{-1} — 1/T$. Эффективная величина энергии активации определяется по тангенсу угла наклона прямой к оси $1/T$.

Эффективные энергии активации гелеобразования в золях кремниевой кислоты, полученных при нейтрализации силиката натрия минеральными кислотами, как видно из табл. 3.1, зависят не только от pH, но и от природы аниона кислоты. Для сильноокислой области pH были рассчитаны величины энергий активации 37–41 кДж/моль.

Таблица 3.1

Энергия активации гелеобразования ΔE_0 (кДж/моль) в золях кремниевой кислоты, полученных при нейтрализации силиката натрия кислотами [175]

pH	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
3,0	76,4	85,3	111,7	128,1
3,5	72,7	79,4	101,2	113,4
4,0	68,9	73,9	90,7	103,7
4,5	64,7	69,3	80,2	89,5
5,0	61,3	63,8	69,3	76,9

Повышение температуры приводит к уменьшению времени гелеобразования при всех исследованных значениях pH, т. е. к ускорению процесса перехода золь в гель. Однако многие исследователи отмечают, что для гелей, полученных в щелочных средах, зависимость $\ln t_0^{-1} — 1/T$ не является линейной, иногда она проходит через максимум. В таких системах повышение температуры мало влияет на скорость образования геля, возможно даже замедление процесса. При повышении pH этот эффект становится более заметным.

Опыты, проведенные при разных температурах, позволяют выявить существенные различия в кинетике упрочнения кислых и щелочных гелей. Прочность гелей, сформировавшихся в кислых средах, при повышении температуры растет. Упрочнение структурного каркаса протекает в два этапа. В первый период происходит постепенное усиление упругохрупких свойств и прочности (нарастание модуля Юнга) без потери сплошности структуры. На более глубоких стадиях старения вода из структурной сетки постепенно выделяется — протекает процесс синерезиса. После значительного увели-

чения прочности гелевая структура растрескивается в результате развития внутренних напряжений. По данным Конторович [179] энергия активации процесса синерезиса равна примерно 20–30 кДж/моль, а энергия активации поликонденсации (рН 7,0) составляет примерно 55 кДж/моль. Таким образом, в начальный период лимитирующей стадией синерезиса, по-видимому, является не химическая реакция, а формирование и перестройка коагуляционных контактов между первичными частицами и агрегатами.

Увеличение температуры слабо влияет на кинетику гелеобразования при $\text{pH} > 5,5$. Для таких структур характерны не только стадии образования и упрочнения пространственных структур, но и стадия их распада, ускоряемая с ростом температуры.

Эффективные энергии активации процесса образования гелей ΔE_0 и их упрочнения ΔE_r в растворах кремниевых кислот (золях *in situ*), полученных нейтрализацией силиката натрия кислотами (см. табл. 3.1) и по ионообменной технологии, примерно совпадают.

Анализ данных показывает, что величины энергий активации образования и упрочнения гелей достаточно низкие, что свидетельствует о необходимости преодоления небольших потенциальных барьеров для формирования пространственной структуры в объеме системы. Тот факт, что энергия активации упрочнения гелей ниже энергии активации его образования (за исключением сильноокислой области), говорит о том, что упрочнение структурного каркаса геля идет легче, чем его образование. Можно также отметить тенденцию к уменьшению величины энергии активации при увеличении $\text{pH} > 3,0$.

Влияние температуры на гелеобразование в щелочных условиях имеет более сложный характер: в зависимости от условий эксперимента скорость гелеобразования не зависит или даже уменьшается с ростом температуры. В этих условиях (pH выше 5,5) энергия активации упрочнения гелей имеет достаточно низкие значения (около 14 кДж/моль), что отражает слабое влияние температуры на этот процесс.

Учитывая низкие значения энергий активации гелеобразования, можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса формирования пространственной структуры является коагуляция в результате проявления сил молекулярного притяжения между частицами. Агрегация может осуществляться путем взаимодействия частиц как на ближних расстояниях, так и через прослойки на достаточно больших расстояниях, что обеспечивает формирование пространственных структур различного типа.

Для гелей, сформировавшихся при pH выше 5,5, характерна неполная тиксотропная обратимость. В процессе старения происходит усиление их упругохрупких свойств, на глубоких стадиях старения — синерезис и растрескивание структуры [180]. Эти свойства — результат упрочнения коагуляционных контактов и их перехода в конденсационные, межфазные контакты [181]. По расчетам Аккера [147], доля силоксановых связей в гидрогеле кремниевой кислоты незначительна (одна силоксановая связь на сегмент с молекулярной массой ~2000) и возрастает существенно лишь при сушке геля.

Исследования, проведенные методом спектра мутности, показали, что концентрация рассеивающих центров (агрегированных частиц, которые по концентрации SiO_2 и показателю преломления отличаются от золя) составляет примерно 7% от общей концентрации кремнезема [182–184]. Таким образом, концентрация агрегированных частиц при формировании структуры геля относительно небольшая. Переход золя в гель и формирование единой пространственной (перколяционной) структуры происходит путем образования цепочечных агрегатов из первичных частиц (микрогелевых структур), размеры которых со временем увеличиваются. Исследования коллоидного кремнезема и алюмокремнезема, выполненные методами светорассеяния (по диссимметрии индикатрисы светорассеяния) и малоуглового светорассеяния, привели Конторович с соавт. [183] к выводу, что размеры первичных частиц в этих системах составляют 2–6 нм, а размеры агрегатов (рассеивающих центров) больше в 10–20 раз.

Пространственные структуры, образующиеся при pH выше 5,5–6,0, менее прочные и более тиксотропные, чем кислые гели. В этих условиях гели, полученные из нетермообработанных зольей кремниевой кислоты, способны самопроизвольно диспергироваться. Распад гелей (пептизация) ускоряется при увеличении температуры, величины pH и уменьшении концентрации кремнезема.

3.3.3. Скорость гелеобразования и природа катионов щелочных гидроксидов

Данные о влиянии природы катионов щелочных гидроксидов на кинетику гелеобразования немногочисленны. Например, установлено, что для систем, содержащих LiOH, в кислой области (pH < 5,0) скорость образования гелей выше, а при pH порядка 5,0–6,0 — ниже, чем в золях, содержащих NaOH (рис. 3.5) [185–187]. Кроме того, при одинаковых условиях (концентрация, температура) в случае LiOH

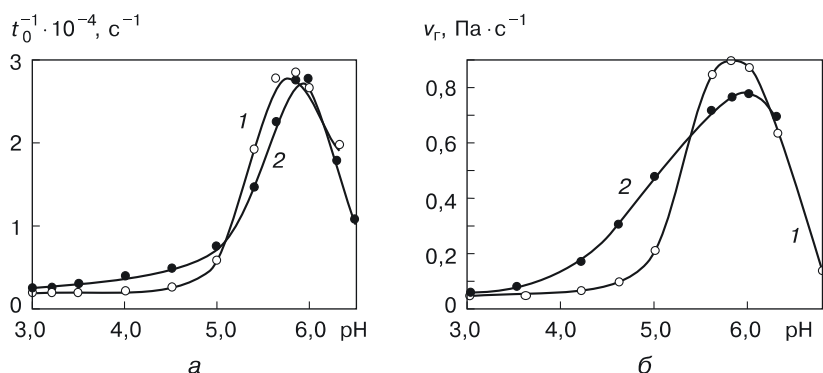


Рис. 3.5. Зависимости скоростей образования t_0^{-1} (а) и упрочнения геля ν_r (б) от pH и природы гидроксидов: 1 — NaOH; 2 — LiOH ($c_{\text{SiO}_2} = 0,7 \text{ М}$; 295 К) [186]

граничное значение pH, при котором еще происходит образование геля, сдвигается в более кислую область. Так, образование геля в растворе кремниевой кислоты (4,2 мас. % SiO_2) при добавлении NaOH наблюдается при pH менее 6,5, а в случае LiOH — при pH выше 6,25. Таким образом, в области pH 5,0–6,0 характер влияния катиона щелочного гидроксида на процессы образования гелей кремниевой кислоты изменяется: переход от натрия к литию приводит к некоторому ускорению процесса при pH выше 5,0–6,0 и его замедлению при pH ниже 5,0–6,0. Характерно более заметное влияние гидроксида лития на скорость упрочнения геля по сравнению со скоростью его образования. Более гидратированный катион лития обеспечивает лучшее взаимодействие со средой и более сильное стабилизирующее действие по сравнению с гидроксидом натрия.

Специфическое влияние гидроксидов щелочных металлов на коагуляционные процессы при гелеобразовании следует рассматривать с учетом различных факторов: их влияния на реакционную способность кремнезема, кинетику процессов поликонденсации–деполимеризации, структуру и свойства поверхностных слоев частиц, участвующих в гелеобразовании.

3.3.4. Самопроизвольное диспергирование гелей

Пространственные структуры, формирующиеся *in situ* в золях кремниевых кислот при pH примерно 5,5–7,0, обладают рядом особенностей. После индукционного периода, продолжительность которого характеризует скорость гелеобразования t_0^{-1} , прочность гелей сначала увели-

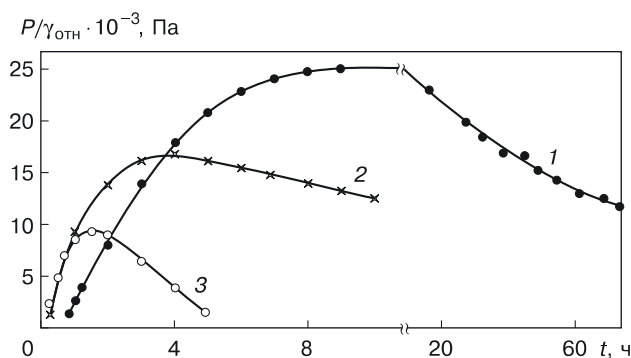


Рис. 3.6. Влияние температуры на кинетику изменения прочности геля кремниевой кислоты: 1 — 295 К; 2 — 308 К; 3 — 320 К ($\text{pH}_{\text{нач}} 6,7$; $c_{\text{SiO}_2} = 0,75 \text{ М}$) [185]

чивается, достигает максимального значения, затем постепенно уменьшается; процесс заканчивается полным распадом первоначально образовавшейся пространственной структуры (рис. 3.6). Самопроизвольное разрушение структуры геля, его дезагрегация — достаточно длительный процесс, приводящий к образованию маловязкого золя [187]. Переход геля в золь при добавлении специальных веществ в малых количествах Грэм назвал процессом пептизации. По данным Грэма, для пептизации геля при 100°C достаточно одной части NaOH на 200 частей кремниевой кислоты и 10 000 частей воды. Херд наблюдал под микроскопом диспергирование тонких пленок кремниевой кислоты при введении гидроксида натрия, объясняя это явление процессом деполимеризации в результате разрушения силоксановых связей [188].

Предельно достигаемая прочность геля при увеличении концентрации кремнезема растет, однако увеличивается и скорость его распада. Также сильно влияет и pH: чем больше величина pH, тем меньше прочность структуры и тем раньше начинается ее самопроизвольное разрушение. Например, отмечено, что в системе с $\text{pH} \approx 6,0$ (перед началом гелеобразования) заметный распад геля наблюдается в течение нескольких суток, а при $\text{pH} \approx 6,8$ гель начинает разжижаться (диспергироваться) уже через одни сутки.

Повышение температуры приводит к росту скорости гелеобразования в системах, с pH около 5,5–6,0, однако в отличие от кислых гелей в таких системах при повышении температуры максимально достигаемая прочность структур уменьшается (см. рис. 3.6).

По данным разных исследователей, энергия активации гелеобразования структур, сформированных при рН ниже 5,5, достаточно низкая. Начиная с $\text{pH} \approx 5,0$, энергия активации упрочнения гелей уменьшается примерно до 14 кДж/моль. Небольшие величины энергий активации при гелеобразовании в широком диапазоне рН, а также низкие величины энергий активации упрочнения гелей вблизи нейтральных значений рН и самопроизвольное диспергирование гелей указывают на то, что лимитирующей стадией процесса может быть коагуляция частиц, обусловленная действием сил межмолекулярного притяжения или образованием водородных связей. Формирующаяся коагуляционная структура сначала упрочняется и после достижения максимальной прочности и критических значений рН, не переходя в конденсационный тип, постепенно разжижается.

Самопроизвольное диспергирование гелей может быть обусловлено различными причинами. Прежде всего в течение периода старения в системе продолжается реакция поликонденсации между силанольными группами внутри частиц, способствующая их уплотнению и формированию более плотного ядра. Этот процесс сопровождается ростом рН, что наиболее заметно в области поверхностных слоев частиц. При повышении рН параллельно с ростом скорости поликонденсации и уплотнением внутреннего ядра частиц увеличивается скорость обратного процесса — деполимеризации, приводящего к разрушению силоксановых связей и разрыхлению поверхностных слоев. Происходит формирование ионизированных гелеобразных слоев на поверхности частиц, и рост лиофильности коллоидной системы. При достижении локальных значений рН выше 5,5 вблизи поверхностных слоев прочность первоначально сформировавшихся коагуляционных контактов между частицами уменьшается, начинается обратный процесс распада геля, самопроизвольное его разрушение. Распад коагуляционных контактов может привести к уменьшению прочности гелевых структур в процессе старения.

Структура и свойства гелеобразных слоев на поверхности частиц кремнезема зависят от количества щелочи в системе, природы катиона щелочного гидроксида, размера частиц золя. Взаимодействие щелочных гидроксидов с частицами кремнезема сопровождается разрушением силоксановых связей, увеличением концентрации ионизированных силанольных групп на частице, повышением растворимости. Данные процессы способствуют росту как энтальпии, так и энтропии системы за счет участия молекул и ионов поверхностного слоя в тепловом движении. Эти же факторы приводят к проявлению стер-

ческих сил отталкивания между частицами золя. Самопроизвольное диспергирование геля становится возможным при условии достижения достаточно малого межфазного натяжения на границе раздела глобулярных частиц с водной фазой [189–193].

3.3.5. Роль электролитов

Основные выводы о влиянии электролитов на кинетику гелеобразования в золях кремниевых кислот были сделаны при получении этих систем нейтрализацией растворимых силикатов кислотами, когда в качестве продуктов реакции в системе накапливаются значительные количества электролитов. Например, нейтрализация силиката натрия при концентрации SiO_2 0,65 М сопровождается выделением в водную фазу до 0,35 М соли. В таких системах заметное ускорение гелеобразования можно обнаружить лишь при введении большого количества электролитов. По данным Фролова и др. [194], для золь кремниевых кислот, полученных ионообменным методом, влияние электролитов становится заметным при значительно меньших концентрациях — примерно при $10^{-4} \div 10^{-3}$ М (рис. 3.7).

Скорость гелеобразования и энергия активации процесса зависят от вида аниона и кислотности среды [194, 195]. Например, ускоряющее влияние анионов на процесс гелеобразования при pH 3,0 соответствует ряду $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$, а при pH 5,0 последовательность иная: $\text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Хлорид натрия больше влия-

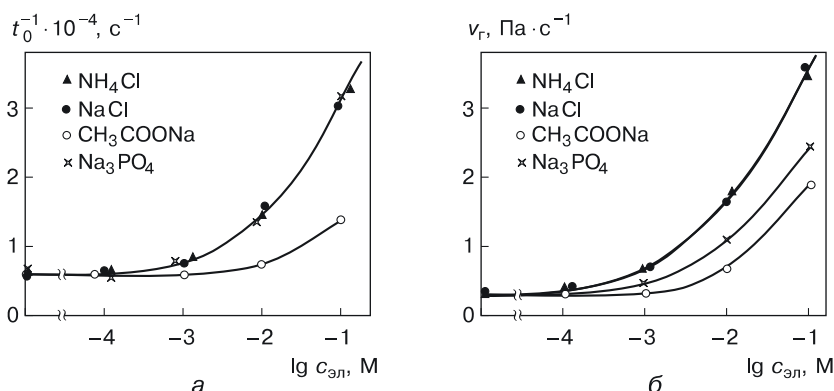


Рис. 3.7. Зависимости скоростей образования t_0^{-1} (а) и упрочнения геля ν_r (б) кремниевой кислоты при pH 4,5 и $c_{\text{SiO}_2} = 0,65$ М от концентрации разных электролитов [194]

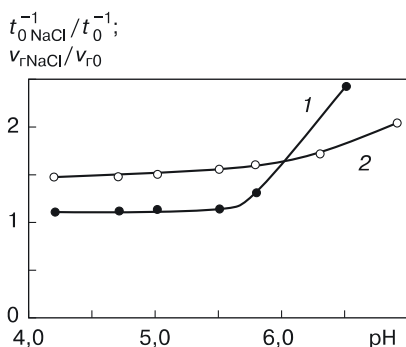


Рис. 3.8. Зависимость относительного увеличения скоростей образования $t_{0\text{NaCl}}^{-1}/t_0^{-1}$ (1) и упрочнения $v_{\text{rNaCl}}/v_{\text{r0}}$ (2) геля от pH в присутствии $9 \cdot 10^{-4}$ М раствора NaCl [194]

яет на скорость образования геля ($t_0^{-1} \sim c_{\text{NaCl}}^{0,7}$) по сравнению с его влиянием на скорость его упрочнения ($v_{\text{r}} \sim c_{\text{NaCl}}^{0,3}$). Вблизи нейтральных значений pH и в щелочной среде закономерности противоположны: при введении электролитов ускорение процесса образования гелей происходит более заметно, чем их упрочнение (рис. 3.8).

По сравнению с другими солями введение Na_3PO_4 приводит к более медленному упрочнению гелей, что, по-видимому, объясняется способностью анионов PO_4^{3-} к сополимеризации с кремниевой кислотой. В кислой среде хроматы замедляют процесс гелеобразования, что, вероятно, связано с образованием гетерополикомплексных соединений [195]. В системах с исходным значением pH 6,0 коагулирующее влияние катионов усиливается в ряду: $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ [186, 194]. Следует отметить, что при увеличении содержания соли вплоть до предельной концентрации (растворимости) скорости образования и упрочнения геля прогрессивно растут. Например, введение хлорида натрия (2 М NaCl) в золь приводит к росту скорости гелеобразования примерно в 22 раза. В кислой среде (pH 4,5) специфического влияния катионов (за исключением лития) не обнаружено, при pH 6,0 коагулирующее воздействие катионов усиливается в ряду: $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Специфичность действия катионов обычно связывают с ионообменными процессами, протекающими в адсорбционно-сольватных слоях на поверхности частиц, однако влияние катионов может быть более сложным.

Закономерности влияния электролитов на кинетику гетерофазной поликонденсации и гелеобразования имеют идентичный характер, обусловленный тем фактом, что лимитирующие стадии кинетики этих процессов определяются во многом свойствами поверхностных слоев. Ускорение обоих процессов наблюдается при достаточно малом содержании электролитов, эффективность их влияния повышается при переходе в щелочную область, в которой проявляется специфическое влияние катионов.

По характеру воздействия на процессы поликонденсации и гелеобразования особое место занимают соединения фтора. Введение фторида натрия при соотношениях F: Si от 0,5 до 1,0 приводит к увеличению скорости гелеобразования в кислых золях кремниевых кислот. В области более высоких концентраций фториды натрия замедляют переход золя в гель, что связано с растворением частиц кремнезема и образованием Na_2SiF_6 . Введение фторида натрия сопровождается заменой гидроксильных групп на поверхности частиц на ионы фтора и ростом pH системы. Это приводит к дегидратации поверхностного слоя, разрушению молекулярно-сольватной оболочки и резкому падению устойчивости кислого золя. Например, скорость гелеобразования в золе с концентрацией кремнезема $\sim 3,5$ мас. % в присутствии 0,1 М фторида натрия растет примерно в 15 раз, а в системе, содержащей такое же количество хлорида натрия, — всего в 1,35 раза. В то же время на электрофоретическую подвижность зольей эти соли оказывают одинаковое влияние (рис. 3.9).

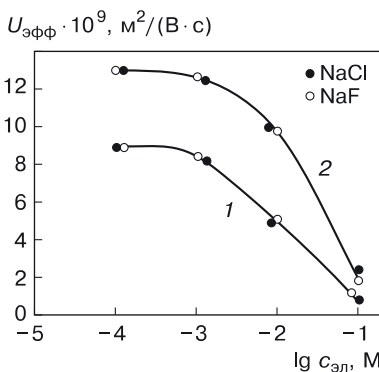


Рис. 3.9. Зависимости электрофоретической подвижности от концентрации NaF и NaCl при pH 4,3 (1) и 8,0 (2) [194]

Как отмечалось ранее, фторирование поверхностного слоя и его дегидратация влияют на кинетику гетерофазной поликонденсации при синтезе золей. Разрушение молекулярно-сольватного слоя, наступающее в результате образования поверхностных фторкремниевых соединений, приводит к снижению энергии активации диффузии мономера через поверхностный слой к реакционным центрам, смещению процесса в кинетическую область и ускорению поликонденсации.

Уменьшение устойчивости золей при введении электролитов обусловлено их влиянием на структуру и свойства поверхностных слоев частиц кремнезема. Специфическое влияние фторида натрия проявляется на всех стадиях золь-гель процесса, причем электролиты более заметно влияют на агрегативную устойчивость золя, чем на скорость реакции поликонденсации.

3.4. Гелеобразование в золях с плотными частицами

Высококонтрированные гидрозоли кремнезема, содержащие плотные частицы аморфного кремнезема сферической формы и стабилизированные минимальными добавками щелочных гидроксидов (или аммиака), представляют наибольший практический интерес. Получение концентрированных золей связано с термообработкой системы, в процессе которой происходит уменьшение числа силанольных групп, ускоряется внутренняя конденсация кремниевых кислот и уплотнение частиц.

Характер зависимости от pH устойчивости нетермообработанного золя (*in situ*) и золя, содержащего плотные частицы, идентичен. В обоих случаях скорость образования геля максимальна в области pH 5,0–7,0 (при отсутствии электролитов в системе). Вблизи нейтральных значений pH формируются наиболее прочные структуры. Гидрогели при pH > 7,0 на начальных этапах старения имеют более низкую прочность, чем кислые гели. В области более высоких pH (pH > 8,0) гелеобразование не происходит в течение длительного времени (иногда многих лет).

Введение электролитов существенно влияет на агрегативную устойчивость кремнезолей, причем электролиты оказывают более заметное влияние на скорость образования геля, чем на процесс его упрочнения. Например, время образования геля в золе ($c_{\text{SiO}_2} = 15 \text{ мас. \%}$, $d = 6,0 \text{ нм}$, pH 4,5) при увеличении концентрации хлорида натрия от 10^{-3} М до

10^{-1} М сокращается в 10 раз, при этом $t_0^{-1} \sim c_{\text{эл}}^{0,45}$. Скорость упрочнения геля в такой системе увеличивается всего в 3,3 раза, так как $v_{\text{г}} \sim c_{\text{эл}}^{0,26}$. Как отмечалось ранее, в случае нетермообработанных золь кремниевой кислоты характер влияния электролитов на эти стадии процесса противоположен.

В зависимости от pH системы структура гидратных слоев кремнезема и их чувствительность к введению электролитов непрерывно изменяются. В присутствии неорганических солей кислые золи проявляют более высокую агрегативную устойчивость по сравнению со щелочными системами.

Образование агрегатов частиц в процессе коагуляции, увеличение их размеров и концентрации сопровождаются изменением мутности золь, поэтому при исследовании структуры золь и гелей широко используется метод светорассеяния. При агрегировании частиц мутность золь увеличивается и в момент формирования узлов пространственной структуры становится максимальной. Так, введение соляной кислоты в щелочные золи приводит сначала к некоторому уменьшению мутности системы, а затем ее росту при образовании геля [196]. Примечательно, что увеличения мутности в процессе гелеобразования не отмечено, если исходный золь предварительно деионизировали катионитом.

Начальные условия (способ получения золь, его концентрация, наличие примесей и т. д.) влияют на кинетику коагуляции частиц золь, что в значительной степени определяет свойства формирующихся структур и материалов. Например, золи, предварительно деионизированные катионитом, агрегативно более устойчивы по сравнению с золями, подкисленными до pH 5,5 введением соляной кислоты. Различие между этими системами заключается в том, что в первом золе содержится лишь минимальное количество гидроксида натрия, а во втором помимо NaOH присутствует хлорид натрия, выделяющийся в системе при ионообменном замещении катионов двойного электрического слоя на ионы водорода. В первом случае при подобном изменении начальных условий в золе с концентрацией SiO_2 40 мас. % время гелеобразования составило 1289 мин, а во втором — 58 мин, т. е. оказалось примерно в 20 раз меньше.

Оценочные расчеты, выполненные на основе кинетических исследований гелеобразования, показывают, что средние значения энергий активации в слабокислой области на стадии упрочнения гелей несколько выше (~ 206 кДж/моль), чем на стадии их образования

(~41 кДж/моль), если золь предварительно обрабатывался катионитом. На основе этих данных можно заключить, что после образования геля устойчивость системы к взаимодействию частиц на близких расстояниях растёт. При введении в золь хлорида натрия энергии активации образования и упрочнения гелей становятся близкими и составляют примерно 47 кДж/моль.

Как показывает опыт, кинетика гелеобразования сильно зависит от последовательности операций изменения pH и введения электролита. Например, золь, в который хлорид натрия добавлен после обработки катионитом (pH 5,5), обладает большей устойчивостью по сравнению с золем, в котором такое же количество соли выделяется при его нейтрализации соляной кислотой. Соответственно, энергия активации гелеобразования в первой системе выше, чем во второй (88 и 69 кДж/моль соответственно).

Одинаковые значения энергий активации образования и упрочнения гелей в присутствии электролита указывают на одинаковый механизм коагуляции на этих стадиях. Упрочнение геля — результат как увеличения концентрации микрогелевых структур, так и их уплотнения в результате коагуляции в ближней потенциальной яме с последующим «заращиванием» коагуляционных контактов в ходе изотермической переконденсации. По мнению некоторых исследователей [197–199], формирование фазовых контактов наступает в результате выделения конденсированной фазы из пересыщенных растворов (дисперсионной среды золя). Этот процесс может быть описан с позиций флуктуационной теории образования новой фазы. Показано также, что доля фазовых контактов в силикатных гелях выше, чем в алюмосиликатных.

Гели, сформированные при добавлении в золи довольно малого количества электролитов, проявляют свойства перколяционных структур. В процессе длительного старения в этих системах происходит уплотнение первоначально образовавшихся структур, растёт их прочность, старение гелей сопровождается синерезисом. В присутствии предельно высокой концентрации электролита гели характеризуются низкой прочностью. За время эксперимента (до 1 сут.) в таких гелях наблюдается седиментационное разделение системы на две фазы [200]. В сильно солевых средах становится возможным образование седиментационно-неустойчивых дисперсий, а не гелей. Характерно, что полученные седиментационные осадки можно многократно диспергировать путем перемешивания, при этом вторичного гелеобразования в системе не происходит.

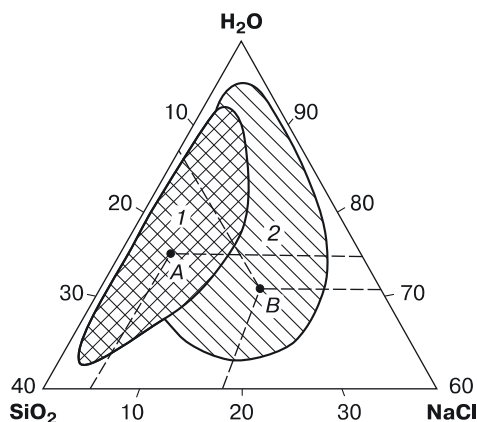


Рис. 3.10. Диаграмма коагуляционных превращений золя в присутствии NaCl: 1 — область образования стабильного геля; 2 — область седиментационного разделения системы на две фазы ($d = 18$ нм, pH 9,5) [200]

Таким образом, в зависимости от концентрации и размеров частиц в золях, а также концентрации электролита, можно получать гели, сохраняющие прочностные свойства в течение длительного времени или расслаивающиеся на две фазы с образованием седиментационных осадков. На диаграмме (рис. 3.10) показаны области гелеобразования после введения электролита в золи. Она построена по типу диаграмм фазового разделения. За критерий качества структуры геля выбрана его способность к расслаиванию в результате седиментационных процессов или образования пространственных структур примерно в течение суток. Диапазоны реально достигаемых соотношений компонентов ограничены верхней концентрацией золя 40 мас. %, а также растворимостью хлорида натрия в воде (25 мас. %). Заштрихованная область 1 характеризует зону образования стабильного геля, а область 2 — зону седиментационного разделения системы на две фазы. Например, точке *A* внутри заштрихованной области 1 соответствуют следующие концентрации компонентов: $c_{\text{SiO}_2} = 20$ мас. %; $c_{\text{NaCl}} = 5$ мас. %; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 75$ мас. %. При указанных соотношениях компонентов в системе образуется гель, скорость уплотнения (синерезиса) которого чрезвычайно мала. При более высоких концентрациях электролита (точка *B*) ($c_{\text{SiO}_2} = 12$ мас. %; $c_{\text{NaCl}} = 18$ мас. %; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 70$ мас. %) образующийся первоначально гель будет малопрочным, и за некоторое время (до 1 сут.) в нем произойдет разделение системы на две фазы.

Различный характер коагуляционных структур проявляется также при рассмотрении их способности к пептизации. Свежеприготовленные гели после разбавления водой превращаются в седиментационно-устойчивые дисперсии, более мутные по сравнению с исходным золев. После старения в течение двух суток (в области критических концентраций электролитов) пептизация приводит к образованию дисперсий, размер агрегированных частиц которых может быть определен методом седиментационного анализа, турбидиметрии или динамического светорассеяния.

Отношение наиболее вероятного радиуса частиц r_n к радиусу частиц исходного золя r_0 позволяет оценить степень агрегации частиц в свежеприготовленных гелях и после их старения в течение 2 сут. При увеличении концентрации электролита от 0,5–0,6 до 2,0–2,2 М степень агрегации частиц возрастает примерно в 20–30 раз и в 70–120 раз в тех же системах после старения в течение двух суток. Таким образом, переход коллоидного кремнезема из состояния свободнодисперсной системы (золя) в состояние связнодисперсной системы (геля) связан с образованием в процессе коагуляции достаточно крупных агрегированных частиц, диаметр которых превышает 200–400 нм.

Результаты кинетических исследований гелеобразования можно проанализировать с позиций теории устойчивости Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО), рассматривающей возможность коагуляции частиц в ближней и дальней потенциальных ямах (гл. 6). В исходных золях частицы, в силу малых размеров, способны коагулировать на близких расстояниях, когда становится возможным их непосредственный контакт. Этот процесс требует преодоления потенциального барьера отталкивания, высота которого будет зависеть не только от размеров частиц, но и от природы стабилизирующих факторов и наличия примесей в системе. При введении электролитов происходит уменьшение агрегативной устойчивости золя в результате сжатия двойного электрического слоя и дегидратации поверхностного слоя. Все эти факторы способствуют агрегации частиц. В результате коагуляции в золе образуются агрегированные частицы с достаточно плотной структурой. Крупные плотные агрегаты в свою очередь становятся центрами фиксации более мелких частиц во вторичном энергетическом минимуме, выступая в роли как бы «ловушек» таких частиц [201–204]. Фиксация мелких частиц на дальних расстояниях способствует образованию микрогелевых структур, а затем и объемному структурообразованию.

Наличие достаточно высокого потенциального барьера отталкивания между частицами (условия медленной коагуляции) благоприятно для образования перколяционных структур (геля). При отсутствии потенциального барьера отталкивания (полная дестабилизация золя) более вероятно образование седиментационно-неустойчивых дисперсий. Налипание мелких частиц на крупные в результате их миграции из второй потенциальной ямы в первую способствует разрушению геля в процессе старения, что особенно заметно проявляется в присутствии высоких концентраций электролитов.

Особое влияние на устойчивость золя оказывает фторид натрия. Например, при добавлении 0,1 М фторида натрия время гелеобразования в золе, который был предварительно деионизирован до pH 6,5, сокращается с 90 до 70 мин (по сравнению с влиянием хлорида натрия). Гелеобразование во фторсодержащих системах протекает с большей скоростью, чем в случае простых электролитов, и сопровождается ростом мутности.

3.5. Фрактальная теория гелеобразования

Свойства композиционных материалов во многом определяются структурой агрегированных частиц, образующихся в процессе коагуляции дисперсной системы. Характер агрегатов зависит от кинетики и механизма коагуляционных процессов, т. е. от природы агрегативной устойчивости коллоидной системы, свойств поверхностных слоев, наличия примесей в дисперсионной среде, концентрации твердой фазы, температуры. Агрегаты, образующиеся в процессе коагуляции первичных частиц, могут быть достаточно разветвленными и иметь протяженный характер. Они обладают самоподобной или фрактальной структурой. Основы фрактальной теории агрегации дисперсных частиц заложены в работах Мандельброта [205]. Она дает возможность количественно описать неупорядоченную структуру агрегатов через их фрактальные параметры. В литературе разрабатываются два типа структурных моделей процесса агрегации. В моделях первого типа агрегаты, формирующиеся в свободном пространстве, рассматриваются как дискретные образования, а в моделях второго они образуют пространственную (перколяционную) структуру [206–208]. Экспериментальные исследования процессов агрегации в разбавленных системах (объемная доля частиц $\phi \rightarrow 0$) обычно проводят методами рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей, видимого света [209, 210].

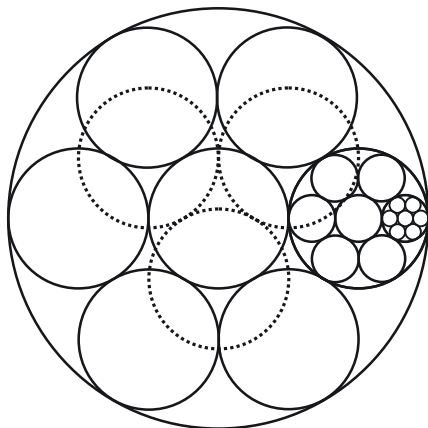


Рис. 3.11. Фрактальная структура, построенная из сферических частиц [210]

Агрегаты, образуемые из первичных частиц, проявляют геометрические свойства, отличные от свойств, которые рассматриваются в геометрии Эвклида. Этот вывод может быть подтвержден путем следующих построений (рис. 3.11) [210]. Пусть имеется сфера с радиусом R , в которой можно поместить 13 сфер радиусом, равным $1/3$ первоначальной сферы R (7 сфер в экваториальной области и по 3 сферы на переднем и заднем планах). Если радиус уменьшить до R , то число частиц в объеме первоначальной сферы будет составлять $13^2 = 169$, а при дальнейшем уменьшении радиуса до R общее число сфер вырастет до $13^3 = 2197$. Этот процесс можно бесконечно продолжать, что приведет к получению высокоупорядоченных фрактальных структур. При каждом последующем уменьшении радиуса сфер, заключенных внутри более крупных сфер, их общее число увеличится в 13 раз ($169/13 = 2197/169 = 13$). Из-за наличия пустот для сформированных таким образом предельно упорядоченных систем массу M частиц, заключенную в сфере радиусом R , нельзя рассчитать по соотношению: $M = 4/3\pi R^3 \rho$. Фрактальная теория в качестве основного соотношения использует взаимосвязь между массой фрактального агрегата M и его характерным размером R (часто в качестве последнего выбирается радиус инерции агрегата):

$$M = a R^D, \quad (3.14)$$

где параметр $D = \lg 13 / \lg 3 = 2,33$.

Значение $D < 3$, что указывает на увеличение доли пустот в объеме при увеличении радиуса фрактала R .

Фрактальные структуры, образующиеся в реальных системах, имеют беспорядочный характер, поэтому для описания свойств этих структур простые геометрические соотношения можно использовать лишь в ограниченном масштабе. Показатель D называется фрактальной размерностью агрегата. Он позволяет оценить степень занятости определенного пространства агрегированными частицами. Для одномерного пространства (вдоль прямой линии) топографический показатель $d = 1$, для двумерного пространства (плоскость) $d = 2$, а для трехмерного $d = 3$. Для большинства компактных агрегатов или для гомогенных систем фрактальная размерность совпадает с топографическим показателем пространства ($D = d$). Однако, как правило, $D < d$ и D может не быть целым числом. Как показано на рис. 3.11, увеличение радиуса фрактальной структуры в двумерном пространстве в 3 раза приводит к росту числа частиц в 5 раз, т. е. $D = \ln 5 / \ln 3 = 1,4649 \dots$

Эксперименты, выполненные различными исследователями, показали, что фрактальная размерность коллоидных агрегатов изменяется в пределах 1,6–2,5, а число N частиц в агрегате связано с его радиусом следующим выражением:

$$N \sim (R/r)^D, \quad (3.15)$$

где r — радиус частиц в агрегате радиусом R .

При образовании неупорядоченных структур показатель фрактальности можно получить, определяя средний размер (или радиус инерции) статистически эквивалентных агрегатов. Существуют более сложные фрактальные структуры, для которых свойство самоподобности проявляется только в определенном направлении в пространстве, а также «поверхностные» фракталы, сформированные в поверхностном слое частиц.

Любое физическое свойство, которое прямо связано с изменением положения массы в пространстве, может быть использовано для определения фрактальной размерности. Чаще всего применяются методы малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей или света, которые позволяют оценить характер расположения частиц в агрегатах [210, 211]. Если пренебречь вкладом меж-

частичного рассеяния света, то интенсивность рассеяния $I(q)$ определяется соотношением

$$I(q) \sim q^{-D}, \quad (3.16)$$

где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ — модуль вектора рассеяния, θ — угол рассеяния, λ — длина волны зондирующего излучения.

Это соотношение верно, если допустить сильное неравенство $qR > 1$. Комбинируя различные виды излучения, этим методом можно исследовать достаточно широкий спектр размеров агрегатов. Используются также методы численного анализа оцифрованных изображений, полученных при оптических измерениях или электронной микроскопии. Представления о фрактальной структуре коллоидных гелей развиваются на основе реологических исследований, седиментационного анализа [211–214].

Численное моделирование процессов агрегации позволяет приблизиться к пониманию реальных процессов, протекающих в коллоидных системах. Первая компьютерная модель агрегации, предложенная Виттенем и Сандером, названа моделью диффузионно-контролируемой агрегации (*diffusion limited aggregation* – DLA) [215]. В этой модели рост агрегата осуществляется за счет присоединения к нему частиц, совершающих броуновское движение. При столкновении диффундирующей частицы с агрегатом между ними мгновенно формируется прочная связь, частица становится элементом агрегата. В модели агрегации, лимитируемой кинетикой (*reaction limited aggregation* – RLA), учитывается вероятность образования новой связи при столкновении частицы с агрегатом. Существуют и другие, обобщенные, модели агрегации.

Лимитирующей стадией диффузионно-лимитируемого процесса является броуновское движение частиц. В таких системах агрегаты характеризуются достаточно рыхлой структурой, в разбавленных системах фрактальная размерность равна 1,8. В реакционно-лимитируемом процессе связи между частицами образуются медленно, т. е. необходимы многократные столкновения частиц для образования агрегатов. Реакционно-лимитируемая агрегация реализуется при наличии достаточно большого энергетического барьера отталкивания и глубокого потенциального минимума на ближних расстояниях. В этом случае образуются довольно плотные агрегаты, имеющие фрактальную размерность 2,1.

Физические свойства фрактальных агрегатов могут сильно отличаться от фрактальной размерности, которая определяется простым замещением показателя d на D . Для характеристики фрактальности системы часто используются другие показатели, например, так называемый спектральный показатель. В литературе известны соотношения, позволяющие связать между собой плотность, фрактальную размерность агрегата с его традиционными геометрическими характеристиками.

Различные экспериментальные методы нахождения фрактальной размерности состоят в выявлении зависимости N или какого-либо свойства, связанного с N , например, массы кластера или плотности, от его размера R . Учитывая содержание дисперсной фазы, можно определять такие параметры, как объем седиментационного осадка, пропускающую способность (коэффициент фильтрации) гелей или их вязкоупругие свойства (модуль сдвига), мутность системы в зависимости от длины волны.

Представления о фрактальных структурах широко используются в теориях перколяции. В работе Билена и др. [211] фрактальность гелей кремнезема, полученных при подкислении раствора жидкого стекла соляной кислотой, исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Расчет структурных параметров решетки с помощью компьютерного моделирования показал, что фрактальность определяется кинетикой роста частиц в исследуемых системах.

Перколяционная теория предполагает образование случайных связей между отдельными элементами системы, приводящей к появлению протяженной пространственной сетки. Процесс перехода золя в гель рассматривается как перколяционный переход, когда между отдельными изолированными частицами (кластерами) или агрегатами частиц происходит образование мостиков и формируется бесконечный агрегат (кластер). Этот переход характеризуется скачкообразным изменением свойств системы. Например, при достижении концентрации токопроводящих частиц в среде диэлектрика некоторой критической величины в системе формируется бесконечный кластер, обеспечивающий появление канала проводимости [216]. Перколяционный переход рассматривают как фазовый переход второго рода.

Компьютерное моделирование, проведенное рядом исследователей, показывает, что фрактальная размерность кластеров должна зависеть от скорости агрегации. Значение фрактальной размерности

$D = 1,7$ соответствует диффузионной (быстрой) коагуляции, а $D \approx 2,2 \div 2,3$ — реакционно лимитированной (медленной) коагуляция частиц. На основании исследований методом малоуглового рентгеновского рассеяния определена фрактальная размерность и структура агрегатов в золях кремнезема, полученных ионным обменом из раствора силиката натрия [217]. Показано, что в области pH от 2 до 5,8 скорость образования геля резко увеличивается, но фрактальная размерность остается постоянной величиной ($D = 2,2$). Однако при $\text{pH} > 5,8$ скорость гелеобразования снова растет, а фрактальная размерность уменьшается до $\sim 1,7$. Увеличение фрактальной размерности растворов силикатов с ростом pH свидетельствует о более открытой (рыхлой) структуре агрегатов, которая зависит от предыстории получения исходных систем [217, 218].

Глава 4

ЩЕЛОЧНЫЕ СИЛИКАТЫ — ПРЕКУРСОРЫ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

4.1. Общая характеристика растворимых силикатов

Водные силикаты включают кремнезем, воду, катионы щелочного металла или аммония в определенных пропорциях. Эти системы могут представлять собой как истинные растворы, так и золи, суспензии, гели. Наибольшее применение находит силикат натрия, получение которого основано на плавлении в автоклаве кварцевого песка и безводной соды Na_2CO_3 (или сульфата натрия Na_2SO_4 в смеси с содой) при температуре примерно $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный таким образом охлажденный расплав принято называть силикатной глыбой. Растворением силикатной глыбы в воде при температуре $135\text{--}165\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении острого пара $0,3\text{--}0,7\text{ МПа}$ получают жидкие стекла. Водные щелочные силикаты часто называют растворимыми силикатами. Жидкие стекла получают также растворением аморфных или кристаллических порошков гидратированных или безводных щелочных силикатов.

Соотношение концентраций оксидов кремния и щелочного компонента принято характеризовать величиной силикатного модуля, который определяют как мольное соотношение $[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$ (М — катион щелочного металла или аммоний). Часто щелочные силикаты (особенно силикаты натрия и калия) характеризуются массовым процентным соотношением кремнезема к оксиду щелочного металла. Как видно из табл. 4.1, для силиката натрия массовое и мольное отношения близки, а для силикатов другой природы они сильно различаются. Например, для силиката калия с мольным отношением 3,92 массовое (процентное) отношение равно 2,50. Для силиката лития с мольным отношением, равным 5,0, процентное массовое отношение равно 10,0, т. е. в случае силиката лития массовое отношение в 2 раза превосходит мольное.

Таблица 4.1

**Различные способы выражения состава
растворимых силикатов**

Силикат	$[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$, мас. %	$[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$, моль/моль	$[\text{SiO}_2] : [\text{M}^+]$, моль/моль
Силикат натрия	2,50	2,56	1,28
Силикат калия	2,50	3,92	1,96
Силикат лития	2,50	1,25	0,62
Силикат тетраэтиламмония	2,50	16,63	8,31

Четвертичные аммониевые силикаты также могут быть охарактеризованы процентным массовым или мольным отношениями. Например, тетраэтиламмоний силикат $\text{SiO}_2 : (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4$ обычно представляют как отношение SiO_2 к четвертичному «оксиду аммония» R_2O . В этом случае при мольном отношении $\text{SiO}_2 : [(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]_2\text{O}$, равном 25,0, массовое процентное отношение равно 3,71.

Водные растворы стекол могут характеризоваться различным содержанием мономера, полисиликатных ионов, а также коллоидных частиц в зависимости от модуля силиката, концентрации раствора и природы щелочного катиона.

Силикатный модуль — отношение числа молей кремнезема к числу молей щелочи. С ростом силикатного модуля степень разветвленности кремнекислородного каркаса увеличивается, при этом происходит постепенный переход от цепочечной структуры к слоистой, а затем и к каркасной трехмерной сетке. Метасиликат натрия практически не содержит полимерных соединений, а в водном силикате натрия с модулем 2,8 встречаются полимеры с разветвленным каркасом. Изменяя режим тепловой обработки, можно регулировать структуру силиката, которая в определенной степени сохраняется и после растворения кремнезема в воде. Растворы силикатов с высоким модулем состоят из мономера, димеров и полимерных силикатных ионов, коллоидных частиц. Концентрация полимеризованных разновидностей кремниевой кислоты растет по мере увеличения силикатного модуля.

Жидкими стеклами принято называть растворы силикатов с мольным соотношением меньше четырех. Применяемые в промышленности растворы силиката натрия характеризуются мольным отношением $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}]$ от 1,8 до 4 (обычно 2 и 3,3) и содержа-

нием SiO_2 от 25 до 30 мас. %. Свойства растворов силиката натрия подробно описаны Вейлом [219].

Низкомодульные силикаты натрия и калия производят в виде стекол, кристаллических и аморфных порошков (гидратированных и безводных) и водных растворов. Щелочные силикаты с модулем менее 2,0 быстро растворяются как в горячей, так и в холодной воде. Менее щелочные силикаты плохо растворяются даже в горячей воде, а высокомодульные — лишь под действием острого пара. При одинаковых условиях силикаты калия растворяются быстрее, чем силикаты натрия.

Важными параметрами жидких стекол являются плотность раствора, процентное содержание кремнезема и щелочи, вязкость. Вязкость — наиболее важный показатель свойств жидкого стекла при его применении в реальных технологиях. Она определяется природой щелочного катиона, модулем, концентрацией и температурой. При увеличении модуля вязкость натриевого жидкого стекла резко возрастает. Вязкость жидких стекол сильно зависит от концентрации SiO_2 . Например, критическая концентрация твердой фазы, выше которой вязкость резко возрастает, в растворе силиката натрия с модулем 3,22 составляет 37,6%.

Кинетика растворения силикатов щелочных металлов существенно зависит от температуры: при увеличении температуры и продолжительности нагревания вязкость системы существенно понижается. В одинаковых условиях силикаты калия более вязкие, чем силикаты натрия. Для смесей силикатов натрия и калия характерно появление максимума вязкости при определенном соотношении компонентов, что особенно проявляется в случае высокомодульных силикатов.

Начальные свойства щелочных силикатов как доступных источников коллоидного кремнезема во многом определяют структурные характеристики конечных материалов (золей, порошков, микро- и мезопористых сорбентов). Приводимые в литературе данные по составу структурных единиц в растворах силикатов получены разными методами и дают лишь самые общие представления о природе этих систем. По данным Айлера [1] в водных растворах силикатов натрия между мономером и полимерными силикатными анионами существует химическое равновесие. В концентрированных растворах силикатов при мольном отношении $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}]$ от 1 до 0,5 содержатся, главным образом, ионы SiO_3^{2-} и $\text{SiO}_2(\text{OH})^-$, в то время в растворах с отношением $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}] > 2$ могут присутствовать

полисиликатные ионы размером менее 30 нм. Исследования, проведенные методом динамического светорассеяния, показали, что большая часть силикатов в концентрированных растворах силикатов находится в виде коллоидных частиц размером от 30 и 100 нм. Расчет радиуса частиц из величины коэффициента диффузии выполнен, исходя из предположения наличия плотных частиц сферической формы, хотя закономерности изменения вязкости указывают на то, что плотность частиц ниже, чем у аморфного кремнезема.

Показано также, что разбавленные растворы силикатов натрия с мольным отношением 2,2, 3,3 и 3,9, которые были получены из концентрированных систем, содержат, соответственно, три типа коллоидных частиц с радиусами 0,4–0,6, 2,5–13, 75–85 нм [220].

Ранее Айлер [1], исследуя состояние кремниевых кислот в растворах силиката натрия ($[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}] = 3,22, 28,7$ мас. % SiO_2) колориметрическим методом, основанным на образовании желтого β -кремнемолибденового комплекса, и параллельно проводя экстракцию коллоидных частиц тетрагидрофураном, пришел к выводу, что эти растворы содержат 10 мас. % мономера, 15 мас. % олигомеров и 75 мас. % коллоидных частиц размером 1,8–1,9 нм. Эти выводы нашли подтверждение в работе Бёшеля и др. [220]: более 90% кремнезема проходит через фильтр, при этом отсекаются молекулы с молекулярной массой 10 000 г/моль, соответствующие размеру частиц 2,5 нм.

Концентрированные растворы силикатов можно хранить в течение длительного времени, в то время как разбавленные подвергаются старению. Скорость деполимеризации в разбавленных растворах (от 12 до 23 мг/л) зависит не только от pH и концентрации SiO_2 , но также от природы и концентраций добавленных электролитов, причем наиболее сильное влияние на константу скорости оказывает pH.

Тот факт, что уменьшение концентрации ионов гидроксила (величины pH) при разбавлении концентрированных растворов силикатов приводит к поликонденсации и образованию полимерных форм и коллоидов, отмечен еще в ранних исследованиях [221]. В зависимости от условий приготовления в растворах силиката калия могут присутствовать частицы со средним диаметром 4–8 нм.

Стабильность силикатных растворов сильно зависит от pH системы. Добавление кислот или веществ кислой природы вызывает гелеобразование. Нейтрализация растворов силиката натрия кислотами приводит к получению золь и лежит в основе получения силикагелей.

При таком способе синтеза золей их агрегативная устойчивость чрезвычайно низка из-за большой концентрации продуктов реакции нейтрализации. Чаще всего при концентрации кремнезема выше 1–2% образуется гель, который при удалении электролитов редуцируется (пептизируется).

Скорость гелеобразования зависит от концентрации кремнезема, силикатного модуля, природы кислоты-осадителя. Минимальное время гелеобразования обычно наблюдается при pH около 7,0, а максимальная стабильность — при pH 1,8–2,2. Щелочные растворы жидких стекол (pH выше 10,6) обычно устойчивы и могут храниться неограниченное время.

Щелочные силикатные растворы не совмещаются с большинством органических, смешивающихся с водой, растворителей. Добавление спиртов и кетонов вызывает разделение системы на две фазы (слоя), причем силикат концентрируется в нижнем слое. Это связано с дегидратирующим, высаливающим действием водорастворимых органических веществ. С растворами щелочных силикатов совместимы некоторые органические жидкости, такие как многоатомные спирты, гликоли, глицерин, полиэтиленгликоли.

Силикат натрия применяется:

- в качестве прекурсора при синтезе гидрозолей кремнезема ионообменным методом;
- как прекурсор при получении силикагелей;
- в композициях с золями при получении мезопористых адсорбентов;
- при получении гибридных материалов;
- в составе моющих средств и чистящих композиций;
- в производстве цемента, при получении покрытий, огнеупорных материалов, в составе термостойких красок и т. д.;
- как связующее в точном литье.

При взаимодействии с диоксидом углерода или серной кислотой и влагой силикаты натрия образуют гидратированные соли — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Эти реакции приводят к увеличению объема системы, уменьшению их прочности и образованию белой поверхностной пленки. Силикаты калия предпочтительны при получении некоторых специальных кислотостойких цемента, так как они меньше выветриваются.

Дегидратированные силикатные пленки обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Минимальную проводимость имеют

пленки, содержащие эквимолекулярные количества щелочных оксидов калия и натрия.

Растворимые силикаты лития находят меньшее применение по сравнению с силикатами натрия и калия. Силикаты лития, получаемые обычными методами при плавлении кремнезема и карбоната лития, не растворяются в воде. Их синтезируют растворением предварительно полученных золь или гелей кремнезема в водном растворе гидроксида лития. Силикаты лития находят применение при получении высокотемпературной керамики. Их используют в качестве связующего компонента в составе водорастворимых самоотверждающихся коррозионных защитных красок, содержащих цинк. В специальных случаях производят силикаты рубидия и цезия, а также смешанные щелочные силикаты.

Среди силикатов особое место занимают силикаты четвертичного аммония (СЧАО), свойства которых отличаются от свойств обычных жидких стекол. Их получают растворением гелей кремнезема в водном растворе четвертичного аммониевого основания и выпускают в виде водных растворов или порошков, легко растворимых в воде даже при комнатной температуре. Модуль СЧАО соответствует диапазону отношений $[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$ от 0,25 до 12,5. Водные растворы высокомолекулярных силикатов характеризуются очень низкой вязкостью вплоть до концентраций 50% SiO_2 .

Силикаты четвертичных аммониевых оснований достаточно хорошо совместимы с растворимыми в воде органическими растворителями, включая спирты и кетоны. При температуре от 250 до 300 °С четвертичные аммониевые основания в составе силикатов разлагаются, из системы от 88 до 100% летучих компонентов удаляется.

4.2. Полисиликаты

Силикатные системы, имеющие отношение $[\text{SiO}_2] : [\text{M}_2\text{O}]$ от 4 : 1 до 25 : 1, обычно называют полисиликатами. Полисиликаты представляют собой щелочные водные силикатные системы, занимающие промежуточное положение между зольями с плотными частицами и жидкими стеклами.

Свойства полисиликатных систем существенно зависят от природы щелочного катиона [222–230, 368]. При получении полисиликатов натрия гелеобразование обычно наблюдается сразу после добавления к концентрированному золью щелочи в количествах,

обеспечивающих соотношение $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}]$ от 100 : 1 до 5 : 1. Характерно, что образующиеся гели после нагревания разжижаются. Это дает возможность приготовить полисиликаты, имеющие соотношение $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}]$ от 4,0 до 6,0, из золь с концентрацией 10–30% SiO_2 и размером частиц 5–25 нм. Более продолжительное нагревание вызывает дестабилизацию такой системы и вторичное образование геля.

Особое практическое значение имеют силикаты лития состава, соответствующего молярному соотношению $[\text{SiO}_2] : [\text{Li}_2\text{O}]$ от 4 до 25. В отличие от полисиликатов калия и натрия, нагревание полисиликатов лития примерно до 60 °C вызывает затвердевание системы: появляется белая масса, которая при последующем охлаждении до 25 °C в течение нескольких часов разжижается до однородной системы. Полисиликаты калия более устойчивы к гелеобразованию, их можно получить из золь с концентрацией 150–300 г/л в интервале молярных соотношений $[\text{SiO}_2] : [\text{K}_2\text{O}]$ от 11 : 1 до 24 : 1.

Полисиликаты получают из гидрозолей кремнезема, содержащих частицы размером 5–25 нм, при введении щелочных реагентов. Добавление растворов щелочных металлов в золи приводит к мгновенному образованию вязких суспензий в виде белой массы, что свидетельствует о коагуляции частиц. Структурированная система постепенно самопроизвольно редиспергируется (пептизирует), происходит ее осветление, уменьшение вязкости [223]. На рис. 4.1 представлены данные, характеризующие уменьшение мутности золя, в котором содержание щелочных гидроксидов соответствует молярному соотношению $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}] = 3$. Из анализа представленных зависимостей следует, что мутность исследованных систем уменьшается во времени, происходит распад предварительно образовавшихся агрегатов, однако скорость этого процесса зависит от природы щелочи. Так, глубокое осветление золя (концентрация SiO_2 40,0 г/л) после добавления гидроксида калия до достижения отношения $[\text{SiO}_2] : [\text{K}_2\text{O}] = 3,0$ протекает примерно за 1,5 ч, гидроксида натрия — за 22,0 ч, гидроксида лития — за 40,0 ч. Уменьшение мутности со временем указывает на распад предварительно образовавшихся агрегатов, скорость которого зависит от природы щелочи. Специфическое влияние катионов щелочи на процесс пептизации соответствует ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

Основной химический процесс при получении полисиликатов — деполимеризация частиц кремнезема. Закономерности реакции

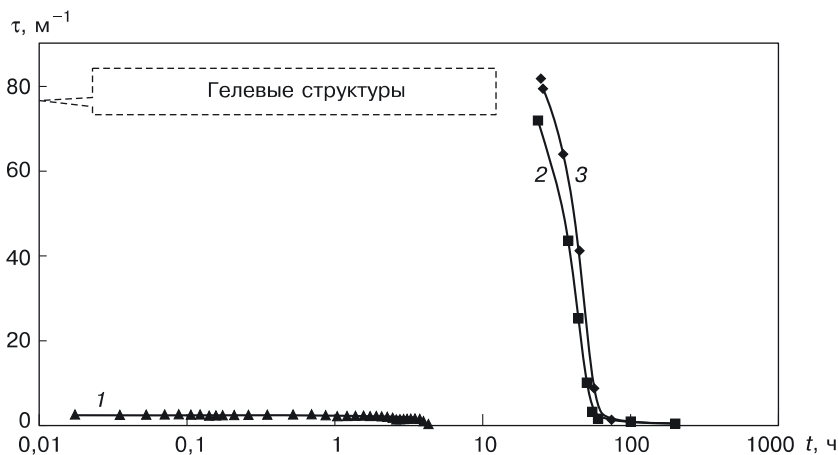


Рис. 4.1. Изменение мутности систем (τ) в процессе старения при мольном отношении $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}] = 3$ и $c_{\text{SiO}_2} = 41,0$ г/л: 1 — KOH, 2 — NaOH, 3 — LiOH [223]

деполимеризации исследованы в меньшей степени по сравнению с реакцией поликонденсации кремниевых кислот в водных растворах.

4.3. Кинетика деполимеризации кремнезема

Деполимеризация кремнезема протекает в ходе взаимодействия частиц золя с гидроксидами щелочных металлов, расщепления силоксановых связей Si–O и образования силанольных групп Si–OH. В сильноокислых средах деполимеризация — результат каталитического влияния ионов H^+ . При $\text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}}$ катализатором деполимеризации и растворения кремнезема являются ионы гидроксила, диффузия которых к атомам кислорода в мостиках Si–O–Si ослабляет связь Si–O [16, 231]. Деполимеризация приводит к растворению кремнезема.

Анализ кинетических закономерностей показывает, что процесс деполимеризации включает несколько стадий: индукционный период, период заметного увеличения количества «активной» фракции кремниевых кислот, достижение максимальной концентрации и ее последующее уменьшение с переходом в область квазиравновесного состояния.

Наиболее распространенным методом исследования процесса деполимеризации является колориметрический анализ. Кинетика реакции образования окрашенного кремнемолибденового комплекса позволяет

определить концентрацию растворенного кремнезема, оценить степень деполимеризации частиц в присутствии щелочных гидроксидов. Кинетика деполимеризации кремнезема представляет интерес в связи с тем, что различные разновидности водных дисперсий кремнезема широко распространены в природе и в технологиях.

Процесс растворения дисперсного кремнезема золей, гидрогелей и ксерогелей при добавлении щелочей рассмотрен в ряде работ, однако многие вопросы кинетики деполимеризации остаются дискуссионными. По данным Айлера [1] скорость растворения высокодисперсных частиц размером 1,9–3,5 нм в растворе NaOH постоянна, что рассматривается как результат двух противоположно направленных процессов. С одной стороны, растет реакционная способность кремнезема по мере его растворения и уменьшения радиуса частиц. С другой стороны, проявляется обратный эффект, так как площадь поверхности частиц, на которой протекает реакция, уменьшается (модель «сжимающейся» сферы).

Колориметрические исследования показали, что кривые растворения высокодисперсных частиц золя аморфного кремнезема имеют сложный многостадийный характер [2, 3]. Скорость деполимеризации растет при увеличении концентрации исходного золя, количества вводимых щелочных гидроксидов, температуры, а также в условиях перемешивания.

Деполимеризация сопровождается локальным уменьшением величины pH в зоне реакции, поэтому перемешивание способствует отводу ионов H^+ и увеличению концентрации ионов OH^- вблизи поверхностного слоя, росту скорости деполимеризации (растворения) частиц. Кинетические зависимости начальной стадии процесса с позиций формальной химической кинетики могут быть описаны уравнением:

$$v = k_{эф} [SiO_2]^n [OH^-]^m, \quad (4.1)$$

где $[SiO_2]$, $[OH^-]$ — концентрации SiO_2 и ионов OH^- ; $k_{эф}$ — эффективная константа скорости процесса.

Учитывая, что суммарная поверхность частиц s , содержащая твердую фазу объемом V и плотностью ρ , может быть рассчитана по соотношению

$$s = s_{уд} V \rho, \quad (4.2)$$

кинетическое уравнение можно записать в виде:

$$v = k_{эф} [MeOH]^m s^n. \quad (4.3)$$

Сведения о порядке реакции, приводимые разными исследователями, противоречивы. Эффективные порядки реакции деполимеризации на начальной стадии – дробные величины и изменяются в пределах от 0,3 до 1,1. Это свидетельствует о сложном характере исследуемого процесса уже на начальной его стадии [223, 224]. По другим данным, скорость растворения прямо пропорциональна концентрации щелочи при pH около 12 [232]. В тех же условиях получен и нулевой порядок реакции [233]. В работе Оттерстедта и др. [233] кинетические кривые растворения аэрогелей кремнезема в воде рассмотрены на основе модели, учитывающей существование двух кинетически неэквивалентных типов поверхностных атомов.

Сопоставление данных колориметрического анализа и кислотно-основного титрования позволило проследить за кинетикой уменьшения концентрации щелочных гидроксидов в процессе деполимеризации. Расчеты показали, что при одинаковых условиях гидроксид натрия реагирует с частицами кремнезема за 25 мин при соотношении $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}]$, равном 80, а при соотношении, равном 10, — в течение примерно 3 ч. К этому времени модуль растворимой фракции становится близким к единице, т. е. в составе водной фазы находятся ионы SiO_3^{2-} [224].

Данные о влиянии температуры на процесс деполимеризации противоречивы. По данным Шабановой и др. [225], эффективная энергия активации на начальной стадии процесса составляет около 16 кДж/моль, т. е. она достаточно низка. По данным других исследователей, энергия активации растворения кремнезема может принимать значение от 60 до 90 кДж/моль. Таким образом, приводимые величины отличаются в несколько раз [232–235].

Разрушение силоксановых связей в ходе деполимеризации сопровождается ростом реакционной способности кремнезема, проявляющейся в реакции с гептамолибдатом аммония. Кинетические закономерности образования β -кремнемолибденового комплекса могут быть использованы для контроля за изменением фракционного состава различных («активных») форм кремниевых кислот в процессе старения. Старение золь кремнезема после добавления щелочных гидроксидов включает несколько стадий: индукционный период, стадия заметного роста «активных» фракций кремниевых кислот до достижения максимальной концентрации, последующий период уменьшения концентрации «активных» фракции и после длительного старения системы переход в квазиравновесное состояние. Концентрация низших фракций кремнезема («условный мономер»,

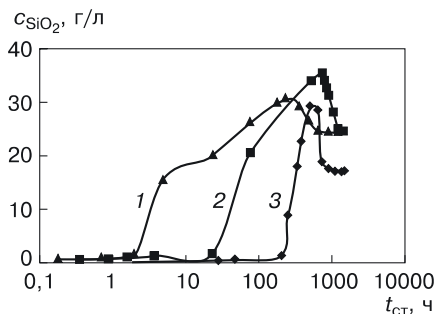


Рис. 4.2. Кинетика роста концентраций «условного мономера» (мономер и димеры, время реакции — 10 мин) в процессе старения золя. $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}] = 3$, $c_{\text{SiO}_2} = 41,0 \text{ г/л}$: 1 — KOH; 2 — NaOH; 3 — LiOH [223]

мономерные и димерные кремниевые кислоты) заметно растет после индукционного периода, продолжительность которого увеличивается при переходе от KOH к NaOH примерно в 10 раз и в 100 раз при переходе от KOH к LiOH (KOH ~ 2 ч, NaOH ~ 22 ч и LiOH ~ 200 ч) (рис. 4.2). Эта закономерность соответствует увеличению эффективности влияния катионов на процесс деполимеризации в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Эффективность влияния катионов на кинетику растворения частиц кремнезема изменяется в ходе процесса. Так, влияние катионов на скорость растворения кремнезема при модуле 10 на начальной стадии процесса (время реакции менее 30 мин) соответствует ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, а через 5 ч реакции ряд принимает вид $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, т. е. в ходе реакции происходит его обращение. Степень растворения кремнезема (отношение растворимой фракции к общей концентрации кремнезема) в ходе реакции изменяется аналогично.

Характер влияния природы катионов на процесс деполимеризации зависит от модуля системы — количества щелочи, добавленной в золь. По данным Анацкого и Ратинова [232], размер частиц в низкомодульных системах (1–5 M SiO_2) увеличивается от 1,0 до 4,5 нм при росте мольного соотношения от 1,5 до 2 и не зависит от природы катиона. При повышении модуля выше 4 характер зависимости в этих системах изменяется, появляется излом, наклон прямой уменьшается.

Взаимодействие щелочного гидроксида с кремнеземом начинается в поверхностном слое частиц и продолжается в их объеме, т. е. протекает как «твердофазная» реакция. Этот процесс включает диф-

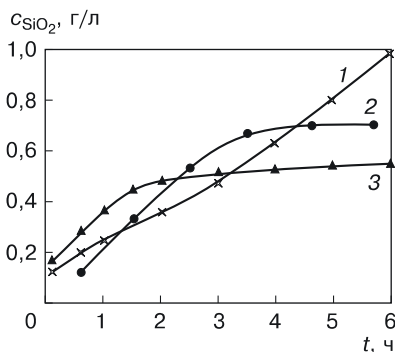


Рис. 4.3. Кинетические кривые изменения концентрации силикатов в ультра-фильтрате при введении в золь гидроксидов: 1 — LiOH; 2 — KOH; 3 — NaOH (соотношение $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}] = 10$; 298 K, $c_{\text{SiO}_2} = 112$ г/л) [225]

фузию ионов к поверхности частиц и в их объем, разрыв силоксановых связей под действием ионов OH^- и образование поверхностных полисиликатных анионов. Переход силикатных ионов в раствор приводит к растворению кремнезема (предельная деполимеризация). По результатам исследований состава полисиликатов и водной фазы этих систем (ультрафильтратов) методами потенциометрического титрования и колориметрического анализа, концентрация щелочи в составе ультрафильтратов уменьшается, а количество растворенного кремнезема растет (рис. 4.3 и 4.4).

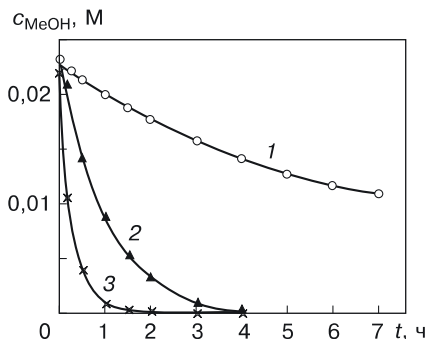


Рис. 4.4. Кинетика уменьшения концентрации гидроксидов щелочных металлов в ультрафильтрате: 1 — LiOH; 2 — KOH; 3 — NaOH (соотношение $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}] = 10$; $c_{\text{SiO}_2} = 112$ г/л; 298 K) [225]

Учитывая влияние перемешивания, а также низкие значения энергий активации, можно предполагать, что процесс растворения протекает в переходной (диффузионно-кинетической) области.

При $\text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}}$ катализатором реакции деполимеризации являются ионы гидроксила. В сильнокислых золях деполимеризация — результат каталитического влияния ионов H^+ , диффузия которых к атомам кислорода в мостиках Si-O-Si ослабляет связь Si-O . Деполимеризация приводит к растворению кремнезема. Величину растворимости кремнезема в воде (125–145 мг/л) рассматривают как стационарную концентрацию кремниевой кислоты и силикатов, устанавливающуюся в системе в процессе поликонденсации–деполимеризации. По данным работы [237], в области pH 4,0–7,0 растворимость кремнезема изменяется мало, а при $\text{pH} > 7,0$ она возрастает вследствие образования в растворе молекул (ионов) силикатов.

Часто считают, что при $\text{pH} > 10,7$ кремнезем полностью деполимеризуется до монокремниевой кислоты. Однако, как показано в работах ряда исследователей [221–230], процессы деполимеризации в сильнощелочных средах сопровождаются вторичной поликонденсацией, приводящей к образованию полимерных форм кремниевых кислот. Это явление обнаруживается при исследовании состояния кремниевых кислот методом колориметрического анализа. На рис. 4.5 представлены закономерности изменения концентрации

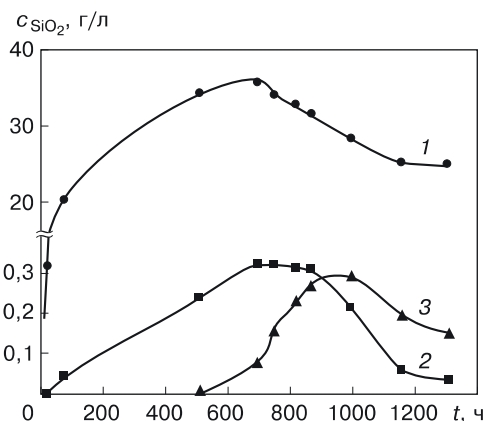


Рис. 4.5. Кинетика изменения концентраций растворимого кремнезема в процессе старения золя ($[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}] = 3,0$): 1 — условный мономер (время цветной реакции — 10 мин); 2 — олигомеры (время реакции — 30 мин); 3 — высшие олигомеры (время реакции — 40 мин) [223]

«активных» фракций (10 и 30 мин цветной реакции) кремниевых кислот при образовании полисиликата натрия из золя. На первом этапе старения концентрация мономера в полисиликатной системе растет, достигает максимального значения, а затем уменьшается. Примерно через 3 ч после введения в золь щелочных гидроксидов в системе появляются олигомерные фракции, суммарная концентрация которых изменяется симбатно концентрации мономера: в процессе старения концентрация олигомеров сначала растет, достигает максимума, а затем уменьшается, как и концентрация мономера. Аналогичными являются закономерности для полисиликатов калия и лития (см. рис. 4.2).

Индукционный период характеризует процесс взаимодействия щелочных гидроксидов с кремнеземом (по типу «твердофазной» реакции), который приводит к разрыву силоксановых связей под действием ионов OH^- , разрыхлению частиц и образованию поверхностных полисиликатных ионов.

Концентрация «активных» фракций кремнезема продолжает изменяться в процессе длительного старения полисиликатных систем. Максимальная концентрация «условного мономера» мало зависит от природы щелочного катиона и по данным исследований составляет от 75 до 87% от общей концентрации SiO_2 . В то же время скорость процессов существенно зависит от природы катиона щелочного гидроксида. После длительного старения суммарная концентрация «активных» фракции кремниевых кислот (в процентах от общей концентрации кремнезема) составляет приблизительно 60, 62 и 42% (соответственно для систем, содержащих KOH , NaOH и LiOH).

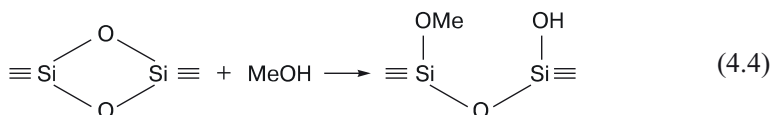
Наблюдаемая зависимость содержания полимерных фракций, не определяемых колориметрическим анализом, от природы щелочных гидроксидов обусловлена увеличением скорости деполимеризации кремнезема. Увеличение реакционной способности щелочных гидроксидов в ряду от LiOH к KOH совпадает с увеличением их констант основности.

Деполимеризация частиц кремнезема — сложный процесс, включающий реакцию ионообменного замещения кислых силанольных групп щелочными катионами, гидролиз и расщепление силоксановых связей. Расщепление связей Si-O рассматривается в некоторых работах [16, 23] как процесс нуклеофильного S_N2 -замещения. Ион гидроксила атакует поверхностный атом кремния, увеличивая на нем электронную плотность и ослабляя связь Si-O , которая затем гидролизуется с образованием силанольной группы и адсорбирован-

ного иона OH^- . Образовавшиеся в результате реакции силанольные группы диссоциируют и вступают в ионный обмен с катионами, что приводит к снижению pH среды.

Возможность изменения электронной структуры связи $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^+$ и непосредственно связанных с ними мостиков $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ теоретически рассмотрена в ряде работ [238–240]. Предполагается, что в группировках $\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^+$ происходит практически полный переход внешнего электрона на атом кислорода, что приводит к увеличению отрицательного заряда кислорода и усилении энергии связи $\equiv\text{Si}-\text{O}$ и, следовательно, к понижению степени связывания (кратности) мостиков $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Потенциал ионизации в ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}$ составляет 5,390, 5,138 и 4,339 эВ соответственно. При переходе от иона лития к натрию и калию эффективные радиусы гидратированных ионов и энергии их гидратации уменьшаются, растет подвижность катионов [241]. Таким образом, при переходе от верхнего члена группы к нижнему (от лития к калию в периодической таблице Менделеева) влияние катионов на кинетику деполимеризации усиливается.

Стрелко рассматривает механизм растворения кремнезема в воде [236] с позиции реакции гетеролитического разрыва связей $\text{Si}-\text{O}$ в поверхностном слое. Процесс деполимеризации осуществляется по схеме



Разрыв силоксановых связей сопровождается разрыхлением поверхностного слоя, формированием внутреннего двойного электрического слоя (со стороны твердой фазы), гидратацией и набуханием частиц. В процессе деполимеризации в зоне реакции происходит локальное уменьшение pH системы, поэтому перемешивание способствует отводу ионов H^+ и увеличению концентрации ионов OH^- вблизи поверхностного слоя. Наиболее резко концентрация ионов OH^- уменьшается в начальный период деполимеризации (параллельно с резким увеличением концентрации «активных» форм растворенного кремнезема). Далее концентрации ионов OH^- и растворенного кремнезема изменяются мало. Однако щелочность системы остается достаточно высокой даже после нескольких часов реакции. Двухстадийный характер уменьшения pH после введения в золь щелочи отмечен и для других оксидов [242].

Формирование поверхностного ионизированного гелеобразного слоя препятствует диффузии ионов гидроксила, заряженных одноименно с поверхностью, к реакционным центрам частиц и приводит к торможению процесса деполимеризации. Диффузия ионов OH^- к реакционным центрам через поверхностный слой может быть лимитирующей стадией деполимеризации.

4.4. Кинетика деполимеризации и агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема

Как уже отмечалось, введение гидроксидов щелочных металлов в гидрозоль кремнезема сопровождается потерей агрегативной устойчивости, что проявляется в помутнении, выпадении осадка или образовании геля. Исследователи отмечают, что при быстром введении щелочи в золи (например, в ходе потенциометрического титрования) щелочной золь быстро мутнеет, а потом постепенно осветляется параллельно с понижением pH. При интенсивном перемешивании титрование золя может не сопровождаться его помутнением.

Кинетика и характер коагуляционных процессов при смешении компонентов системы существенно зависят как от концентрации исходного золя, так и от природы катиона и концентрации гидроксида щелочного металла. Например, введение гидроксида лития в золь при концентрации твердой фазы выше 200 г/л вызывает образование осадка. При меньших концентрациях мутность системы заметно растет, однако осадок не выпадает. Образующаяся молокообразная дисперсная система в процессе старения постепенно осветляется, мутность уменьшается. Постепенно распадаются коагуляционные структуры, образовавшиеся в золе после добавления щелочного гидроксида, т. е. происходит пептизация агрегированных частиц. Уменьшение агрегативной устойчивости золя при введении щелочных гидроксидов наиболее заметно в случае гидроксида лития.

Пептизация первоначально образовавшихся структур, сопровождаемая уменьшением мутности, характерна для всех исследованных полисиликатных систем. Примерно через сутки оптическая плотность снижается до минимальной величины и при дальнейшем старении изменяется мало. Однако мутность пептизированных систем остается выше мутности исходного золя.

Уменьшение агрегативной устойчивости золя при его смешивании с гидроксидом щелочного металла сопровождается не только

помутнением, но и увеличением вязкости дисперсной системы или образованием геля. При одинаковых условиях эффективная вязкость пептизированных систем незначительно растет при переходе от полисиликатов калия к полисиликатам натрия и лития. Более высокой вязкости полисиликатов натрия соответствуют и более высокие значения оптической плотности этих систем, что свидетельствует о более низкой степени пептизации структур, первоначально образующихся при смешении компонентов системы. Однако при дальнейшем старении вязкость полисиликатных дисперсных систем снова увеличивается, причем скорость роста вязкости полисиликата калия становится больше, чем полисиликатов натрия и лития (рис. 4.6). Отмеченное увеличение вязкости полисиликатных систем обеспечивается ростом концентраций «активных» форм кремнезема, которые образуются в ходе вторичного процесса поликонденсации.

В процессе деполимеризации–поликонденсации в водной фазе появляются не только ионы ортосиликата щелочного металла, но также и силикатные анионы более сложной структуры, содержащие силанольные группы. К подобному выводу пришли также Шаурман и др. [235], изучавшие деполимеризацию аэрогелей кремнезема в водном растворе NaOH. Используя методы колориметрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, они показали, что деполимеризация сопровождается разрушением структуры геля, переходом в раствор фрагментов исходных частиц SiO_2 (кластеров размером 10–30 нм) и их последующим растворением.

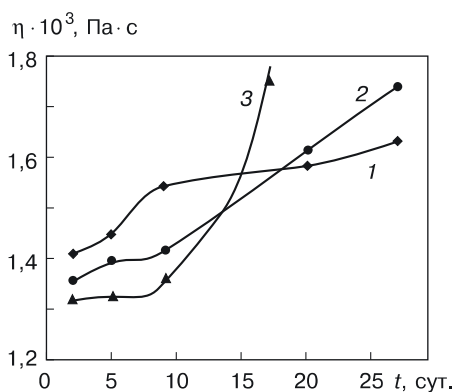


Рис. 4.6. Кинетика роста вязкости ($P = 40$ мм вод. ст.) полисиликатов: 1 — натрия; 2 — лития; 3 — калия (соотношение $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}] = 10$; $c_{\text{SiO}_2} = 112$ г/л) [2]

Вторичной поликонденсации может способствовать также различие в величинах констант диссоциации мономерных ($pK_1 = 9,8$) и олигомерных ($pK_1 = 6,8$) форм кремниевых кислот. Вторичная поликонденсация начинается после того, как щелочные гидроксиды практически полностью прореагируют с кремнеземом в ходе деполимеризации. Этот процесс сопровождается образованием линейных и пространственных форм кремниевых кислот (вторичных полимерных структур) различной степени полимеризации. После первоначального роста концентрация «активных» (низших) фракций кремнезема уменьшается, так как низкомолекулярные фракции переходят в более полимеризованные формы, которые невозможно определить колориметрическим методом. Состав полимерных фракций и, следовательно, реакционная способность полисиликатной дисперсной системы зависят от ее начальных свойств: концентрации исходных компонентов, модуля системы, агрегативной устойчивости исходного золя, размера частиц, наличия примесей, природы катиона щелочного гидроксида, температуры и т. д.

В зависимости от соотношения компонентов, силикатного модуля, концентрации кремнезема, природы щелочного гидроксида, наличия примесей и других факторов процесс деполимеризации частиц кремнезема приводит к образованию сильно лиофилизированного (но термодинамически неустойчивого) щелочного золя, геля или термодинамически устойчивой лиофильной системы (раствора силиката). Коллоидно-химический процесс перехода золя в полисиликат и жидкое стекло включает следующие основные стадии:

- коагуляция частиц золя в результате роста ионной силы раствора, в том числе при введении щелочных гидроксидов;
- пептизация первоначально образовавшихся структур, обусловленная ростом лиофильности системы;
- образование вторичных полимерных структур в растворах силикатов.

Глава 5

СИНТЕЗ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЗОЛЯ

Наибольшее применение нашли следующие методы синтеза золей кремниевой кислоты: нейтрализация растворимых силикатов кислотами, ионный обмен, пептизация свежееобразованных гелей кремниевой кислоты; электродиализ, гидролиз алкилпроизводных кремния (метод Штобера), растворение элементарного кремния, диспергирование пирогенного кремнезема, гидролиз и поликонденсация в микроэмульсиях вода/масло [1–3, 89, 243–245]. В промышленности чаще всего применяется метод ионного обмена, впервые запатентованный Бердом, основанный на использовании в качестве прекурсора силиката натрия (метод Берда), в результате которого получают концентрированные гидрозоли кремнезема с частицами сферической формы, радиусом от 3 до 20 нм (и выше) и монодисперсным характером кривых распределения по размерам (отклонение от среднего радиуса частиц составляет несколько процентов). В патентной литературе известны многочисленные модификации этого процесса.

Основные стадии синтеза гидрозолей кремнезема с плотными частицами:

- получение раствора кремниевой кислоты;
- синтез «зародышевого» золя;
- выращивание частиц;
- концентрирование золя;
- модифицирование поверхности частиц.

5.1. Получение раствора кремниевой кислоты ионообменным методом

Гидрозоли кремнезема методом ионного обмена получают из разбавленных растворов силиката натрия. В патентной литературе обычно рекомендуется применять для этих целей силикат натрия с отношением $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{O}]$, равным примерно 3,0–3,25. Устойчивость растворов кремниевых кислот (точнее, золей *in situ*), полученных по ионо-

обменной технологии, может быть повышена при снижении модуля и увеличении режима тепловой обработки силиката.

Наиболее стабильные золи получают из растворов силиката натрия с силикатным модулем, меньшим трех. Однако использование силикатов с низкими модулями для получения кремнезелей нецелесообразно вследствие относительно небольшого содержания в них целевого продукта — кремниевых кислот. Кроме того, для удаления ионов натрия из этих растворов требуется значительное количество ионообменной смолы. С другой стороны, золи, полученные из силикатов с высоким модулем (выше 2,5), обладают низкой устойчивостью. При значениях силикатного модуля более 4,5 гель образуется даже в ионообменной колонне. Таким образом, оптимально получать золи из силиката натрия с модулем 3,0–4,0.

Для получения водных растворов кремниевых кислот раствор силиката натрия с концентрацией 3,5–5,0 мас. % SiO_2 пропускают через колонку с катионитом (например, марки КУ-2) в H^+ -форме. На выходе отбирают фракцию с pH 2,7–3,0. Ионообменный метод обеспечивает высокую чистоту раствора кремниевой кислоты при условии тщательной промывки катионита от примесей серной кислоты, используемой для регенерации ионообменной смолы. Растворы кремниевой кислоты считают достаточно очищенными от электролитов, если их удельная проводимость составляет $1,7 \cdot 10^{-2}$ См/м (2,0 мас. % SiO_2) при 28 °С. После пропускания раствора кремниевой кислоты через слой анионита (например, марки АВ-17, 8 ч) в OH^- -форме величина pH раствора увеличивается до 3,8, а удельная проводимость составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ См/м. Таким образом, последовательное использование катионита и анионита позволяет получать водные растворы кремниевой кислоты с достаточно низким содержанием электролитов.

Важный параметр — скорость пропускания силиката натрия через катионит. Время пребывания кремниевой кислоты в колонке не должно превышать 1 ч, так как в растворе с концентрацией кремниевой кислоты 3,5–4,0 мас. % SiO_2 и pH 4–6 образование геля происходит через 2,0–3,5 ч.

При любых технологиях необходимо создание условий, обеспечивающих агрегативную устойчивость зелей в процессе синтеза. Это достигается прежде всего оптимальными величинами pH и минимально допустимыми концентрациями электролитов.

5.2. Синтез «зародышевого» золя

Образование зародышей новой фазы в концентрированных растворах кремниевой кислоты происходит уже на стадии ионного обмена. Вытекающие из ионообменной колонки кислые растворы состоят в основном из полимерных форм кремниевой кислоты; содержание мономера в них незначительно, концентрация «активного кремнезема» резко уменьшается уже через 0,5 мин установления pH.

В таких системах дальнейшая поликонденсация протекает, главным образом, по механизму изотермической переоконденсации, в результате которой менее полимеризованные частицы растворяются, а более полимеризованные (более крупные) растут. Увеличение pH и температуры способствуют росту скоростей поликонденсации и изотермической переоконденсации, поэтому раствор кремниевой кислоты после добавления щелочи (pH 7,0–7,5) термически обрабатывают (кипятят). Щелочные условия необходимы также и для обеспечения агрегативной устойчивости золя в процессе роста частиц. В ходе поликонденсации уменьшается концентрация силанольных групп, pH резко увеличивается, особенно в начальный период (20–30 мин) кипячения. За это время концентрация ионов гидроксидов возрастает более чем в 10 раз, а размер частиц достигает 4,0–6,0 нм. По данным Александера [13], нагревание от 60 до 100 °C приводит к образованию в растворе частиц размером 5–6 нм. Полученный после термообработки золь, как показано Бердом, может быть сконцентрирован упариванием до 10–15 мас. % SiO_2 [250].

Для получения высококонцентрированных и устойчивых гидрозолей кремнезема следует укрупнить частицы, обеспечив монодисперсность системы. Рост частиц необходим не только для повышения устойчивости и концентрирования золя — он во многих случаях дает возможность получать золи различного целевого назначения.

5.3. Выращивание частиц золя путем подачи «питателя»

Универсальный метод получения монодисперсного золя с заданным размером частиц вплоть до 150 нм разработан Бехтольдом и Снайдером [251]. Раствор силиката натрия с массовой концентрацией $\text{SiO}_2 \sim 3,5\%$ пропускают через слой катионита в водородной форме. В процессе ионного обмена ионы натрия удаляются из раствора, при этом образуется раствор кремниевой кислоты. Далее этот раствор

стабилизируют добавлением щелочи до установления pH 7,0–7,5. Термообработка раствора (кипячение) в течение примерно одного часа необходима, чтобы ускорить процесс формирования частиц — ядер конденсации. Для дальнейшего роста частиц в полученный золь добавляют при кипячении свежеприготовленный раствор кремниевой кислоты (золь «подпитывают»). К наиболее важным условиям получения монодисперсного золя относятся качество «питателя» и скорость его подачи, так как при изменении pH состояние («активность») кремниевых кислот в растворе изменяется практически мгновенно. В качестве «питателя» используют как кислые, так и щелочные растворы кремниевой кислоты. С повышением pH и при хранении раствора растет молекулярная масса полимерных разновидностей кремниевой кислоты, следовательно, уменьшается скорость их растворения, что нарушает режим роста частиц.

Рост частиц можно проводить при постоянном объеме системы с одновременным упариванием, что позволяет концентрировать золь. При проведении процесса в таких условиях воды должно выпариваться столько, сколько ее поступает с питателем. Отложение кремнезема на горячих стенках реактора нарушает режим роста частиц, что приводит к увеличению полидисперсности и уменьшению устойчивости золя.

Процесс роста частиц с одновременным концентрированием с помощью упаривания требует строгого регулирования величины pH и скорости подачи «питателя». Скорость подачи «питателя» должна обеспечивать такой режим процесса, при котором поликонденсация протекает на поверхности частиц, а новые центры гетерогенности в объеме системы не образуются. Кроме того, оптимальная скорость подачи «питателя» способствует однородному росту частиц с сохранением их сферической формы. При проведении процесса со скоростями подачи «питателя» больше критических частицы практически не растут, так как вводимая в золь кремниевая кислота не успевает на них конденсироваться, создаются пересыщения и возникают новые центры конденсации [2, 3].

Во время синтеза pH системы необходимо поддерживать в пределах 8,0–10,0. При понижении pH ниже 7,0 резко возрастает опасность гелеобразования, а в сильнощелочных средах растет скорость деполимеризации. Поддерживать оптимальные значения pH можно двумя способами: периодически добавлять в реактор соответствующий раствор гидроксида щелочного металла (или аммония) или устанавливать нужную щелочность в исходном золе перед добавле-

нием кислого «питателя». Более мягко регулировать pH можно при чередовании подачи кислого и основного «питателя» таким образом, чтобы в конце синтеза pH золя не превышал 9,0. После окончания подачи «питателя» золь следует термически обрабатывать не менее 1 ч. В это время происходит растворение высокодисперсной фракции SiO_2 и ее конденсация на частицах. Вероятность нарушения режима роста частиц возрастает по мере увеличения концентрации кремнезема.

Процесс можно вести без упаривания или при частичном упаривании, возвращая дистиллят в систему. В первом случае массовая концентрация остается постоянной, а число частиц уменьшается.

Максимальная скорость роста частиц ω пропорциональна поверхности частиц

$$\omega = ks = ks_{0\text{уд}}V = \frac{6kc_0}{d_0\rho_0}, \quad (5.1)$$

где d_0 — диаметр частиц, м; ρ_0 — плотность частиц, кг/м^3 ; c_0 — концентрация SiO_2 , кг/м^3 ; V — объем золя, м^3 ; s — поверхность частиц, м^2 , $s_{0\text{уд}}$ — удельная поверхность частиц, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Соотношение (5.1) можно записать в виде

$$\omega = \frac{6k c_t}{\rho_t d_t}, \quad (5.2)$$

где c_t , d_t , ρ_t — концентрация SiO_2 , размер и плотность частиц в момент времени t , м^3 .

Если принять, что в процессе роста частиц новые частицы не образуются, справедливо следующее соотношение:

$$\frac{c_0 V_0}{V_{\text{ч}0} \rho_0} = \frac{c_t V_t}{V_{\text{ч}t} \rho_t}, \quad (5.3)$$

где $V_{\text{ч}0}$, $V_{\text{ч}t}$ — объемы частиц в исходном золе и в момент времени t , м^3 ; V_0 , V_t — объемы золя в начальный момент и в момент времени t .

При условии, что плотность частиц и их концентрация (число частиц) в начальный и конечный момент времени одинаковы, получим выражение:

$$d_t = d_0 \sqrt[3]{\frac{c_t V_{\text{ч}t}}{c_0 V_{\text{ч}0}}}, \quad (5.4)$$

Объединяя выражения (5.2) и (5.4), получаем:

$$\omega = k \frac{6c_t \sqrt[3]{c_0 V_0}}{\rho d_0 \sqrt[3]{c_t V_t}} \quad (5.5)$$

или

$$\omega = k s_{0\text{уд}} c_t^{2/3} c_0^{1/3} \left[\frac{V_0}{V_t} \right]^{1/3}. \quad (5.6)$$

При оптимальном режиме можно добиться следующего соотношения между скоростью роста частиц ω и скоростью подачи «питателя» $\omega_{\text{кр}}$:

$$\omega = \frac{\omega_{\text{кр}} c_{\text{п}}}{V_t}, \quad (5.7)$$

где $c_{\text{п}}$ — концентрация SiO_2 в «питателе».

Из соотношений (5.6) и (5.7) следует выражение для критической скорости подачи «питателя», $\omega_{\text{кр}}$:

$$\omega_{\text{кр}} = k s_{0\text{уд}} c_0^{1/3} c_n^{-1} V_t^{2/3} V_0^{1/3} c_t^{2/3}. \quad (5.8)$$

Это уравнение описывает наиболее общий случай протекания процесса при переменных c_t , $c_{\text{п}}$, V_t .

Проведение процесса в условиях постоянства концентрации (без упаривания) требует соблюдения условия $c_0 = c_{\text{п}} = c_t$. Тогда уравнение (5.4) можно записать в виде

$$d = d_0 \sqrt[3]{\frac{V_t}{V_0}}, \quad (5.9)$$

что позволяет определить объем подаваемого «питателя» V_t .

Уравнение (5.8) принимает вид:

$$\omega_{\text{кр}} = k s_{0\text{уд}} (V_t)^{2/3} (V_0)^{1/3}. \quad (5.10)$$

Так как $V_t = V_0 + V_{\text{п}}$, то

$$\omega_{\text{кр}} = \frac{dV_{\text{п}}}{dt} = k s_{0\text{уд}} (V_{\text{п}} + V_0)^{2/3} V_0^{1/3}. \quad (5.11)$$

После интегрирования (5.11) получаем уравнение, позволяющее рассчитать время синтеза:

$$t = \frac{3}{k s_{0\text{уд}}} \left[\left(\frac{V_t}{V_0} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (5.12)$$

Скорость подачи «питателя» можно непрерывно увеличивать в соответствии с уравнением:

$$\omega_t = \omega_0 \left(\frac{V_t}{V_0} \right)^{2/3}. \quad (5.13)$$

Проведение процесса при постоянном объеме (в условиях упаривания) требует соблюдения условия $V_t = V_0$:

$$\omega_{\text{кр}} = \frac{dV_{\text{п}}}{dt} = s_{0\text{уд}} c_t^{2/3} c_0^{1/3} c_{\text{п}}^{-1} V_0^{1/3}. \quad (5.14)$$

При условии $c_0 = c_{\text{п}}$ максимальная скорость роста частиц $\omega_{\text{кр}}$ может быть рассчитана по уравнению

$$\omega_{\text{кр}} = \frac{dV_{\text{п}}}{dt} = k s_{0\text{уд}} \left(\frac{c_t}{c_0} \right)^{2/3} V_0. \quad (5.15)$$

При определении времени протекания процесса учитываем, что $V_t = V_0$. Тогда

$$c_t V_t = c_0 V_0 + c_{\text{п}} V_{\text{п}}; \quad (5.16)$$

$$c_t = \frac{c_0 V_0 + c_{\text{п}} V_{\text{п}}}{V_t}. \quad (5.17)$$

После интегрирования соотношения (5.15), получаем:

$$t = \frac{3}{k s_{0\text{уд}}} \left[\left(\frac{c_t}{c_0} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (5.18)$$

Учитывая размерность величин, входящих в (5.15): c (г $\text{SiO}_2/\text{м}^3$), V (м^3), $\omega_{\text{кр}}$ ($\text{м}^3/\text{ч}$), $s_{0\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г SiO}_2$), максимальная скорость роста частиц $\omega_{\text{кр}} = 5$ нм/ч, а константа k равна $5 \cdot 10^{-3}$ г $\text{SiO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при 373 К (патентные данные).

Согласно уравнению (5.15), скорость подачи кремниевой кислоты можно увеличивать в ходе процесса, что позволяет сократить время синтеза.

Скорость подачи «питателя» — наиболее важный фактор регулирования дисперсности золя. Для получения монодисперсного золя необходимо обеспечить равномерную подачу «питания» при интенсивном перемешивании, а также процесс роста частиц проводить за наиболее короткое время (осуществлять подачу «питания» в оптимальном режиме). Кроме того, рост частиц зависит от концентрации кремниевой кислоты в «питателе», количества щелочи, вводимой в систему на начальных этапах процесса. Скорость подачи «питателя» можно варьировать непрерывно или ступенчато. Наиболее мягкие условия синтеза достигаются при проведении процесса в условиях частичного упаривания.

Недостаток метода выращивания частиц с добавлением «питателя» связан с малой скоростью роста частиц. Проведение процесса в автоклаве при увеличении температуры и, соответственно, давления существенно ускоряет рост частиц. Например, при температуре около $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении около $4,93 \cdot 10^5\text{ Па}$ можно достичь скорости роста, достаточной для получения частиц размером 20 нм, за 2,5–2,0 ч.

Процесс роста частиц состоит из нескольких стадий:

- отложение кремниевой кислоты на зародышах новой фазы;
- изотермическая переконденсация, в результате которой происходит увеличение размеров больших частиц за счет растворения более мелких (вследствие их более высокой растворимости);
- образование новых частиц коллоидного кремнезема при возникновении локальных пересыщений в системе.

Последний процесс сильно зависит от скорости подачи «питателя» и ее равномерности. В условиях, когда скорость подачи «питателя» не регулируется, можно получить полидисперсный золь. Для обеспечения монодисперсности золь необходимо вводить кремниевую кислоту в «зародышевый» золь при интенсивном перемешивании, а также осуществлять процесс роста частиц за более короткое время в оптимальном режиме. При большой скорости подачи «питателя» возникают локальные пересыщения, появляются новые зародыши. Потеря монодисперсности золя возможна также при использовании «старого питателя». Таким образом, скорость подачи «питателя» должна быть оптимальной — соответствовать качеству «питателя», концентрации и размеру растущих частиц, величине pH и температуре среды. Большое значение имеет интенсивность перемешивания.

Размеры частиц зольей могут быть определены методом электронной микроскопии, светорассеяния и адсорбционного титрования (метод Сирса). Метод адсорбционного титрования позволяет найти общую площадь поверхности частиц, находящихся в золе. Принимая плотность частиц равной плотности аморфного кремнезема, можно определить среднеповерхностный диаметр частиц. По данным электронной микроскопии частицы золя имеют сферическую форму (рис. 5.1).

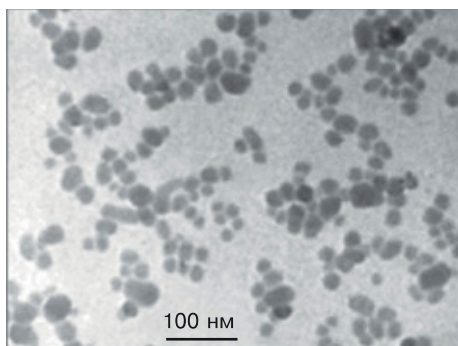


Рис. 5.1. Электронная микрофотография золя SiO_2 [3]

Методами светорассеяния и электронной микроскопии в работе Александра и Айлера [248] определены размеры частиц коммерческих зольей от 16 до 60 нм (марки *Ludox* и *Colloidal Silica*), полученных по технологии Бехтольда и Снайдера. Параллельно размер частиц рассчитан из данных по изменению удельной поверхности (метод БЭТ) высушенных зольей. Сопоставление данных показало, что среднемассовый диаметр частиц, определенный по удельной поверхности, меньше электронно-микроскопического примерно на 17%. По данным электронной микроскопии, среднемассовый диаметр частиц превышал среднечисленный всего на 26%, т. е. среднемассовый диаметр частиц больше среднечисленного в 2 раза, что характеризует монодисперсность зольей. Монодисперсность — важная характеристика коллоидной системы, так как полидисперсный состав золя способствует росту вязкости и уменьшению устойчивости дисперсной системы.

Размеры частиц, определенные методами электронной микроскопии и адсорбционного титрования, близки между собой. Однако ре-

зультаты адсорбционного титрования обычно несколько занижены по сравнению с данными электронной микроскопии, что может быть обусловлено влиянием на результаты титрования растворимой составляющей кремнезема, особенно при pH более 9,5, а также наличием несконденсированных силанольных групп внутри частиц. По разнице величин удельной поверхности, определенных методами электронной микроскопии и адсорбционного титрования, оценивают внутреннюю поверхность пор.

В качестве «зародышевого» золя могут быть использованы коммерческие золи (типа золь марки *Ludox*), размер частиц которых следует предварительно определить [249].

5.4. Концентрирование зольей

Проведение процесса, в котором стадии укрупнения частиц и концентрирования золя упариванием совмещены, создает трудности, связанные, главным образом, с выделением твердой фазы на стенках аппарата и нарушением режимов синтеза монодисперсного золя. Рост частиц можно проводить при некотором увеличении объема, т. е. при частичном упаривании. В этом случае вода, внесенная с «питателем», выпаривается не полностью, частицы растут, но их концентрация уменьшается.

Дополнительное концентрирование золя можно осуществлять методом ультрафильтрации. Такая технология особенно предпочтительна при получении концентрированных зольей с размерами частиц до 12–15 нм. За время роста частиц при постоянном объеме диаметр возрастает примерно в 2 раза (размер частиц исходного золя 5–6 нм). Это значит, что к исходному «зародышевому золю» (heel) необходимо добавить около восьми объемов «питателя», при этом максимальная концентрация составит только ~25 мас. %. Для получения золя с концентрацией 40% и выше концентрирование проводят методом ультрафильтрации.

При синтезе зольей с размерами частиц 20 нм и крупнее необходимо вводить до 30–40 и более объемов «питателя» (относительно объема зародышевого золя). В этом случае стадия роста частиц увеличивается до 20 и более часов. За это время золь, благодаря упариванию, успевает концентрироваться.

Концентрирование зольей с использованием метода ультрафильтрации позволяет проводить процесс при нормальной температуре в промышленных масштабах. Метод отличается простотой техноло-

гии, малой энергоемкостью. Основными факторами, влияющими на скорость и селективность процесса ультрафильтрации, кроме свойств мембраны, являются рабочее давление, температура, гидродинамические условия в аппарате, концентрация золя и природа стабилизирующих добавок [252, 253].

Проницаемость мембран (или удельную производительность) определяют по количеству фильтрата, получаемого в единицу времени с единицы рабочей поверхности мембраны:

$$G = \frac{V}{st}, \quad (5.19)$$

где G — удельная производительность, л/(м² · ч); V — объем фильтрата, л; t — время, ч; s — площадь поверхности мембраны, м².

Проницаемость воды через мембраны выше по сравнению с удалением воды при концентрировании золя. Это связано с влиянием концентрационной поляризации, которая особенно заметна при содержании твердой фазы более 20 мас. % SiO₂, так как с увеличением концентрации золя на поверхности мембраны образуется плотный гелеобразный слой кремнезема.

Значительное влияние на скорость процесса ультрафильтрации оказывает вязкость золя. Резкое увеличение вязкости золя при концентрации выше 35,0 мас. % обусловлено наиболее плотной упаковкой частиц в дисперсионной среде, что приводит к уменьшению устойчивости золя и гелеобразованию. Например, золь с концентрацией 45 мас. % может потерять текучесть и превратиться в гель через 3,5 мес. хранения, а при более низкой концентрации (менее 35 мас. %) вязкость практически не увеличивается в течение 6 мес. Повышение температуры и давления способствует образованию геля в приповерхностном слое мембран.

Введение в золь электролитов позволяет снизить электровязкостный эффект и, соответственно, вязкость золя, однако при этом заметно уменьшается агрегативная устойчивость дисперсной системы. Например, золь с концентрацией твердой фазы 38 мас. % и размером частиц около 15 нм имеет вязкость $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па · с и сохраняет текучесть в течение длительного времени. Добавление сульфата натрия в золь приводит к снижению вязкости примерно в 10 раз, что способствует увеличению производительности ультрафильтрации. Но одновременно с этим уменьшается устойчивость золя — он постепенно превращается в гель. Например, при концентрации сульфата

натрия $\sim 1,5$ мас. % заметное увеличение вязкости наблюдается уже через шесть суток хранения золя.

По мере увеличения концентрации кремнезема в золе содержание катионов натрия закономерно растет, а величина рН золя уменьшается. Это указывает на то, что основная масса ионов натрия является противоионами в двойном электрическом слое частиц кремнезема и лишь незначительная часть находится в объеме раствора.

Как показано в работе Фролова и др. [252], при увеличении концентрации золя в 8 раз концентрация катионов натрия в фильтрате увеличивается примерно в 2,3 раза, а концентрация Na_2O в золе уменьшается в 1,5 раза. Следовательно, при ультрафильтрации катионы натрия не накапливаются в золе (в противоположность методу упаривания), их концентрация даже уменьшается, что обеспечивает большую устойчивость коллоидной системы.

Добавляя в концентрируемый золь воду в количестве, равном объему фильтрата, отбираемого из золя, можно добиться методом диалитической ультрафильтрации минимального содержания электролитов в золе и увеличения его стабильности.

5.5. Модифицированные золи

Адсорбционное модифицирование поверхности – один из способов регулирования агрегативной устойчивости золь и адсорбционной способности поверхности частиц кремнезема. Синтез модифицированных золь позволяет существенно расширить области применения коллоидного кремнезема. Проведение процесса возможно как в кислой, так и в щелочной среде. Адсорбционное модифицирование поверхности кремнезема основано на следующих основных процессах:

- адсорбция гидроксидов щелочных металлов, минимальные количества которых являются стабилизаторами дисперсной системы;
- ионообменная адсорбция катионов;
- хемосорбция соединений металлов на поверхности частиц, сопровождающаяся изоморфным замещением поверхностных силанольных групп на ионы металлов;
- адсорбция (осаждение) растворимых силикатов металлов на поверхности частиц;
- осаждение гидроксидов металлов на частицах кремнезема (гетерокоагуляция).

В зависимости от pH среды, температуры, наличия примесей и природы соединений металлов, вводимых в золь, кинетика адсорбционных процессов может состоять из нескольких последовательно протекающих стадий.

5.5.1. Адсорбционное модифицирование коллоидного кремнезема соединениями алюминия

Эффективным способом повышения устойчивости зольей вблизи нейтральных значений pH является адсорбционное модифицирование поверхности алюминатом натрия. Методика приготовления алюмината натрия заключается в растворении гидроксидов натрия и алюминия в воде при нагревании при молярном соотношении компонентов $[\text{Al}(\text{OH})_3] : [\text{NaOH}] = 1 : 2$. Айлером [254] показано, что ионы алюмината хемосорбируются на поверхности аморфного SiO_2 , при этом устойчивость золя заметно повышается. По данным Александра [248], модифицированный золь (*Ludox AM*), полученный при добавлении в систему алюмината натрия, сохранял стабильность в диапазоне pH от 5,0 до 9,0.

Изоморфному замещению атома кремния на алюминий способствует тот факт, что кремний и алюминий имеют близкие радиусы атомов и одинаковые координационные числа по отношению к кислороду (4 или 6), а структура алюминат-иона и кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ геометрически подобны. Хемосорбция приводит к чередованию алюмосиликатных участков на поверхности частиц кремнезема: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}^-$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_2^+$.

Электрофоретическая подвижность модифицированного золя в диапазоне pH от 2 до 6 значительно больше, по сравнению с немодифицированным золем [255]. Хемосорбционное модифицирование поверхности кремнезема позволяет получать золи, частицы которых обладают меньшей способностью к образованию водородных связей с молекулами воды, но при этом проявляют более высокую агрегативную устойчивость по сравнению с немодифицированным золем при pH 5–7.

Адсорбция алюмината натрия на поверхности кремнезема включает две стадии [256–257]. Первая (необратимая) стадия — хемосорбция алюмината натрия, сопровождающаяся разрывом силоксановых связей и внедрением ионов алюминия между соседними атомами кремния с образованием алюмосиликатных ионов. Этот процесс может приводить к изоморфному замещению до 25% атомов кремния на алюминий. Вторая (обратимая) стадия — осаждение

алюмосиликатов из водных растворов на поверхности частиц. При одинаковых значениях pH модифицированные золи обладают большим по сравнению с немодифицированной системой отрицательным поверхностным зарядом. Различие в электрофоретической подвижности модифицированных и немодифицированных систем наиболее существенно при $\text{pH} < 7,0$.

Рост поверхностного заряда приводит к возрастанию ионообменной адсорбции катионов, при этом поверхность теряет силанольный протон, образующий водородную связь с водой, и происходит ее дегидратация. Методом ЯМР показано, что дегидратация поверхности частиц модифицированного золя наблюдается при более низких значениях pH по сравнению с немодифицированным золем [258]. Таким образом, модифицирование золя приводит к увеличению агрегативной устойчивости при отсутствии электролитов вследствие роста поверхностного потенциала.

Модифицированный золь проявляет агрегативную устойчивость в той области pH (5–7), где немодифицированный золь быстро коагулирует (гелирует). Однако по мере того, как степень модифицирования поверхности кремнезема алюминием увеличивается, агрегативная устойчивость зольей при добавлении электролитов уменьшается, т. е. чувствительность золя к введению электролитов растет.

Гидрозоли кремнезема, модифицированные оксидом алюминия, особенно интересны для композиций, в которых необходим положительный заряд частиц. В основе получения гидрозоля кремнезема, модифицированного оксидом алюминия и имеющего частицы с положительным зарядом, лежит процесс адсорбции соединений алюминия в катионной форме. Для модифицирования чаще всего используют водные растворы нитрата или гидроксонитрата алюминия при значениях pH 2,0–8,0. Введение достаточно больших количеств соли алюминия ($[\text{Al}_2\text{O}_3] : [\text{SiO}_2] > 1,7 \cdot 10^{-2}$) приводит к перезарядке поверхности частиц кремнезема, изменению знака электрокинетического потенциала. Перезарядка наблюдается при таких величинах pH и концентрациях соли алюминия, когда в растворе образуется гидроксид алюминия. Механизм перезарядки поверхности связан с осаждением продуктов гидролиза на частицах кремнезема.

Точка нулевого заряда модифицированного золя ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 4,6$) смещена в кислую область относительно $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гидроксида алюминия, что свидетельствует о неполном покрытии поверхности частиц оксидом алюминия.

Адсорбционное модифицирование алюминием приводит к проявлению амфотерных свойств поверхности кремнезема в слабокислой области, что расширяет возможности его использования, например, в композициях с полимерами.

Максимум агрегативной устойчивости модифицированного золя соответствует области pH 4,0–6,0, когда частицы золя несут наибольший положительный заряд на поверхности. Таким образом, осаждение гидроксида алюминия на поверхности частиц кремнезема позволяет получать золь, электроповерхностные свойства которого близки к свойствам оксида алюминия.

5.5.2. Золи, модифицированные соединениями молибдена

Как отмечалось в гл. 1, способность кремниевых кислот к взаимодействию с гептамолибдатом аммония с образованием окрашенных кремнемолибденовых комплексов используется в аналитической практике. В случае золь с плотными частицами взаимодействие молибдатов с кремнеземом включает стадию адсорбции. Адсорбционное модифицирование поверхности зависит от состава водных растворов молибдатов, концентрации Mo(IV), температуры. При повышении концентрации Mo(IV) и понижении pH в растворе начинается протекать реакция поликонденсации молибденовых кислот, приводящая к образованию полимолибдатов (изополианионов типа $\text{Mo}_n\text{O}_{3n+3}^{6-}$). В кислой среде при pH 3–5 происходит хемосорбция полимолибдатов на поверхности частиц SiO_2 . Реакция между поверхностными силанольными группами и гидроксилами молибденовой кислоты ведет к образованию связи Si–O–Mo [259, 260]. В щелочной среде (при pH > 7) адсорбция мономолибдата является физической и полностью обратимой. Кислотно-основные свойства модифицированных золь в кислой среде (pH < 5,0) определяются функциональными группами типа Mo–OH, так как константа диссоциации молибденовой кислоты ($pK_1 = 2,54$; $pK_2 = 3,86$) более чем на четыре порядка выше константы диссоциации силанольных групп [261]. В результате модифицированные золи обладают более высокой электрофоретической подвижностью при значениях pH < 6,0, повышенной ионообменной адсорбционной способностью по отношению к катионам металлов и, как следствие, более низкой агрегативной устойчивостью в присутствии электролитов. Исследования золь методом ядерной магнитной релаксации протонов показали, что хемосорбционное модифицирование

поверхности кремнезема приводит к уменьшению толщины гидратного слоя частиц и разрушению его структуры.

5.5.3. Золи, модифицированные соединениями хрома

Гидрозоли кремнезема, модифицированные соединениями хрома, применяются при получении высокоэффективных антикоррозионных покрытий на горячеоцинкованной стали золь-гель методом [262, 263]. В водных растворах хроматов в нейтральной и щелочной средах в наиболее устойчивой форме существуют ионы хромата CrO_4^{2-} , а в кислой среде — дихромата и полихроматов (изополи-ионов) $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$, ($n = 1, 2, 3, 4$). Информация о взаимодействии хроматов с поверхностью кремнезема немногочисленна и противоречива [261]. По данным одних исследователей, дихроматы щелочных металлов обратимо адсорбируются на поверхности положительно заряженной поверхности силикагеля ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$) из концентрированных растворов серной кислоты по механизму анионного обмена. В диапазоне pH 2,0–6,0 адсорбция хроматов обратима, причем возможно образование связи Si-O-Cr за счет конденсации гидроксильных групп поверхности кремнезема и хромовой кислоты. Наличие связей Si-O-Cr при pH 0,5–3,0 установлено Айлером; по его данным, присутствие хроматов способствует замедлению скорости поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот [1]. Наиболее вероятно, что в интервале pH 2–5 адсорбция хроматов на поверхности кремнезема осуществляется за счет образования водородных связей между поверхностными силанольными группами и хромовой кислотой, а при pH 5–6 возможна адсорбция анионов хромовой кислоты с образованием ионных пар. Адсорбция хромовой кислоты на поверхности частиц кремнезема сопровождается снижением электрофоретической подвижности золя.

5.5.4. Золи, модифицированные (стабилизированные) гидроксидами щелочных металлов или аммиаком

Стабилизацию золь в процессе синтеза проводят гидроксидами натрия, лития, калия, аммиаком или аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Как правило, в процессе синтеза в золи добавляют минимальное количество щелочных реагентов (чаще всего, гидроксида натрия) для обеспечения pH конечного продукта, равного 9,0–9,5. Катионы натрия можно удалить из золя путем деионизации с использованием H^+ -катионита или с помощью ультра-

фильтрации (или диафильтрации), а при необходимости снова стабилизировать золь добавлением нужного основания. Как показали опыты, остаточное содержание катионов натрия в золе после трехкратной деионизации на катионите КУ-2 в H^+ -форме составляет $1,4 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л.

Использование аммиака при синтезе позволяет получать золи, обладающие высокой чистотой по отношению к катионам щелочных металлов. Введение аммиака возможно на стадиях образования и роста частиц.

Глава 6

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

6.1. Классификация дисперсных систем по агрегативной устойчивости

Проблема устойчивости систем является одной из центральных проблем коллоидной химии нанодисперсий. Изменение устойчивости обусловлено существованием двух основных отличительных признаков дисперсных систем, выделенных Песковым еще в начале 1930-х гг., — гетерогенности и дисперсности. Гетерогенность предполагает наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя и связанных с ними различного рода поверхностных явлений. Н.П. Песков писал: «...коллоидная система есть система гетерогенная, т. е. многофазная. С этой многофазностью коллоидных систем и с фактом существования у них поверхности раздела связаны все самые существенные и характерные свойства коллоидов. Поэтому все те явления и закономерности, которые имеют место на поверхности раздела фаз, приобретают для нас особенно важное значение, а следовательно, требуют специального изучения...» [264]. Дисперсность — количественный параметр, указывающий на степень раздробленности материи, поэтому наиболее ярко поверхностные явления выражены в предельно раздробленных, нанодисперсных системах.

По предложению Пескова следует рассматривать два вида устойчивости дисперсных систем: устойчивость к осаждению дисперсной фазы (седиментационная устойчивость) и устойчивость к агрегации (коагуляции) частиц (агрегативная устойчивость).

Дисперсные системы принято классифицировать на лиофобные и лиофильные коллоиды. К лиофильным коллоидным системам относят термодинамически устойчивые гетерогенные системы, которые обладают сравнительно небольшим избытком поверхностной энергии. Они образуются в результате самопроизвольного диспергирования макрофазы или ассоциации молекул.

Агрегативная устойчивость лиофильных коллоидов носит термодинамический характер благодаря тому, что в них поверхностная энергия скомпенсирована энтропийной составляющей. Термодинамические соотношения, характеризующие процесс диспергирования, проанализированы в работах Ребиндера, Щукина, Русанова, Фролова [189–193] и других ученых.

Показано, что лиофобные и лиофильные коллоиды различаются по величине межфазного натяжения σ , которое может быть больше или меньше граничного значения $\sigma_{\text{макс}}$, когда поверхностная энергия компенсируется энтропийной составляющей, т. е. при условии:

$$\sigma_{\text{макс}} = \gamma kT/a^2, \quad (6.1)$$

где $\sigma_{\text{макс}}$ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз, Дж/м²; γ — коэффициент, значение которого для реальных дисперсных систем находится в пределах 10–20 (и более); a — размер частицы, м.

Критериальное значение межфазного натяжения для частиц с радиусом $\sim 10^{-8}$ м составляет $(0,1 \div 1) \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

По представлениям Фролова термодинамическая агрегативная устойчивость адсорбционно-стабилизированных золь обеспечивает не только энтропийной, но также и энтальпийной составляющей.

Леофобные дисперсные системы, для которых $\sigma > \sigma_{\text{макс}}$, термодинамически неустойчивы, и их стабильность имеет кинетический характер. Леофильные дисперсные системы, сохраняющие двухфазность, характеризуются $\sigma < \sigma_{\text{макс}}$ и поэтому образуются самопроизвольно под действием энтропийного фактора. Леофильные золи — термодинамически равновесные дисперсные системы, для них отпадает вопрос о необходимости стабилизации. Типичные представители леофильных дисперсных систем — растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений, а также эмульсии, образующиеся в смесях ограниченно растворимых жидкостей при температурах, близких к критическим.

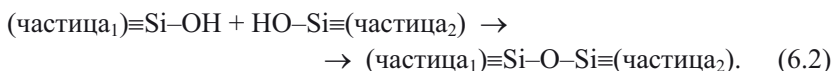
С феноменологической точки зрения леофобные золи обычно характеризуют как коллоидные системы, чрезвычайно чувствительные к добавлению электролитов, что является их специфической особенностью. Высокая чувствительность леофобных золь к электролитам обусловлена наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя. При взаимном сближении частиц возникают силы

отталкивания между диффузными ионными атмосферами (электрическая составляющая расклинивающего давления по Дерягину), создается энергетический барьер, который и определяет агрегативную устойчивость системы. Между частицами могут проявляться силы отталкивания и неэлектростатической природы — неионная составляющая расклинивающего давления, обусловленная образованием на поверхности частиц гидрофильных полимолекулярных слоев жидкости. В типично лиофобных (ионно-стабилизированных) системах неионная составляющая расклинивающего давления мала и ее можно не учитывать. Существенному понижению межфазного натяжения способствует формирование ионизированного, рыхлого гелеобразного слоя на поверхности частиц.

Гидрозоли кремнезема занимают промежуточное положение между типично лиофобными (ионно-стабилизированными, кинетически устойчивыми) и лиофильными (термодинамически устойчивыми) системами. Агрегативная устойчивость этих систем зависит от pH, природы катионов стабилизирующих щелочных гидроксидов, концентрации и природы электролитов, состава и агрегатного состояния твердой фазы.

6.2. Поликонденсация и гелеобразование

Характерной особенностью коллоидного кремнезема является сложная зависимость агрегативной устойчивости от pH среды. В отличие от водных дисперсий других оксидов (например, Al_2O_3 , TiO_2), гидрозоли кремнезема имеют достаточно низкое значение pH изоэлектрической точки ($\text{pH}_{\text{изт}} \approx 2,2 \pm 0,2$) и проявляют высокую устойчивость в этой области. По расчетам Волда, одного монослоя воды достаточно, чтобы компенсировать дисперсионные силы между маленькими частицами золя *Ludox SM*, и от 3 до 5 слоев — для золя с размером частиц ~ 120 нм [265]. Принято считать, что в точке нулевого заряда константа Гамакера чрезвычайно мала, а взаимодействие частиц при их столкновениях обеспечивается образованием химических связей [266]. Согласно Карману, коагуляция коллоидного кремнезема обусловлена химической реакцией между частицами [267]:



Отмеченный еще в ранних публикациях разных авторов одинаковый характер влияния величины рН ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}} \approx 2,2$) на скорости поликонденсации и гелеобразования (минимальное значение при $\text{pH} \approx 2,2$ и рост при увеличении или уменьшении рН) привел исследователей к представлению о том, что причина гелеобразования в гидрозольях кремнезема — поликонденсация. Как пишет Айлер, когда частицы, обладающие достаточно низким зарядом, сталкиваются, между ними образуются силоксановые связи [1]. Существенную роль в процессе гелеобразования играет растворимая составляющая кремнезема [269, 270].

Исторически сложилось так, что закономерности гелеобразования были сформулированы главным образом на базе экспериментальных исследований растворов кремниевых кислот, в которых самопроизвольно (*in situ*) происходит образование золя, затем и геля. Представления о процессах коагуляции сформировались в более поздний период — в основном, при изучении свойств разбавленных зольей, содержащих плотные частицы. Деппассе и Ваттилон при изучении закономерностей электролитной коагуляции щелочных зольей выдвинули идею образования «мостиковых» связей между частицами как результат кислотно-основных взаимодействий силанольных групп [266, 271]. По мнению Айлера [1] возможен «мостиковый» механизм связывания частиц за счет щелочных катионов двойного электрического слоя.

Существование максимума на кривой скорости гелеобразования вблизи нейтральных значений рН трудно объяснить лишь с позиций химического механизма коагуляции. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные позволяют сопоставить закономерности влияния рН на кинетику поликонденсации и гелеобразования. Как показано на рис. 6.1, скорость поликонденсации растет вплоть до высоких значений рН, а скорость гелеобразования достигает наибольшего значения при рН 5,5–6,0, причем в области $\text{pH} > 7,0$ –7,5 гель (при отсутствии в системе электролитов) не образуется при концентрациях $\text{SiO}_2 \sim 3,5$ мас. %.

Айлер, развивая химическую теорию коагуляции, высказывает точку зрения, что скорость гелеобразования пропорциональна поверхности дисперсной фазы, т. е. количеству силанольных групп. Однако влияние параметров системы (размера частиц, их концентрации, предыстории получения золя, наличия электролитов) на время гелеобразования более сложное.

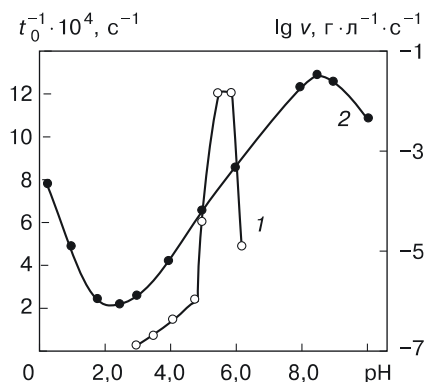


Рис. 6.1. Влияние pH на скорость гелеобразования t_0^{-1} (1) и скорость гетерофазной поликонденсации v (2) ($c_{\text{SiO}_2} = 1,45 \text{ г/л}$; 293 К) [41]

Опыты показали, что нетермообработанные золи (*in situ*) обладают меньшей стабильностью по сравнению с термообработанными. Например, нетермообработанный золь, в котором содержание силанольных групп в 3,5 раза меньше, чем в золях с плотными частицами, гелирует через 6,3 ч, а термообработанные золи с размером частиц 13 и 6 нм теряют стабильность примерно за 200 и 21 ч соответственно [196].

Термически обработанные золи более стабильны и в присутствии электролитов. Так, минимальная пороговая концентрация хлорида натрия при коагуляции термообработанного золя со средним радиусом частиц 6 нм составляет 10^{-4} М , а для нетермообработанного золя — 10^{-3} М . При увеличении концентрации электролита наиболее резко падает устойчивость золя с мелкими частицами. При введении большого количества электролита ($\sim 1 \text{ М NaCl}$) золь, содержащий плотные частицы, становится гелем быстрее, чем нетермообработанный золь кремниевой кислоты.

Гелеобразование в золях кремниевой кислоты (нетермообработанных) наблюдается в кислой области уже при концентрациях $\sim 1 \text{ мас. \% SiO}_2$. В случае золь с плотными частицами эти концентрации выше. Коагуляционные процессы в разбавленных золях приводят к образованию хлопьевидных агрегированных частиц, которые постепенно оседают. В золе с размером частиц $d \approx 15 \text{ нм}$ при концентрации 3,5 мас. % в области pH от 4,0 до 6,0 хлопья появляются примерно через месяц после установления pH, а при концентрации 10 мас. % — через две-три недели. Наиболее резкое измене-

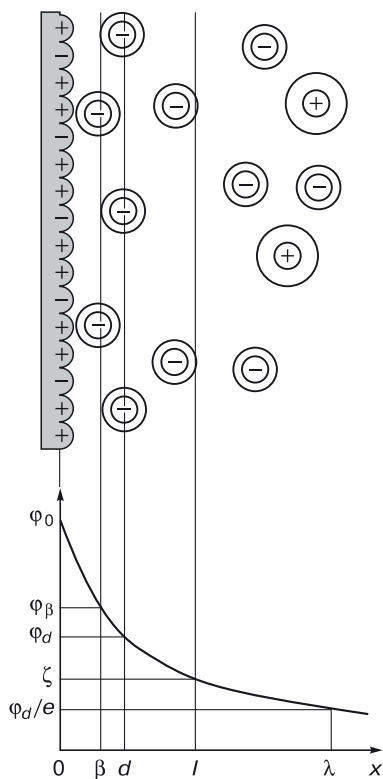
ние вязкости и помутнение золя с концентрацией 20 мас. % SiO_2 и pH 6,0 происходит через сутки, а при $c_{\text{SiO}_2} = 41$ мас. % — сразу после установления pH: примерно через один час золь превращается в гель, система полностью теряет текучесть. Таким образом, минимальная агрегативная устойчивость в области pH 5,5–6,0 характерна для золь с различным размером частиц, причем гелеобразование в золях с плотными частицами начинается с образования агрегатов из первичных частиц.

6.3. Электроповерхностные свойства водного кремнезема

Структура и свойства поверхностных слоев в значительной степени определяются адсорбционными процессами на поверхности частиц. Формирование двойного электрического слоя на границе раздела оксида с водным раствором электролита возможно в результате различных процессов, включающих ионный обмен, адсорбцию катионов с последующим гидролизом на поверхности, гидролиз в растворе и адсорбцию гидролизированных ионов, осаждение низко- и высокополимерных продуктов гидролиза на поверхности оксида. Поверхность частиц оксидов в водной среде чаще всего имеет заряд, который возникает вследствие диссоциации амфотерных –ОН-групп, адсорбции H^+ и OH^- -ионов или образования гидрокомплексов. Важную роль играет адсорбция воды на поверхности частиц оксидов, приводящая к образованию первого гидратного слоя в виде –ОН-групп и второго слоя путем водородного связывания молекул воды, т. е. с образованием комплексов. Частицы осажденных оксидов, формирующиеся в процессе гидролиза, полимеризации (поликонденсации), оляции и оксоляции, содержат гидратированные поверхностные слои, которые могут быть удалены лишь при высушивании или прокаливании.

Схематическое строение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц оксида с водным раствором простого электролита показано на рис. 6.2. Потенциал ϕ_0 соответствует поверхности оксида, на которой локализованы отрицательные и положительные центры MOH_2^+ и MO^- . Противоионы находятся частично в адсорбционном слое β , потенциал которого ϕ_β ниже потенциала ϕ_0 , а расстояние от центра ионов до поверхности определяется их размером. Толщина адсорбционного слоя примерно равна сумме радиусов гидратированных ионов. Диффузный слой начинает формироваться в плоскости наибольшего приближения противоионов к поверх-

Рис. 6.2. Схема строения двойного электрического слоя [3]

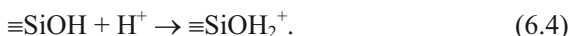
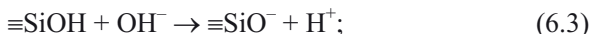


ности — d . Согласно теории Гуи–Чепмена противоионы образуют диффузный слой, толщина которого (λ) зависит от состава и свойств системы. Электрокинетический потенциал ζ соответствует потенциалу плоскости скольжения l , локализованной в диффузном слое.

Для оксидов потенциал поверхности находится в сложной зависимости от степени ионизации поверхности оксида и от адсорбции ионов на заряженных участках поверхности. Для систем оксид–раствор характерны высокие значения зарядов поверхности, однако заряд диффузной части ДЭС сравнительно невысок (примерно 20% σ_0). Это различие объясняется адсорбцией ионов электролита на расстоянии от поверхности оксида меньшем, чем расстояние гидродинамического сдвига (плоскости скольжения).

Агрегативная устойчивость и специфические свойства гидрозолей кремнезема в значительной степени зависят от состояния поверхностных силанольных групп. Кислотный характер поверхност-

ных силанольных групп приводит к тому, что точка нулевого заряда кремнезема соответствует $\text{pH } 2,0 \pm 0,2$ [272]. Для кремнезема ионы H^+ и OH^- являются потенциалопределяющими, а поверхностный заряд формируется в соответствии с уравнениями:



Величину отрицательного поверхностного заряда частиц определяют методом непрерывного потенциометрического титрования. Методика титрования заключается в том, что 250 мл раствора, содержащего электролит определенной концентрации (холостой опыт), а затем 250 мл гидрозоля, содержащего 1 г SiO_2 , титруют растворами HCl (или NaOH). Во время титрования раствор перемешивают магнитной мешалкой, непрерывно пропуская через него азот во избежание абсорбции CO_2 из воздуха. Температуру раствора поддерживают с точностью $\pm 0,2$ °C. Перед смешением растворы электролита и золя подкисляют до pH точки нулевого заряда SiO_2 , равного 2,2. По разности количества щелочи, пошедшей на титрование золя и раствора электролита до заданного значения pH , рассчитывают величину адсорбции потенциалопределяющих ионов Γ_{OH^-} (моль/ м^2):

$$\Gamma_{\text{OH}^-} = \frac{c\Delta V}{m s_{\text{уд}}}, \quad (6.5)$$

где c — концентрация HCl или NaOH , М; $\Delta V = V_3 - V_{\text{эл}}$ — разность объемов HCl или NaOH при титровании золя и раствора фонового электролита, л; m — масса кремнезема, г; $s_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$.

Плотность поверхностного заряда σ_0 (мкКл/ м^2) рассчитывают по формуле

$$\sigma_0 = \Gamma_{\text{OH}^-} F, \quad (6.6)$$

где F — число Фарадея.

Количество отрицательно и положительно заряженных участков поверхности оксида обычно корректируют путем исключения кислотных и основных групп его гидрокомплексов, находящихся в объеме раствора. Кроме того, при потенциометрическом титровании возможны вторичные реакции, которые, если их не учесть, могут замаскировать истинный заряд поверхности.

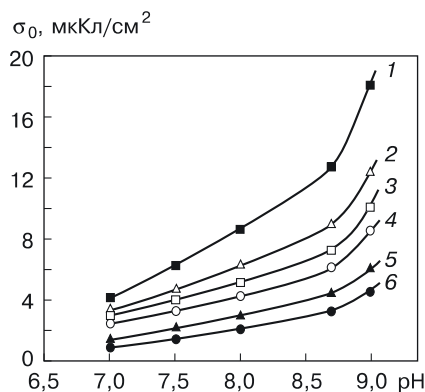


Рис. 6.3. Влияние pH на плотность поверхностного заряда частиц кремнезема при концентрациях NaCl, М: 1 — 2,5; 2 — 1,0; 3 — 0,25; 4 — 0,1; 5 — 0,05; 6 — 0,01; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [293]

На рис. 6.3 представлена зависимость плотности поверхностного заряда частиц кремнезема в растворах NaCl от pH. Величина ΔV при расчете плотности поверхностного заряда определяется как разность количеств щелочи, пошедших на титрование золя и раствора хлорида натрия.

Точку на шкале pH, в которой $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$ называют изоэлектрической точкой ($\text{pH}_{\text{изт}}$). Изоэлектрическая точка в отсутствие специфической адсорбции других ионов совпадает с точкой нулевого заряда (ТНЗ) поверхности [272, 273].

Вблизи изоэлектрической области частицы аморфного кремнезема в водной среде предельно гидратированы, так как практически каждый атом кремния на поверхности связан с одной группой $-\text{OH}$, а наиболее вероятной поверхностной группой является силанольная группа $\equiv\text{SiOH}$ [274, 275]. Силанольные группы образуются на предварительно сильно дегидроксилированной поверхности кремнезема (аэросила, силикагеля, пористых стекол) при кипячении образцов в воде. Методами дейтериеобмена и масс-спектрометрического анализа продуктов реакции и низкотемпературной адсорбции криптона (метод БЭТ) установлено, что продолжительный контакт с водой регидроксилированного силикагеля приводит к практически полному восстановлению гидроксильного покрова кремнезема и к концентрации силанольных групп, равной $8,8\text{ мкмоль OH}^-/\text{м}^2$.

Проявлением донорно-акцепторных свойств кремния является способность частично протонированного водорода силанольной

группы вступать в водородную связь с молекулами воды с образованием поверхностных комплексов [271]. Установлено существование двух типов воды на поверхности частиц кремнезема: физически адсорбированная вода и связанная с SiOH-группой водородной связью [275–277]. По данным Киселева с сотр., прокаливание приводит к удалению химически связанной воды с поверхности кремнезема, но гидроксильный покров может быть восстановлен при взаимодействии кремнезема с водой [151, 274, 276]. Механизм процессов дегидратации поверхности дисперсных кремнезёмов рассмотрен Стрелко как процесс нуклеофильного S_N2 -расщепления связи Si–O водой [23, 236].

При $pH > pH_{изт} \approx 2,2$ благодаря кислой природе поверхностных силанольных групп частицы кремнезема в водной среде заряжены отрицательно. Несмотря на то, что кремниевая кислота слабая (для поликремниевых кислот $pK_1 \approx 6,8$), для щелочных сред характерно повышение заряда поверхности в результате адсорбции ионов гидроксила. Таким образом, при увеличении заряда с ростом pH сокращается число центров, способных к образованию водородных связей, разрушается молекулярно-сольватная оболочка, происходит разрыв силоксановых связей в приповерхностном слое, формируется двойной электрический слой. Изменение структуры поверхностных слоев приводит к изменению объемных и поверхностных свойств золей, а также их агрегативной устойчивости, что прежде всего выражается в появлении максимума на зависимости скорости гелеобразования (коагуляции) от pH, а также повышении чувствительности золей к введению электролитов в щелочных средах.

6.3.1. Исследование поверхностных свойств кремнезема методом ЯМР

Разрушение молекулярно-сольватных слоев на поверхности частиц кремнезема в области $pH \approx 5,0–7,0$ показано методом протонной магнитной релаксации [278]. Несмотря на большие трудности интерпретации результатов при исследовании дисперсных систем, метод ядерного магнитного резонанса позволяет разделить подвижность молекул воды, находящихся вблизи частиц и в объеме раствора [279]. При изучении зависимостей наблюдаемых скоростей спин-решеточной T_1^{-1} и спин-спиновой T_2^{-1} релаксации от pH золя установлено, что T_1^{-1} не зависит от величины pH, тогда как при $pH > 4,5–5,0$ наблюдаемая скорость спин-спиновой релаксации T_2^{-1} заметно уменьшается.

Из разности наблюдаемых скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций ($T_2^{-1} - T_1^{-1}$) можно рассчитать скорость спин-спиновой релаксации T_{2B}^{-1} , обусловленную химическим обменом протонов между магнитно-эквивалентными положениями. Величина T_{2B}^{-1} зависит от pH золя (рис. 6.4).

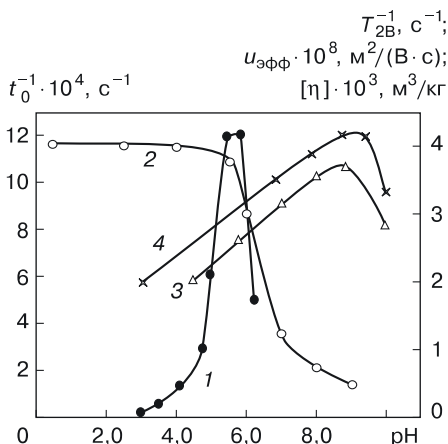


Рис. 6.4. Зависимости скорости гелеобразования t_0^{-1} (1), скорости спин-спиновой релаксации T_{2B}^{-1} (2), электрофоретической подвижности $u_{эфф}$ (3) и характеристической вязкости $[\eta]$ (4) от pH золя [40]

Анализ данных, полученных Савочкиной и др. [278], показал, что при $pH > 4,5-5,0$ отрицательный заряд на поверхности дисперсных частиц в области $pH > 5,0$ растет и, следовательно, количество гидроксильных протонов или адсорбированных молекул воды уменьшается. В этом случае следует ожидать, что наблюдаемая скорость протонной магнитной релаксации будет уменьшаться с ростом pH.

При исследовании золей, модифицированных молибдатами и алюминатами, также показано, что скорость спин-спиновой релаксации зависит от pH среды [280]. Минимум скорости релаксации, соответствующий наибольшему вкладу протонного обмена, в случае золей, модифицированных молибдатом и алюминатом, смещен в кислую область, что объясняет более высокие константы диссоциации функциональных групп поверхности модифицированных золей.

6.3.2. Вязкость и электрофоретическая подвижность золей

Одним из реологических параметров, широко используемых при изучении агрегативной устойчивости золей кремнезема, является вязкость [281, 282]. Изменение вязкости во времени характеризует кинетику коагуляции золей при введении электролитов, изменении pH или других факторов, влияющих на устойчивость коллоидной системы. Закономерности изменения вязкости необходимо рассматривать в связи со свойствами поверхностных слоев частиц кремнезема и агрегативной устойчивостью золей.

В работе Фролова и др. [281] показано, что свежеприготовленные золи проявляют свойства ньютоновских жидкостей, вязкость которых существенно зависит от pH и концентрации твердой фазы. Вязкость кислых золей ($\text{pH} < 7,0$) в процессе старения растет, причем в достаточно концентрированных системах (более 15% SiO_2) этот процесс заканчивается образованием геля. Щелочные золи при отсутствии электролитов отличаются постоянством вязкости в течение длительного времени. Подобное различие в реологическом поведении кислых и щелочных золей в процессе старения обусловлено увеличением агрегативной устойчивости системы с ростом pH.

Химический конденсационный метод, лежащий в основе синтеза золей, позволяет получать дисперсные системы с частицами сферической формы и достаточно узкой кривой распределения по размерам, что дает возможность использовать при обработке экспериментальных данных известные модельные уравнения.

Вискозиметрические исследования коммерческих золей (например, марки *Ludox*), так же как и синтезированных в лабораторных условиях, показали, что эти системы являются ньютоновскими жидкостями. Золи сохраняют свойства ньютоновских жидкостей вплоть до высоких концентраций твердой фазы (~40 мас. %), при этом минимальное значение вязкости приходится на изоэлектрическую область ($\text{pH} \approx 1,5\text{--}3,0$). С ростом концентрации и pH вязкость золей растет, особенно при $\text{pH} > 7,0$.

Эйнштейном показано, что введение в дисперсионную среду частиц дисперсной фазы приводит к увеличению вязкости системы пропорционально объемной доле дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha_1\varphi) \quad (6.7)$$

или

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha_1, \quad (6.8)$$

где η и η_0 — вязкости дисперсной системы и дисперсионной среды, соответственно, Па · с; $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость; ϕ — объемная концентрация кремнезема; α_1 — коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических частиц он равен 2,5).

Гринберг с соавторами определили коэффициент α_1 в уравнении (6.7) при различных величинах pH разбавленных золей (до 3,0 мас. % SiO₂) [282, 279]. По данным этих исследователей, зависимости в координатах $\eta_{\text{уд}}$ — ϕ при указанных концентрациях линейные, однако коэффициент α_1 отличается от величины 2,5 и увеличивается с ростом pH. Например, для золя с размером частиц ~20 нм получены значения α_1 от 5 при pH ≈ 2,7 до 11,57 при pH ≈ 9,3. Коэффициент α_1 зависит не только от размера частиц, но и наличия электролита в дисперсной системе. Подобные закономерности отмечены и другими учеными.

Область линейной зависимости $\eta_{\text{уд}}$ — ϕ , соответствующая уравнению Эйнштейна, приходится на разбавленные золи. С повышением концентрации дисперсных частиц вязкость золей асимптотически растет с тем большей скоростью, чем больше pH (рис. 6.5). Вязкость концентрированных золей, сохраняющих ньютоновский характер течения, определяется многими параметрами: концентрацией, размером частиц, pH, наличием примесей. На отклонение вязкости золей от зависимости, рассчитанной по уравнению Эйнштейна, влияют различные факторы:

- наличие граничных гидратных слоев на поверхности частиц, увеличивающих их объем;
- наличие двойного электрического слоя и связанные с этим электровязкостные эффекты;
- взаимодействие между частицами;
- набухание частиц.

Первичный электровязкостный эффект наблюдается в дисперсных системах, частицы которых окружены двойным электрическим слоем, т. е. вблизи поверхности существует избыток ионов, заряженных противоположно поверхности. При наличии сдвиговых напряжений двойной электрический слой деформируется, что приводит к росту вязкости.

Вторичный электровязкостный эффект возникает из-за перекрытия двойных электрических слоев. В результате проявляются силы электростатического отталкивания между сталкивающимися частицами и, соответственно, вязкость увеличивается. Так как перекрытие двойных электрических слоев обусловлено столкновением

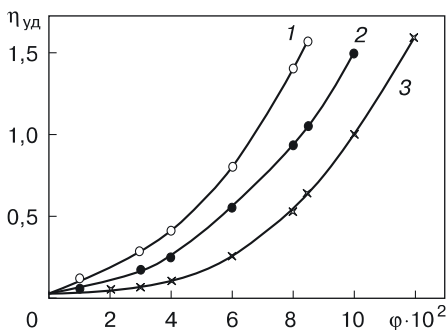


Рис. 6.5. Зависимость удельной вязкости от объемной концентрации кремнезема при различных значениях pH: 1 — 9,5; 2 — 7,0; 3 — 3,0 (298 К) [277]

по крайней мере двух частиц, то эффект роста вязкости пропорционален квадрату объемной концентрации частиц.

Электровязкостный эффект третьего рода, возникающий в результате изменения формы и размеров частиц, проявляется, в основном, в случае полиэлектролитов. Количественное разделение электровязкостных эффектов считается практически невозможным.

По данным работы Хонига с соавт. [284] гидрозоли кремнезема марки *Ludox HS* при концентрации SiO_2 ниже 5% проявляют свойства ньютоновских жидкостей, а наблюдаемые отклонения от уравнения Эйнштейна вызваны электровязкостным эффектом первого рода, связанного с увеличением объема частиц за счет двойного электрического слоя.

Ванд предложил уравнение для более высоких концентраций дисперсных частиц с учетом только гидродинамических взаимодействий [285]:

$$\eta_{\text{отн}} = e^{\frac{\alpha_0 \phi}{1 - K\phi}}, \quad (6.9)$$

где α_0 — эйнштейновский параметр, характеризующий форму частиц ($\alpha_0 = 2,5$); K — гидродинамическая константа.

Уравнение (6.9) часто записывают в виде ряда:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \alpha_1 \phi + \alpha_2 \phi^2 + \alpha_3 \phi^3 + \dots \quad (6.10)$$

В литературе приводятся различные значения коэффициентов α_1 и α_2 : по данным Ванда $\alpha_1 \approx 7,35$, Кунха — 7,5 [286], Манлея и

Масона — 10,05 [287], Симха — 12,6 [288]. Все авторы отмечают, что коэффициенты α_1 и α_2 зависят от размеров частиц.

Все теории вязкости суспензий сферических частиц приводят к разложению удельной вязкости по степеням с точностью, по крайней мере, до членов φ^3 . Для определения констант уравнения используют зависимости в координатах $\eta_{\text{уд}}/\varphi$ — φ , начальные участки которых аппроксимируются уравнением первого порядка относительно φ . Коэффициент α_1 во всех случаях больше величины 2,5 и зависит от pH среды и размеров частиц. В работе Гринберга для золя с размером частиц $d \approx 20$ нм получены значения α_1 от 5 при $\text{pH} \approx 2,7$ до 11,57 при $\text{pH} \approx 9,3$. Зависимость α_1 от pH имеет экстремальный характер с резким максимумом, приходящимся на область $\text{pH} \approx 9,0$ – $9,5$. Высота максимума зависит не только от размеров частиц золя, но и наличия в нем примесей. Более высокие величины α_1 , рассчитанные по данным Гринберга, по-видимому, объясняются наличием в золе примесей алюминия, способствующих увеличению кислотности силанольных групп. Величины α_2 зависят от pH аналогично α_1 и по порядку близки к теоретическим значениям, учитывающим гидродинамические столкновения. Например, в теории Гута и Ванда значения α_2 равны, соответственно, 14,1 и 7,35.

Отклонение экспериментально определяемого коэффициента α_1 от значения 2,5 вызвано существованием на частицах кремнезема граничных поверхностных слоев, обуславливающих гидрофильные свойства поверхности. В кислой области на поверхности кремнезема формируются молекулярно-сольватные слои благодаря образованию водородных связей между молекулами воды и поверхностными силанольными группами. При $\text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}}$ происходит формирование двойного электрического слоя, сопровождающееся разрушением структуры молекулярно-сольватного слоя на частицах кремнезема, при этом величина α_1 слабо растет. При дальнейшем увеличении pH и переходе в нейтральную и щелочную среды разрыв силоксановых связей на поверхности частиц кремнезема под воздействием щелочных гидроксидов сопровождается формированием рыхлых ионизированных гелеобразных слоев (гл. 3). В результате деполимеризации в поверхностном слое происходит образование как ионизированных силанольных групп, так и поверхностных полисиликатных анионов, что способствует росту сольватации поверхности. Эти изменения сопровождаются увеличением коэффициента α_1 в уравнении (6.7). Ионизированный гелеобразный поверхностный слой включает как

внутреннюю часть (со стороны твердой фазы), так и внешний слой (со стороны водной среды). Внешний слой наиболее чувствителен к изменению состава дисперсионной среды, что в значительной степени определяет появление максимума на зависимости вязкостных параметров от величины pH ($\text{pH} \approx 9,0\text{--}9,5$ — область заметного увеличения растворимости кремнезема). Схематическое строение внешнего электрического слоя представлено на рис. 6.6.

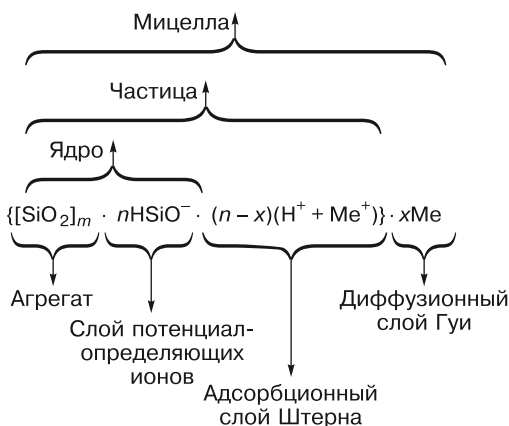


Рис. 6.6. Формула мицеллы гидрозоля кремнезема [2]

По своему строению частицы кремнезема подобны глобулам водорастворимых полимеров и в силу высокой лиофильности граница между внутренним поверхностным слоем и его внешней частью является размытой. Толщина поверхностного слоя и степень его «размытости» зависят от величины рН золя, природы катиона щелочного гидроксида, соотношения $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}]$, ионной силы раствора.

Если принять, что наличие граничных поверхностных слоев увеличивает объемную долю дисперсной фазы φ на величину $\varphi_{\text{пов}}$, тогда

$$\eta_{\text{вд}} = 2,5 (\varphi + \varphi_{\text{пов}}) = 2,5 K \varphi, \quad (6.11)$$

где

$$K = \frac{\varphi + \varphi_{\text{пов}}}{\varphi} = 1 + \frac{\varphi_{\text{пов}}}{\varphi}, \quad (6.12)$$

$$\alpha_1 = 2,5 \cdot K. \quad (6.13)$$

Используя соотношения (6.1)–(6.13), можно оценить эффективные гидродинамические толщины граничных поверхностных слоев Δ , увеличивающих радиус частиц r :

$$\frac{2,5}{\alpha_1} = \frac{r^3}{(r + \Delta)^3}, \quad (6.14)$$

откуда

$$\Delta = r(\sqrt[3]{K} - 1). \quad (6.15)$$

Уравнение (6.10) соответствует виду:

$$\frac{\eta_{уд}}{\varphi} = 2,5 \cdot K + 3,125 \cdot K^2 \cdot \varphi + \dots \quad (6.16)$$

Величину объемной доли дисперсной фазы φ в уравнении (6.16) можно выразить через концентрацию с учетом толщины поверхностного слоя:

$$\varphi = \frac{V_{эф} c}{m}; \quad (6.17)$$

$$V_{эф} = \frac{4}{3} \pi (r + \Delta)^3, \quad (6.18)$$

где $V_{эф}$ — эффективный гидродинамический объем частицы; c — концентрация твердой фазы; m — масса частицы; Δ — толщина поверхностного слоя.

Тогда

$$\varphi_{\Sigma} = \frac{4/(3\pi)(r + \Delta)^3}{m} c, \quad (6.19)$$

где φ_{Σ} — объемная доля дисперсной фазы с учетом поверхностного слоя частиц.

Подставляя соотношение φ_{Σ} в уравнение (6.16), получим:

$$\eta_{уд} = 2,5 \left[\frac{(4/3\pi)(r + \Delta)^3}{m} \right] c + 3,125 \left[\frac{(4/3\pi)(r + \Delta)^3}{m} \right]^2 c^2. \quad (6.20)$$

Коэффициент при концентрации в этом уравнении представляет собой характеристическую вязкость $[\eta]$:

$$[\eta] = 2,5 \left[\frac{(4/3\pi)(r + \Delta)^3}{m} \right]. \quad (6.21)$$

Так как

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho, \quad (6.22)$$

то уравнение (6.20) принимает вид

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c, \quad (6.23)$$

где ρ — плотность частиц аморфного кремнезема.

Это уравнение известно в литературе как уравнение Хаггинса и широко применяется для описания свойств растворов полимеров [289]. В нем K' — константа Хаггинса, теоретическое значение которой, равное 0,5, соответствует θ -условиям (взаимодействие между частицами и средой такое же, как между частицами золя) [290]. Для определения области применимости уравнения (6.23) и нахождения констант уравнения строят график в координатах $\eta_{уд}/c$ — c .

Характеристическая вязкость $[\eta]$, как видно из соотношения (6.23), представляет собой эффективный гидродинамический объем частицы, величина которого растет при увеличении рН, достигая максимума при рН $\approx 9,0$. Последующее уменьшение $[\eta]$ обусловлено ростом ионной силы раствора в результате увеличения концентрации растворимой фракции кремнезема в водной фазе.

Толщина поверхностного слоя, рассчитанная по соотношению (6.15), составляет условно несколько монослоев воды. По данным Гринберга с соавт. [283], на частицах гидрозоль кремнезема в кислой области рН адсорбировано пять монослоев, а по данным других авторов [291] — один монослой воды. Такое расхождение обусловлено относительным характером оценок толщины поверхностных слоев на основе вискозиметрических данных, так как их вклад в эффективный объем дисперсной фазы зависит от размеров частиц.

В литературе сведения о влиянии размеров частиц на вязкость зольей ограничены. Обработка вискозиметрических данных для лиофобных зольей (полистирольных латексов) по уравнению

Ванда показала, что при увеличении размеров частиц в этих системах от 99 до 871 нм величина α_1 уменьшается от 1,357 до 1,118. Таким образом, вязкость латекса зависит от размера частиц в меньшей степени, чем вязкость более высокодисперсных золей кремнезема [292]. К этому же выводу приводит анализ соотношений (6.14) и (6.21): с ростом размеров частиц константы α_1 и $[\eta]$ уменьшаются, т. е. влияние поверхностных слоев на вязкость золей сглаживается. Совпадение экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями подтверждает предположение о том, что электровязкостный эффект в гидрозолях кремнезема в первую очередь обусловлен увеличением объемной концентрации дисперсной фазы за счет развития поверхностных слоев (их набухания, формирования двойного электрического слоя), вклад которых в объемную концентрацию повышается с ростом pH.

Характеристическая вязкость золей зависит от природы катиона щелочного гидроксида (рис. 6.7). Золи, стабилизированные гидроксидом калия, имеют более высокую характеристическую вязкость по сравнению с системами, содержащими гидроксиды натрия и лития, что соответствует характеру их влияния на кинетику деполимеризации. Это позволяет рассматривать наблюдаемое увеличение гидродинамического объема частиц (характеристической вязкости) как результат формирования гелеобразных ионизированных поверхностных слоев на частицах золя, их набухания.

Влияние катиона стабилизирующего основания проявляется и при анализе закономерностей изменения электрофоретической подвижности золя, которая с ростом pH увеличивается, достигает мак-

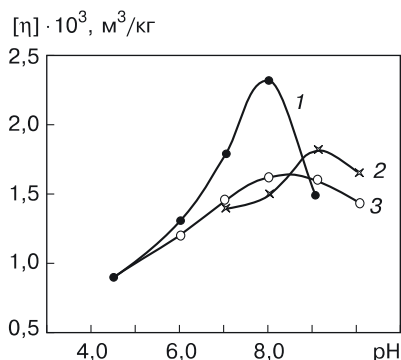


Рис. 6.7. Влияние pH на характеристическую вязкость $[\eta]$ гидрозолей кремнезема, стабилизированных KOH (1); NaOH (2); LiOH (3) [44]

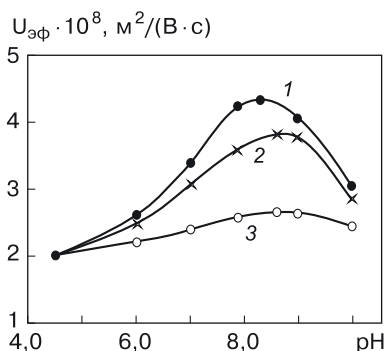


Рис. 6.8. Влияние катиона стабилизирующего основания (1 — KOH; 2 — NaOH; 3 — LiOH) на электрофоретическую подвижность $u_{эф}$ гидрозоля кремнезема в зависимости от pH [44]

симального значения в области $\text{pH} \approx 8,0\text{--}9,5$, а далее снижается (рис. 6.8). Наличие максимума на графике зависимости электрофоретической подвижности от pH в золях кремнезема отмечено при очень низкой ионной силе раствора, а в буферных средах он отсутствует [293–295].

Для золя, содержащего KOH, максимум на кривых электрофоретической подвижности более резкий и его положение смещено в кислую область. Депассе и Ватилон отметили, что электрофоретическая подвижность зольей кремнезема в присутствии хлорида калия выше, чем в присутствии хлорида натрия [266]. Таким образом, потенциал поверхности и электрофоретическая подвижность, определяемые диссоциацией силанольных групп, зависят не только от величины pH, но и природы катиона стабилизирующего основания.

Симбатный характер зависимостей характеристической вязкости и электрофоретической подвижности обусловлен влиянием pH на электроповерхностные свойства зольей. Эффективность влияния катионов на электрофоретическую подвижность и характеристическую вязкость зольей уменьшается в ряду: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, что соответствует их влиянию на реакционную способность кремнезема. Влияние связи $\text{Si-O}^-\text{Me}^+$ на смещение электронной плотности в сопряженной цепи силоксановых связей обсуждено ранее.

Смещение максимума на графике зависимости электрофоретической подвижности от pH в кислую область в случае золя, стабилизированного гидроксидом калия, является результатом более раннего формирования гелеобразных поверхностных слоев из-за

большей деполимеризующей способности гидроксида калия по сравнению с гидроксидами натрия и лития. Уменьшение ζ -потенциала при высоких значениях pH обусловлено увеличением ионной силы раствора и ростом растворимости кремнезема.

6.4. Адсорбционная способность кремнезема и агрегативная устойчивость золей в присутствии электролитов

Коллоидный кремнезем обладает высокой стабильностью по отношению к электролитам [1–3, 296–299]. На основе этого факта в значительной степени сформировались представления о природе агрегативной устойчивости гидрозолой кремнезема. В кислой области скорость коагуляции золя в присутствии электролитов чрезвычайно низкая. При высоких значениях pH критические концентрации электролита, необходимые для коагуляции золя кремнезема, существенно больше концентраций, требуемых для коагуляции лиофобных золей. Известно, кроме того, что по отношению к коллоидному кремнезему правило Шульце–Гарди не применимо.

Изучение кинетики электролитной коагуляции разбавленных золей обычно проводят оптическим методом: при увеличении концентрации электролита оптическая плотность растет, достигает максимального значения и при дальнейшем добавлении электролита изменяется мало. Закономерности изменения оптической плотности золей при введении электролитов могут быть достаточно сложными, так как в условиях медленной коагуляции отмечен эффект уменьшения оптической плотности золя (осветление системы), несмотря на агрегацию частиц. По мнению Депассе, при наличии электролита в дисперсионной среде изменяется коэффициент отражения частиц. С точки зрения Кройта [300], рассеяние света рыхлыми агрегатами меньше, чем плотными объектами, вследствие интерференции, производимой составными частями рыхлых агрегатов. По этой причине максимум экстинкции, который достигается при коагуляции золя, также уменьшается в соответствии с более рыхлой структурой коагулята.

По общепринятой методике концентрация электролита, при которой достигается постоянное значение оптической плотности, рассматривается как критическая концентрация коагуляции $c_{кр}$. На рис. 6.9 приведены зависимости логарифма критической концентрации коагуляции золей солями щелочных металлов от pH [298].

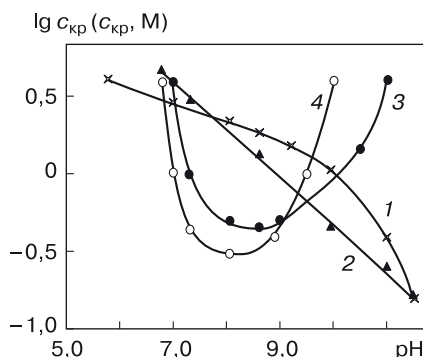
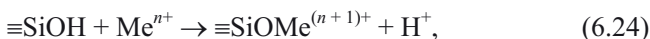


Рис. 6.9. Влияние pH на критические концентрации коагуляции $c_{кр}$ гидрозоля кремнезема разными электролитами: 1 — LiCl; 2 — NaCl; 3 — KCl; 4 — CsCl (298 K) [298]

В ряду хлоридов щелочных элементов зависимости $\lg c_{кр}$ от pH существенно различаются между собой. Подобные данные получены также Алленом и Матиевичем [299–304]. Некоторые расхождения экспериментальных данных наблюдаются для случая коагуляции золей хлоридом калия. По данным Милонича и др. [298], коагуляция золя SiO_2 в 0,5 M растворе KCl не происходит даже при $\text{pH} \approx 12$, в то время как Аллен с соавт. [301] получили линейную зависимость критической концентрации коагуляции золя хлоридом калия от величины pH.

Дестабилизация золей кремнезема электролитами, в первую очередь, связана с процессом замещения силанольных групп поверхности на катионы. Этот процесс может быть представлен схемой:



где Me^{n+} — ион с зарядом n .

Результатом ионообменной адсорбции катионов в слое Штерна является разрушение сольватного слоя частиц и потеря агрегативной устойчивости дисперсной системы. Разрушение структуры поверхностного гидратного слоя, в том числе и за счет высаливающего действия, — основная причина дестабилизации золя в кислой области ($\text{pH} < 5,0$). Вблизи нейтральных значений pH частицы имеют достаточно развитый двойной электрический слой, поэтому коагуляция обусловлена, главным образом, компенсацией поверхностного заряда.

По данным Матиевича и других исследователей, коагулирующее влияние электролитов хорошо коррелирует с адсорбционной способностью катионов: при одинаковом значении pH большую коагулирующую способность проявляют электролиты, обладающие большей адсорбционной способностью катионов. Так, при концентрации электролита, меньшей 2,5 М, величина pH, при которой начинается коагуляция, растет от LiCl к CsCl [296], что находится в соответствии с рядом увеличения адсорбции катионов при концентрациях в растворе, меньших 2,5 М:

pH коагуляции

$$\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+; \quad (6.25)$$

адсорбция катиона

$$\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+. \quad (6.26)$$

Для растворов хлоридов щелочных металлов, концентрация которых больше 3,0 М, pH коагуляции растет от CsCl к LiCl, при этом происходит обращение ряда адсорбируемости катионов:

pH коагуляции

$$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+; \quad (6.27)$$

адсорбция катиона

$$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+. \quad (6.28)$$

Последовательность ряда коагулирующего действия хлоридов щелочноземельных металлов также совпадает с адсорбционной способностью катионов.

Исследования адсорбционной способности и устойчивости коллоидного кремнезема в присутствии четвертичных алкиламмониевых оснований показали, что коагуляционные процессы проявляются в узком диапазоне pH [157, 296, 304]. При увеличении длины углеводородного радикала молекул четвертичных аммониевых оснований (или их солей) зона коагуляции смещается в более кислую область. Коагулирующая способность солей четвертичных аммониевых оснований выше, чем однозарядных электролитов, так как адсорбция органических катионов вызывает гидрофобизацию поверхности частиц. Именно поэтому соли четвертичных аммониевых оснований используют в качестве флотореагентов для кварцевых частиц. Адсорбция протекает по ионообменному механизму, что подтверждается уменьшением pH после смешения компонентов сис-

темы. Однако, в отличие от простых электролитов, органические соли после достижения критической концентрации не вызывают коагуляцию золя. Это явление объясняется тем фактом, что адсорбция протекает с образованием сначала первого, а затем второго адсорбционного слоя. Согласно этой схеме, алкильные радикалы в первом адсорбционном слое ориентируются к водной фазе, в во втором — к поверхности частиц.

Уменьшение агрегативной устойчивости золь при введении электролитов связано с процессом ионного обмена в поверхностном слое. При $\text{pH} < 7\text{--}8$ поверхность частиц кремнезема содержит в основном кислые группы, для адсорбции необходима замена водорода в адсорбционном слое. Этот процесс ведет к специфической адсорбции обменивающихся ионов, к которому больше способны менее гидратированные катионы. Ряд сродства ионов щелочных металлов вблизи нейтральных значений pH выглядит следующим образом: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. В этом же направлении увеличивается эффективность влияния катионов щелочных гидроксидов на реакционную способность кремнезема, и, соответственно, на электроповерхностные свойства золь. Таким образом, более сильное коагулирующее действие оказывают те электролиты, катионы которых при данном значении pH эффективнее адсорбируются на поверхности частиц SiO_2 . Хорошо адсорбирующиеся ионы вызывают дестабилизацию дисперсной системы даже при таких значениях pH , при которых на частицах кремнезема еще нет двойного электрического слоя ($\text{pH} < 5$). При $\text{pH} > 8,0$ в результате адсорбции ионов гидроксила увеличивается заряд поверхности частиц кремнезема. В этом случае катионы адсорбируются главным образом в диффузном слое.

Существует несколько различных точек зрения относительно механизма сорбции ионов гидрофильным кремнеземом. В работах ряда исследователей [301–303] сорбцию катионов рассматривают как обмен силанольных протонов на катион. Сорбция катионов не только на дисперсных кремнеземах, но и на других оксидах (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.), рассматривается как вторичный процесс, происходящий вслед за сорбцией потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- .

Среди основных закономерностей, выявленных при изучении сорбции ионов дисперсными кремнеземами, можно выделить следующие: увеличение сорбции ионов с увеличением pH среды и концентрации электролитов, отсутствие адсорбционного насыщения, ряды сорбционного сродства среди катионов щелочных, щелочнозе-

мельных и других элементов; эффект обращения адсорбируемости в рядах катионов щелочных и щелочноземельных элементов.

Для адсорбции гидролизующихся ионов (Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) предложена «химическая» модель механизма специфической адсорбции неизоморфных катионов на оксидах, основанная на представлениях химии координационных соединений. В работах Тихомоловой закрепление аква- и гидроксокомплексов на поверхности кварца рассматривается как результат образования донорно-акцепторных связей между катионом (акцептором электронной пары) и активным центром поверхности (донором электронной пары) [305].

Адсорбция гидратированных ионов происходит в плотной части двойного электрического слоя и растет с повышением pH золя. Механизм адсорбции гидролизующихся катионов является более сложным, если в растворе появляются продукты гидролиза. Например, в растворе солей Fe(III) при $\text{pH} \approx 4,0$ наряду с мономером присутствуют продукты гидролиза (многоядерные комплексы, частицы гидроксида железа), которые способны вызывать перезарядку поверхности частиц кремнезема [305, 306]. В зависимости от условий гидроксид железа может осаждаться на частицах кремнезема как по механизму адсорбционного взаимодействия, так и в процессе гетерокоагуляции.

Рассматривая механизм электролитной коагуляции золь кремнезема в щелочной области, большинство авторов признают решающую роль дегидратации поверхности в результате замены протона силанольных групп на катион. Матиевич получил «критическую кривую ионного обмена», смысл которой состоит в том, что коагуляция должна происходить при замене некоторой «критической» доли силанольных групп на катионы при pH коагуляции [301–303]. Для каждой соли щелочного металла получена своя «критическая» кривая, а коагуляция в области линейной зависимости $\lg c_{\text{кр}}$ от pH происходит при практически постоянной для всех солей величине адсорбции катионов, равной $0,21 \pm 0,1$ мг-экв/(г SiO_2). При одинаковом значении pH более эффективным коагулирующим действием обладают те электролиты, которые лучше адсорбируются.

Между критической концентрацией коагуляции золя электролитом и его электрофоретической подвижностью корреляция не наблюдается: с ростом pH пороговые концентрации электролита уменьшаются, а электрофоретическая подвижность дисперсной системы в этом направлении растет.

Многие исследователи отмечают, что объяснить коагулирующую способность электролитов в щелочной среде, учитывая лишь ионообменную адсорбционную способность катионов, не представляется возможным. Вполне вероятно, что в щелочной области pH адсорбция катионов щелочных и щелочноземельных металлов влияет на процесс деполимеризации кремнезема, приводящий к расщеплению силоксановых связей, изменению концентрации ионизированных и неионизированных силанольных групп в поверхностном слое, а также реакционной способности системы.

Анализ оптических свойств золей на основе представлений о кинетике коагуляции Смолуховского и теории Рэля позволяет оценить фактор устойчивости. Метод основан на том, что агрегаты частиц, образованные при коагуляции золя, рассеивают свет так же, как и первичные частицы одинаковой с ними массы. При этом предполагается применимость уравнения Рэля на начальных стадиях коагуляции. Исследования кинетики электролитной коагуляции оптическим методом [307] дают возможность получить оценочные значения фактора устойчивости золя W , который характеризует замедление коагуляции:

$$W = \frac{A K_{\delta}}{2,3\rho^2} \frac{c_s^2}{\left(\frac{\Delta D}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}}, \quad (6.29)$$

где D — оптическая плотность золя; k_d — константа скорости быстрой коагуляции, м³/с; ρ — плотность частиц кремнезема, кг/м³; c_s — концентрация золя, кг/м³; t — время, с.

Величину оптической постоянной A можно рассчитать по уравнению

$$A = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left[(n_1^2 - n_0^2) / (n_1^2 + 2n_0^2) \right], \quad (6.30)$$

где λ — длина световой волны в данной среде, м; n_1 , n_0 — показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

Для фактора стабильности известно соотношение:

$$W \approx \frac{k_{\delta}}{k_m} \approx e^{-\Delta U/(kT)}. \quad (6.31)$$

Тогда

$$k_{\delta} = \frac{4k_{\text{Б}}T}{3\eta_0}, \quad (6.32)$$

В уравнениях (6.31) и (6.32) ΔU — энергетический барьер отталкивания частиц, Дж; k_m — константа скорости медленной коагуляции, $\text{м}^3/\text{с}$; $k_{\text{Б}}$ — константа Больцмана.

Изучение кинетики коагуляции золь в присутствии хлорида натрия показало, что при малых концентрациях электролитов на зависимости $\lg W$ от рН (рис. 6.10) появляется минимум при $\text{pH} \approx 5,0-7,0$, т. е. сохраняется профиль кривой устойчивости, выявленный при изучении закономерностей гелеобразования. С ростом концентрации электролита глубина минимума увеличивается, он сдвигается в щелочную область. При дальнейшем повышении концентрации электролита устойчивость щелочного золя резко падает: в присутствии электролитов щелочные золи становятся менее устойчивыми, чем кислые. Практически при всех концентрациях электролита коагуляция медленная, а критические концентрации коагуляции золя хлоридом натрия имеют значения от 1–2 до 0,1 М, что значительно выше соответствующих величин для лиофобных золь (например, для латексов они составляют примерно $10^{-3} \div 10^{-4}$ М). Эти данные подтверждают исключительно высокую стабильность коллоидного кремнезема.

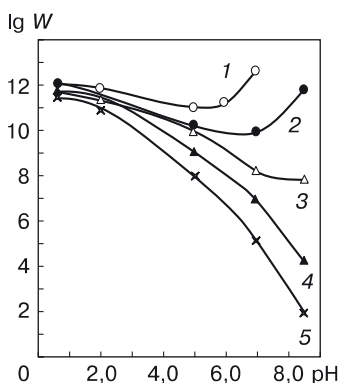


Рис. 6.10. Влияние рН на фактор устойчивости золя ($d = 20$ нм) в растворах NaCl различной концентрации, М: 1 — 0,05; 2 — 0,18; 3 — 0,50; 4 — 1,0; 5 — 3,0 [44]

6.5. Природа гидрофильности кремнезема

Особое место среди коллоидов принадлежит сильнолиофилизированным системам, которые занимают промежуточное положение между типично лиофобными (ионно-стабилизированными, кинетически устойчивыми) и лиофильными (термодинамически устойчивыми). Гидрозоли кремнезема — высоколиофилизированные дисперсные системы, агрегативная устойчивость которых имеет сложный характер зависимости от pH, катионов стабилизирующих щелочных гидроксидов, концентрации и природы электролитов. Представления о природе лиофильности коллоидного кремнезема и факторах, определяющих агрегативную устойчивость этих систем, во многом дискуссионны. Как отмечалось ранее, в литературе преобладают химические представления о механизме коагуляции зольей, которые сформировались под влиянием прежде всего того факта, что коллоидный кремнезем в изоэлектрической области ($\text{pH}_{\text{изт}} \approx 2,2$) проявляет высокую агрегативную устойчивость (низкая скорость гелеобразования), причем скорость поликонденсации в этих условиях минимальна. Однако подобное соответствие кинетики процессов поликонденсации и гелеобразования наблюдается лишь в достаточно узком диапазоне pH: скорость поликонденсации растет при увеличении pH до 9,0–9,5, в то время как скорости процессов образования и упрочнения гелей (на начальной стадии их старения) достигают максимума при $\text{pH} \approx 5,5$ –6,0, а далее уменьшаются.

Общепринятыми считаются представления о том, что в кислой среде агрегативная устойчивость золя преимущественно определяется гидрофильностью поверхности кремнезема, способной к образованию водородных связей, дипольных и других взаимодействий с водой, в результате чего формируются граничные полимолекулярные гидратные слои. Адсорбция молекул воды на поверхности частиц осуществляется как на свободных, так и на связанных водородной связью силанольных группах. При этом энергия межмолекулярного взаимодействия молекул воды на свободных силанольных группах близка к энергии образования водородных связей в воде [308–312]. Вода в структуре поверхностного слоя (вицинальная вода) обладает свойствами, отличающимися от свойств в объеме системы. Например, вязкость воды, находящейся между кварцевыми пластинками или в тонких капиллярах, превышает от 2 до 20 раз вязкость воды в объемной фазе [313, 314], а плотность воды в порах кремнезема больше плотности воды в объемной фазе. Структура

вицинальной воды проявляется примерно на расстоянии 3–10 нм. Наличие связанной воды приводит к появлению сил взаимодействия между поверхностями или частицами при условии перекрывания поверхностных слоев. Эти силы называют структурными силами, обеспечивающими существование структурной составляющей расклинивающего давления.

Влияние pH на агрегативную устойчивость золя следует рассматривать с учетом непрерывного изменения структуры и свойств поверхностных слоев. Справедливость такого подхода подтверждается данными, обобщенными на рис. 6.4. С ростом pH на поверхности частиц возрастает количество заряженных центров из-за диссоциации поверхностных силанольных групп, формируется двойной электрический слой, при этом уменьшается количество кислых групп, способных к образованию водородных связей с водой. Наибольшая дегидратация поверхности частиц кремнезема и уменьшение стабильности золя наблюдаются при pH 5,0–6,0 (при отсутствии в системе индифферентных электролитов). В этом диапазоне pH резко уменьшается скорость спин-спиновой релаксации (количество недиссоциированных силанольных групп на поверхности частиц), увеличивается электрофоретическая подвижность, растет гидродинамическая толщина поверхностного слоя (характеристическая вязкость), уменьшается константа Хаггинса, а скорость гелеобразования в золе достигает максимального значения. При $5,5 \div 6,0 > \text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}}$ разрушение молекулярно-сольватного слоя (дегидратация поверхности) не компенсируется стабилизирующим влиянием двойного электрического слоя, поэтому агрегативная устойчивость золя в этом диапазоне с ростом pH уменьшается.

При увеличении $\text{pH} > 5,5$ агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема повышается благодаря формированию поверхностного ионизированного гелеобразного слоя, усилению лиофильности системы. Сидорова, Ликлема, Фридрихсберг и другие ученые предположили, что гелеобразный поверхностный слой на частицах кремнезема является пористым, проницаемым для потенциалопределяющих ионов и противоионов, причем одна часть двойного электрического слоя находится в гелеобразном слое, а другая — во внешнем диффузном слое [2, 313–318].

Образование ионизированного поверхностного слоя определяет специфические электроповерхностные свойства коллоидного кремнезема. При увеличении pH и концентрации электролита растет плотность поверхностного заряда на частицах кремнезема, а электро-

кинетический потенциал золя остается небольшим: электрофоретическая подвижность золя увеличивается от 0 при pH 1,6 до почти постоянной величины $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при достижении pH 7,0. Характерно, что агрегативная устойчивость золя при введении электролитов с ростом pH уменьшается. Расчет параметров двойного электрического слоя на поверхности оксидов в растворах электролитов приводит к достаточно высоким значениям поверхностной плотности заряда при низкой плотности заряда диффузного слоя. Для объяснения этого противоречия предложены различные теории образования ДЭС на оксидных поверхностях.

Концепция формирования гелеобразных ионизированных поверхностных слоев на поверхности частиц находит подтверждение при анализе кинетических закономерностей деполимеризации кремнезема в щелочных средах (гл. 4).

По теории Йетса, Левина и Хили, потенциалопределяющие ионы и противоионы находятся практически в одной плоскости, образуя ионные пары, что уменьшает электростатическое отталкивание одноименно заряженных ионов и способствует росту плотности поверхностного заряда [319]. Существуют и другие теории строения двойного электрического слоя на поверхности частиц кремнезема в водной среде.

6.6. Обобщенная теория агрегативной устойчивости дисперсных систем

Основы представлений об агрегативной устойчивости дисперсных систем заложены в теории ДЛФО (Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека), разработанной вначале Дерягиным и Ландау, а затем Фервеем и Овербеком. Между конденсированными поверхностями, разделенными достаточно тонкой прослойкой газа или жидкости, обнаруживаются силы притяжения или отталкивания, радиус действия которых намного превосходит длину химических связей. В случае ионостабилизированных (лиофобных) дисперсных систем агрегативная устойчивость обеспечивается энергетическим барьером сил отталкивания, обусловленных электрическим взаимодействием зарядов ионных атмосфер, окружающих коллоидные частицы, и сил притяжения, имеющих молекулярную природу (дисперсионные силы).

Дерягиным введено понятие расклинивающего давления $\Pi(h)$, которое возникает в тонкой прослойке в результате перекрывания

поверхностных слоев. Расклинивающее давление можно представить как разность между давлением $P(h)$ в тонкой прослойке толщиной h и давлением P_0 в объемной части жидкости вне тонкой прослойки. Давление $\Pi(h)$ может не только расклинивать, но и сближать притягивающиеся поверхности в зависимости от знака поверхностных сил. В случае дисперсных систем, характеризующихся значительным взаимодействием поверхности частиц со средой, введено понятие о структурной составляющей расклинивающего давления.

На гидрофильных поверхностях вода и другие полярные жидкости способны образовывать полимолекулярные адсорбционные слои с особыми свойствами. Перекрытие граничных слоев жидкости, окружающих частицы, приводит к появлению еще одной составляющей поверхностных сил — структурной составляющей расклинивающего давления. Развиваются также представления об адсорбционной составляющей расклинивающего давления, которое возникает при перекрывании диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул растворенного вещества. В растворах поверхностно-активных веществ и полимеров дополнительно учитываются стерические силы, возникающие при сближении адсорбционных слоев. Применительно к неионным ПАВ учитывается осмотическая составляющая расклинивающего давления, которое возникает вследствие изменения концентрации и состава раствора в тонкой прослойке. Разность осмотических давлений в прослойке и объемном растворе может быть причиной как сил притяжения (при отрицательной адсорбции растворенных веществ), так и сил отталкивания. Осмотические силы притяжения проявляются, например, в прослойках растворов неадсорбирующихся полимеров. Этот эффект в западной литературе известен как проявление «вытеснительных сил» (depletion forces). В реальных системах возможно одновременное проявление нескольких составляющих поверхностных сил. Таким образом, современная обобщенная теория агрегативной устойчивости включает не только молекулярную и электростатическую, но и другие составляющие расклинивающего давления [320–328].

В растворах поверхностно-активных веществ и полимеров дополнительно учитываются стерические силы, возникающие при сближении адсорбционных слоев [329].

Поверхностные силы наиболее заметно проявляются в нанодисперсных системах, когда их действие начинает преобладать над силами тяжести, и частицы могут участвовать в свободном тепловом (броуновском) движении. Учет в теории устойчивости коллоидов

и пленок дополнительно к дисперсионным и электростатическим силам также и структурной составляющей поверхностных сил привел к развитию модифицированной теории ДЛФО.

С учетом этих сил общая энергия взаимодействия частиц равна

$$U = U_s + U_c + U_m, \quad (6.33)$$

где U_s , U_c — энергии отталкивания электростатической и структурной природы, Дж; U_m — энергия молекулярного притяжения, Дж.

Когда радиус частиц дисперсной фазы много больше толщины ионной атмосферы, энергия электростатического отталкивания $U_s(h)$ может быть записана в виде

$$U_s(h) = 2\pi\epsilon\epsilon_0\phi_\delta^2 r \ln(1 + e^{-\chi h}), \quad (6.34)$$

где ϕ_δ — потенциал поверхности, В; χ — параметр Дебая (величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя), нм^{-1} ; r — радиус частиц, нм; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 — электрическая постоянная; h — расстояние между частицами, нм.

Параметр χ рассчитывают по формуле

$$\chi^2 = \frac{2F^2 I}{\epsilon_0 \epsilon RT}, \quad (6.35)$$

где I — ионная сила раствора, М, F — число Фарадея, Кл/моль.

Ионная сила зависит от свойств раствора и по теории растворов электролитов Дебая–Хюккеля выражается уравнением:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (6.36)$$

где c_i — концентрация i -го иона, М; z_i — заряд i -го иона.

Расчет молекулярной составляющей расклинивающего давления основан на использовании уравнения Гамакера [330]:

$$U_m(h) = -\frac{A^*}{12} \left(\frac{r}{h} - 2 \ln \frac{r}{h} \right), \quad (6.37)$$

где A^* — константа Гамакера, характеризующая молекулярное взаимодействие контактирующих фаз. Для кварца, по данным Дерягина и Чураева [313], $A^* = 1,35 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Структурную составляющую расклинивающего давления U_c рассчитывают по уравнению [323]

$$U_c(h) = \pi r K l^2 e^{-h/l}, \quad (6.38)$$

где $K \approx 10^6 \text{ Н/м}^2$, $l \approx 1 \text{ нм}$ — параметры уравнения.

Общий вид потенциальной кривой парного взаимодействия частиц, полученной с учетом энергии электростатического отталкивания и молекулярного притяжения, представлен на рис. 6.11.

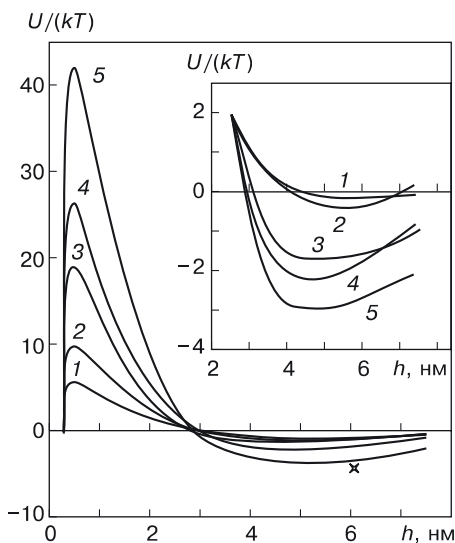


Рис. 6.11. Зависимости энергии взаимодействия сферических частиц SiO_2 диаметром 10 нм (1), 20 нм (2), 40 нм (3), 60 нм (4), 100 нм (5) от расстояния h , рассчитанные по теории ДЛФО для изоэлектрического состояния с учетом структурной составляющей расклинивающего давления ($K = 2 \cdot 10^2 \text{ Н/см}^2$) [44]

Расчеты позволяют определить высоту энергетического барьера U_{\max} , глубину второй потенциальной ямы U_{\min}^{II} и их положения, на основании которых можно рассчитать ожидаемые факторы устойчивости системы W при коагуляции частиц в первой U_{\min}^{I} и во второй U_{\min}^{II} потенциальных ямах. Если коагуляция частиц протекает с пре-

одолением барьера отталкивания (барьерный механизм), то фактор устойчивости можно рассчитать по формуле:

$$W_{\max} = \frac{1}{2\chi r} \exp\left(\frac{U_{\max}}{kT}\right) \quad \text{при} \quad \frac{U_{\max}}{kT} > 1, \quad (6.39)$$

где U_{\max} — высота энергетического барьера; χ — параметр Дебая, нм^{-1} ; r — радиус частиц, нм ; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура [300].

Фактор устойчивости при коагуляции во втором потенциальном минимуме рассчитывают по формуле [331]

$$W_{\min} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{U_{\min}^{\text{II}}}{kT}\right)}, \quad (6.40)$$

где U_{\min}^{II} — глубина второй потенциальной ямы.

Агрегативная устойчивость золь гидроксидов и оксидов металлов существенно зависит от соотношения ионизированных и неионизированных гидроксильных групп на поверхности частиц. Состояние гидроксильных групп вблизи точки нулевого заряда изменяет соотношение между ионно-электростатической, молекулярной и структурной составляющими энергии взаимодействия. По данным Голиковой, Чернобережского и др., существует корреляция агрегативной устойчивости оксидных дисперсных систем с интегральными электроповерхностными характеристиками (точка нулевого заряда, изоэлектрическая точка, константа ионизации поверхностных групп) [332].

Агрегативная устойчивость золь, частицы которых содержат гидратную оболочку, может обеспечиваться структурной составляющей расклинивающего давления (адсорбционно-сольватный фактор стабилизации). Соотношение между электростатической и неэлектростатической составляющими расклинивающего давления существенно зависит от степени гидроксирования и ионизации поверхностных групп. Методами поточной ультрамикроскопии и потенциометрического титрования показано, что теория ДЛФО позволяет удовлетворительно объяснить закономерности изменения агрегативной устойчивости таких оксидов, как $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, дегидроксилированных образцов SiO_2 (например, аэросила) вблизи изоэлектрической области.

Многие исследователи объясняют высокую агрегативную устойчивость водных дисперсных систем TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 существованием на поверхности частиц развитых гелеобразных ионизированных полимерных слоев. По данным Вигила и др. [333], аморфный гидрофильный кремнезем образует уже в атмосфере влажного воздуха набухший гель-слой толщиной 2–4 нм. Этот слой состоит из частично ионизированных цепей поликремниевых кислот, увеличивающих гидратацию поверхности. Таким образом, для объяснения природы агрегативной устойчивости дисперсий с сильно гидроксильной поверхностью частиц (например, ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также гидрозолей SiO_2) необходимо привлекать представления о силах отталкивания неэлектростатической природы. Например (по данным Чернобережского), степень ионизации гидроксильных групп ZrO_2 вблизи области изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{тиз}}$ 6,5) достаточно низка ($6,3 \cdot 10^{-4}$), при этом агрегативная устойчивость гидрозоля в растворе KCl обеспечивается существованием развитых граничных слоев воды у поверхности частиц, т. е. действием сил отталкивания неэлектростатической природы.

Агрегативная устойчивость кислых гидрозолей кремнезема вблизи изоэлектрической области pH (в кислой среде) обеспечивается наличием на поверхности частиц развитой гидратной оболочки, возникновение которой возможно благодаря образованию водородных связей силанольных групп поверхности с молекулами воды. В этих условиях при расчете потенциальных кривых парного взаимодействия частиц возможен учет лишь структурной составляющей расклинивающего давления (адсорбционно-сольватный фактор стабилизации) и молекулярных сил.

Подобные расчеты показывают, что для частиц диаметром 20 нм энергетический барьер составляет 20 kT , что соответствует наблюдаемой высокой агрегативной устойчивости коллоидного кремнезема вблизи изоэлектрической области pH. Учет структурных сил приводит к появлению на потенциальной кривой парного взаимодействия частиц заметного минимума глубиной $\geq 1,5$ kT на расстоянии примерно 5 нм при диаметре частиц, превышающем 40 нм. При увеличении диаметра частиц от 5 до 100 нм высота барьера отталкивания на потенциальных кривых повышается от 16 до ~ 40 kT , что соответствует высокой агрегативной (кинетической) устойчивости коллоидного кремнезема в изоэлектрической области pH (см. рис. 6.10). Наличие дальней потенциальной ямы при достаточно высоком энергетическом барьере отталкивания обеспечивает высокие скорости

гелеобразования в нетермообработанных (*in situ*) золях кремниевой кислоты, содержащих большие сильногидратированные и малоплотные частицы. Характер потенциальных кривых парного взаимодействия частиц подтверждает возможность коагуляции на близких расстояниях, приводящей к образованию в дисперсной системе агрегатов из первичных частиц.

При увеличении pH более 5,5 растет энергия электростатического отталкивания частиц в результате образования двойного электрического слоя на поверхности дисперсной фазы, однако учет лишь электростатических сил не позволяет объяснить высокую агрегативную устойчивость щелочных золь: по расчетам, высота барьера отталкивания при $\varphi_0 \approx 25$ мВ составляет всего несколько kT . Таким образом, в щелочных средах высокая лиофильность золя и рост агрегативной устойчивости обеспечиваются совокупными факторами электростатической и неэлектростатической природы (структурный, стерический, энтропийный), роль которых должна увеличиваться при росте pH более 7,0 по мере формирования ионизированных гелеобразных поверхностных слоев.

Соотношение между электростатической и неэлектростатической составляющими расклинивающего давления существенно зависит от степени гидроксилирования поверхности частиц кремнезема (концентрации силанольных групп), т. е. от предыстории получения дисперсной системы, поэтому приводимые в литературе данные о характере изменения агрегативной устойчивости различных дисперсных систем кремнезема противоречивы. Например, как показано Чернобережским и Голиковой [332], агрегативная устойчивость водных дисперсий SiO_2 , полученных в результате помола кристаллического кварца, в нейтральной области pH может быть удовлетворительно описана теорией ДЛФО. По данным этих исследователей, дисперсные системы кристаллического и плавленого кварца, содержащие частицы размером меньше 0,5 мкм, сохраняют агрегативную устойчивость при pH точки нулевого заряда, а по данным других авторов частицы кварца и аэросила размером более 1 мкм в аналогичных условиях агрегируют [334]. Это объясняется не только влиянием размера частиц на стабильность дисперсных систем, но и условиями их получения (способ, продолжительность помола и т. д.). Известно, что концентрация поверхностных силанольных групп на частицах аэросила достаточно низка, а это влияет на агрегативную устойчивость в кислой среде. Длительный помол кварца, необходимый для получения частиц диаметром меньше 0,5 мкм, сопровожда-

ется разрыхлением поверхностных слоев частиц, разрывом силоксановых связей, т. е. гидрофилизацией поверхности частиц и ростом агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Возможность механохимической активации поверхностей кристаллических веществ, сопровождающейся аморфизацией поверхностных слоев, исследована в ряде работ. Например, аморфизацию поверхностных слоев кристаллического кварца наблюдали при трении кварцевой пластины тонким порошком кварца. В результате механической обработки в вибромельнице содержание аморфной фазы в кристаллическом порошке кремния может составлять до 70–80%. Установлено, что поверхностный слой силикатных стекол содержит гелевую пленку, которая образуется при взаимодействии поверхности стекла с водой [335, 336].

Измерения сил трения между частицами кремнезема и пластинами кремния, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа, показали существенное влияние рН водного раствора (рН 5,6 и рН 10,6) на характер этих сил. Показано, что при высоком рН силы трения не зависят от неровности поверхности вследствие образования гелеобразного слоя на частицах кремнезема толщиной примерно 1,3 нм [337].

Тепловая обработка золей кремнезема сильно влияет на свойства и характер агрегативной устойчивости коллоидной системы [338]. Так, порошки кремнезема, полученные по методу Штобера, были термообработаны при 800 °С, а затем снова диспергированы в воде. Эти исследования показали, что нетермообработанные суспензии проявляют свойства, характерные для гидрозолей аморфного кремнезема: высокую устойчивость при низком рН и при высокой ионной силе. В то же время агрегативная устойчивость суспензий, приготовленных из термообработанных порошков, соответствует предсказаниям теории ДЛФО. Расхождение свойств термообработанных и нетермообработанных суспензий кремнезема подтверждает существование разветвленных гелеобразных поверхностных слоев из цепей полисиликатных анионов на поверхности частиц. Примечательно, что стабильность термообработанных суспензий в процессе старения во времени растет. Тепловая обработка заметно влияет на электроповерхностные характеристики кремнезема: плотность поверхностного заряда термообработанных частиц в водной среде заметно больше плотности нетермообработанных частиц. С другой стороны, показано, что для этих суспензий электрофоретическая подвижность частиц мало зависит от тепловой обработки.

Несмотря на то, что теория ДЛФО к настоящему времени хорошо разработана главным образом для ионостабилизированных (лиофобных) дисперсных систем, основные ее положения очень полезны и важны для понимания механизма коагуляции и гелеобразования в таких высоколиофилизированных системах, как коллоидный кремнезем. Теория устойчивости ДЛФО рассматривает возможность агрегации частиц как на ближних расстояниях с преодолением потенциального барьера отталкивания, так и на дальних расстояниях — через прослойки жидкости. При введении электролитов происходит дестабилизация зольей за счет сжатия двойного электрического слоя и дегидратации поверхности, уменьшение потенциального барьера отталкивания между частицами и коагуляция в первой потенциальной яме в результате действия сил молекулярного притяжения.

Коагуляция приводит к образованию достаточно плотных агрегатов, размеры и концентрация которых зависят от начальных условий (дисперсность золя, концентрация электролита, pH и т. д.). Радиус агрегированных частиц может превышать 100–200 нм. Влияние размера частиц на механизм коагуляции в ионостабилизированных (лиофобных) дисперсных системах достаточно подробно проанализировано в литературе [201–203, 338]. Для коллоидного кремнезема лишь в отдельных работах приводятся данные, указывающие на зависимость агрегативной устойчивости этих систем от размера частиц. Например, отмечено, что золи, полученные путем гидролиза тетраэтоксисилана (без термообработки, *in situ*) [340], с размером (диаметром) частиц ~320 нм (по данным электронной микроскопии) в кислой среде менее агрегативно устойчивы, чем золи с размером частиц ~100 нм. Уменьшение стабильности зольей, содержащих крупные частицы, отмечено Дебаем и Науманом для систем, полученных при подкислении растворов силиката натрия [341]. Кроме того, эти исследователи обратили внимание, что в таких золях коагуляция сопровождается образованием желатиноподобных систем, а не твердообразных гелей. Высокие скорости гелеобразования в кремнезольях с крупными частицами, содержащими хлорид натрия и этиловый спирт, отмечены Бахтером и Брайнтом [342]. Изучение агрегативной устойчивости суспензий кварца с частицами микрометрового размера показало, что при увеличении концентрации электролита происходит сначала коагуляция через прослойки среды на достаточно больших расстояниях (дальний потенциальный минимум), а затем на более близких (ближний потенциальный минимум) [334].

Появление в дисперсной системе крупных частиц приводит к изменению механизма коагуляции, константа скорости которой должна учитывать не только энергетический барьер отталкивания, но и энергетический параметр, отвечающий глубине дальней потенциальной ямы. Исходя из энергий активации гелеобразования средние значения энергий взаимодействия, приходящиеся на одну частицу, составляют от 40 до 100 kT [196]. По этим данным, средняя энергия, приходящаяся на одну частицу на стадии образования геля, составляет 17 kT , а на стадии упрочнения структуры — $\sim 85 kT$. Увеличение средней энергии взаимодействия частиц на 68 kT является результатом возрастания как высоты потенциального барьера отталкивания агрегированных частиц, так и глубины дальней потенциальной ямы. Таким образом, по мере коагуляции увеличивается устойчивость системы к взаимодействию частиц на ближних расстояниях. Формирование в золе в условиях медленной коагуляции достаточно крупных частиц и высокий потенциальный барьер (при отсутствии в системе индифферентных электролитов) — факторы, способствующие формированию высоко упорядоченных гелей (перколяционных структур).

Глава 7

ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одним из ведущих направлений золь-гель технологий является получение монолитных стеклообразных материалов, необходимых для производства волокнистых материалов, световодов, стекол, покрытий, керамических мембран, пленок, изоляционных материалов, катализаторов и адсорбентов, цеолитов, термо- и звукоизоляционных и пористых материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов и т. д. Золь-гель процессы на основе алкоксидов кремния лежат в основе синтеза чистого кварцевого стекла специального назначения для волоконной оптики, лазерной техники, электроники, акустики и т. д.

Золь-гель технология позволяет получать:

- монолитное кварцевое стекло;
- многокомпонентные силикатные стекла;
- стекла, содержащие легирующие добавки;
- оксикарбидные стекла;
- пористые материалы.

На начальных этапах развития золь-гель технологии из алкоксидов кремния были получены линзы, порошки и борсиликатные стекла (при температуре ниже 650 °C), кусочки стекла миллиметрового размера (при температуре около 1000 °C) [341].

Основным прекурсором для получения объемных форм кремнезема золь-гель методом является тетраэтилортосиликат. Реакции гидролиза и поликонденсации приводят к формированию частиц нанометрового размера, диспергированных в избытке реагентов и жидких растворителей. Образующиеся золи при старении или введении химических реагентов превращаются в гель (*in situ*). Переход золя в гель связан с образованием пространственных цепочек, пронизывающих весь объем золя. Твердый гель сохраняет форму сосуда, удерживая жидкость внутри пор, объемная фракция кремнезема в нем обычно составляет 5–10%. Не удивительно, что гели чрезвычайно склонны к растрескиванию, так как состоят в основном

из жидкости. Удаление жидкости из маленьких пор, размером в несколько нанометров, методами высушивания, микроволновым или другим воздействием сопряжено с влиянием сил, сжимающих пространственную структуру геля вследствие заметной величины поверхностного натяжения. Низкая концентрация кремнезема также способствует интенсивному растрескиванию геля, что влияет на процесс сушки. Эти проблемы решают путем увеличения объема твердой фракции, старения золя, смешивания с подходящими источниками кремнезема, использования связующих компонентов, добавления частиц микрометрового размера, упрочнения пространственной сетки при уплотнении частиц кремнезема и комбинацией этих методов.

Главной задачей является уменьшение поверхностного натяжения жидкой фазы пористой системы в процессе сушки. Для этого используют замену растворителя, введение химических добавок, регулирование смачивания химической модификацией поверхности кремнезема, ускорение процесса синерезиса. Эффективно проведение процесса сушки в сверхкритических условиях (давление и температура), которые обычно комбинируют с другими методами и приемами, уменьшающими вклад капиллярных сил. Необходимо, чтобы вводимые добавки легко удалялись и не ухудшали механические свойства гелей. Наиболее важно оптимальное сочетание механических показателей, таких как пластичность гелей во время сушки и механическая прочность, особенно на более поздних стадиях старения.

7.1. Основные стадии золь-гель технологии

Гели кремнезема можно получать из водных растворов кремниевых кислот (золь *in situ*) или на основе золь с предварительно выращенными частицами, имеющими достаточно плотную структуру твердой фазы (низкая концентрация силанольных групп).

В качестве исходных материалов могут быть использованы разные соединения кремния. Методы проведения золь-гель процесса также различаются: алкоксидный, коллоидный (с применением золь или щелочных силикатов), смешанный метод, включающий применение алкоксидов кремния и золь, аэрогельный способ. Следует отметить, что классификация перечисленных методов весьма условна, так как в своей основе они все являются коллоидными.

Схемы процесса выбирают исходя из целевого назначения конечного материала и необходимой степени его чистоты. Классический

вариант золь-гель технологии — это алкоксидный метод, основанный на гидролизе в водном растворе в присутствии кислоты кремнийорганических соединений $(\text{Si}(\text{OR})_4)$, где R: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{C}_3\text{H}_7$) с последующей поликонденсацией кремниевых кислот, формированием частиц золя, образованием геля и его спекания до стеклообразного материала (кварцевого стекла) [343, 344].

Процессы получения золя и геля могут быть совмещены. Образование геля может происходить непосредственно после образования золя (*in situ*) или параллельно с образованием высокодисперсных частиц. По такой технологии получают материалы с использованием как алкоксидов кремния, так и силикатов. Другой метод предполагает использование предварительно полученных зольей с различным размером частиц, что позволяет вводить модифицирующие добавки на начальных стадиях процесса, при этом сохраняется возможность управления агрегативной устойчивостью дисперсной системы.

Процесс получения материалов и композиций на основе кремнезема состоит из нескольких стадий. В зависимости от целевого назначения материала процесс может быть закончен на любом этапе.

Стадия 1. Получение зольей гидролизом мономерных соединений кремния. Растворы мономера могут быть получены гидролизом галогенидов, сложных эфиров кремниевых кислот или неорганических солей — силикатов щелочных металлов.

Гидролиз проводят в водно-спиртовой среде, которая служит растворителем для исходного алкоксида металла. Преимущество алкоксидного золь-гель метода заключается в том, что он позволяет получать материалы высокой степени чистоты. При использовании гидролизующихся солей металлов возникает проблема удаления примесей щелочных металлов промывкой гелей. Полученные микрогели характеризуются ультрапористой структурой и, как следствие, ростом капиллярных сил и разрушением монолитных материалов на стадии сушки. Этот метод находит применение при получении силикагелей и матриц небольшого размера. Разработаны многочисленные модифицированные технологии, основанные на использовании предварительно синтезированных зольей, их смесей с алкоксидами металлов или с легирующими добавками. Размер частиц, образующихся в этом процессе, существенно влияет на прочность и хрупкость монолитных гелей [132].

Стадия 2. Формование. Золь заливают в изложницы, имеющие форму будущих монолитных изделий — дисков, стержней или пластин. Материал литьевых форм выбирают таким образом, чтобы

уменьшить адгезию компонентов системы на стенках (часто применяют фторопласт, полистирол). Могут быть использованы формы из стекла или металла, покрытые гидрофобными химически стойкими материалами.

Стадия 3. Образование геля — превращение свобододисперсной системы (золя) в связнодисперсную. Образованию геля предшествует повышение вязкости системы. Продукты гидролиза (вода, спирт, соли) остаются в трехмерной пространственной структуре геля. На ранних стадиях процесса, когда система сохраняет вязкотекучие свойства, из гелей можно формовать основу волокнистых материалов.

Стадия 4. Старение (созревание) геля. На этой стадии происходит синерезис — выделение воды в ходе продолжающейся химической реакции поликонденсации, уплотнение структуры геля. Прочность геля растет. Созревание геля проводят до формирования достаточно прочной структуры.

Стадия 5. Сушка, удаление жидкости из пространственной структуры геля. Высушивание мокрого геля (поры геля заполнены растворителем) представляет одну из критических стадий процесса получения монолитного стекла. При удалении свободной воды из геля формируются смачивающие капиллярные мениски, что приводит к возникновению дополнительного (лапласовского) давления. Лапласовское давление зависит от кривизны поверхности жидкости в порах:

$$\Delta p = 2\sigma/r_m, \quad (7.1)$$

где Δp — разность давлений внутри жидкости, имеющей изогнутую и плоскую поверхности; r_m — радиус кривизны мениска жидкости; σ — поверхностное натяжение дисперсионной среды.

Радиус кривизны мениска связан с радиусом поры соотношением:

$$r_k = r_m \cos \theta, \quad (7.2)$$

где r_k — радиус капилляра; θ — угол смачивания стенок поры дисперсионной средой.

На стадии сушки капиллярные силы приводят к растрескиванию пространственной структуры геля. Капиллярное давление зависит от размеров пор и смачивания стенок пор дисперсионной средой. Для

снижения капиллярного давления необходимо уменьшить капиллярные силы, действующие на стенки пор мокрого геля.

Капиллярные силы определяют, сохранится ли при высушивании механическая прочность геля или произойдет его растрескивание. Как следует из формулы (7.1), существует критическая величина поверхностного натяжения растворителя, при котором действие капиллярных сил вызывает растрескивание геля при сушке. В надкритических условиях межфазная поверхность, которая разделяет жидкость и газ в капиллярах, исчезает, что приводит к отсутствию поверхностного натяжения и исчезновению капиллярных сил. В этих условиях мокрые гели могут быть легко и быстро высушены без растрескивания, сушка протекает за более короткий промежуток времени по сравнению с обычными условиями, при этом становится возможным получать достаточно крупные монолитные гели без растрескивания и фракционирования. После высушивания размер пор геля не изменяется, что также обеспечивает сохранение монолитного характера при дальнейшем процессе спекания. Проведение процесса в контролируемых условиях снижает риск снижения прочности геля при сушке [345, 346]. В этом случае говорят об аэрогелевом методе сушки.

Условия проведения сушки в значительной степени влияют на свойства аэрогелей. Критическая температура и критическое давление веществ, используемых при получении аэрогелевого кремнезема, приведены в работе Сакка [343]. Особое место среди таких веществ занимает диоксид углерода (CO_2) вследствие его нетоксичности, негорючести, невысокой стоимости и относительно низких критических параметров. Сушка в надкритических условиях позволяет избежать введения токсичных органических веществ.

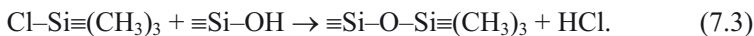
Таким образом, преимущества сверхкритической сушки мокрого геля заключаются в следующем:

- сокращается время сушки;
- можно получать без растрескивания и фракционирования большие объемы геля;
- мокрый гель сохраняет размеры пор после сушки, что облегчает получение прозрачного монолитного стекла путем спекания.

Увеличение размера частиц и, соответственно, размера пор можно достичь при использовании в качестве прекурсоров предварительно полученных золь или щелочных силикатов, а так же частиц аэрогеля [347, 348].

Кроме того, рекомендуется понижать поверхностное натяжение введением специальных растворителей [349, 350].

Стадия 6. Дегидратация кремнезема путем удаления поверхностных силанольных групп. Одним из способов дегидратации кремнезема является обработка геля хлорсиланом с целью химического замещения силанольных групп. Реакция протекает по схеме



Разложение кремнийорганических соединений происходит при температуре выше 400 °С.

Другим вариантом дегидратации может быть обработка гелей кремнезема фтористоводородной или щавелевой кислотами, способствующими удалению влаги и уменьшению вероятности растрескивания монолитной структуры при сушке. Как отмечено выше, для получения монолитного материала рекомендуется также проводить сушку в сверхкритических условиях (наибольшего понижения поверхностного натяжения).

Стадия 7. Уплотнение геля. Гель обрабатывают при повышенной температуре для превращения пористого объемного геля в прозрачное плотное стекло без растрескивания. Во время нагревания вода и растворитель, которые остаются в высушенном геле, удаляются, и в то же время идет процесс спекания кремнезема.

При температуре выше 850 °С изолированные силанольные группы взаимодействуют друг с другом, происходит удаление хемосорбированной воды. Процесс сопровождается вязким течением системы, ее спеканием. Режим уплотнения сильно зависит от размера пор высушенного геля, так как слишком большие поры трудно удалить простым нагреванием.

Для получения гелей коллоидным методом используют суспензии кремнезема с концентрацией коллоидных частиц 40–60%, довольно большим размером частиц (~1 мкм) и желательнo в присутствии агрегированных частиц неправильной формы. Это обеспечивает формирование крупных пор в мокром геле, снижает риск растрескивания геля при сушке и позволяет получать высушенные гели достаточно большого размера без растрескивания. Примером является получение стеклянных стержней массой до 4,5 кг в качестве заготовок для оптического стекла [348, 351]. Для приготовления мокрого геля в этом случае используют суспензию пирогенного кремнезема с размером частиц порядка 1 мкм и концентрацией

40–60% при наличии в системе агрегированных частиц. Суспензию стабилизируют гидроксидом тетраметиламмония для достижения высоких pH. Крупные частицы (больше 1 мкм) удаляют центрифугированием. Суспензию обезгаживают под вакуумом, добавляют метилформиат. Мокрый гель сушат на воздухе в течение 6 дней. Спеканием при 1400–1500 °C получают стеклянные стержни.

7.2. Силикатные стекла и покрытия

Разновидностью золь-гель метода является получение силикатных гелей из щелочного силиката [352]. Смесь золя кремнезема (*Ludox HS-40*) смешивают с силикатом калия и формамидом. Полученный гель промывают раствором нитрата аммония, соляной кислотой и дистиллированной водой при 70 °C, затем высушивают в микроволновой печи. Размер пор составляет от 10 до 300 нм (при увеличении концентрации кремнезема размер пор уменьшается). При нагревании до 1400–1500 °C гель превращается в прозрачное стекло. Гели, включающие поры размером 200–250 нм, лучше всего подходят для получения полностью уплотненного силикатного стекла. Маленькие поры способствуют разрушению структуры геля на стадии нагревания. С другой стороны, наличие пор размером больше 250 нм требует увеличения температуры спекания (выше 1500 °C), что соответственно приводит к кристаллизации стекла.

Алкоксидный метод является классическим вариантом получения монолитных стекол. В качестве прекурсоров используют алкоксиды кремния, такие как $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Шоуп так анализирует особенности получения объемных стеклянных стержней гидролизом тетраэтилортосиликата в среде $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии катализатора NH_3 [352]: при увеличении концентрации воды в реакционной смеси формируется более прочная структура мокрого геля, а аммиак способствует укрупнению частиц и появлению крупных пор.

Увеличение температуры на стадиях гелеобразования и сушки мокрого геля тоже влияют на пористость системы. Так, плотность высушенного геля, приготовленного при температуре гелеобразования 70 °C, на 50% меньше, чем при 54 °C. Для получения больших стержней, предназначенных для вытягивания оптических волокон, рекомендуется следующий молярный состав композиции: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 4 : 4,5$. Для успешного получения крупных стержней монолитного геля без растрескивания сушку рекомендуют проводить в течение длительного времени (1 неделя) при 70 °C [353].

Предотвращение растрескивания гелей достигается добавлением органических растворителей к исходной композиции, роль которых заключается, главным образом, в способности понижать поверхностное натяжение жидкости, смачивающей стенки капилляров. Например, растрескивание гелей не наблюдалось в присутствии диметилформамида (поверхностное натяжение 35,8 мН/м), в то время как гели, содержащие формамид, растрескиваются (поверхностное натяжение 58,2 мН/м). Оптимальная композиция отвечает мольному составу ТМОС : ДМФ : CH_3OH : H_2O : NH_3 = 1 : 1 : 2 : 10 : $5 \cdot 10^{-4}$ [350, 353].

Для получения объемных кусков геля и стекол используют смесь прекурсоров кремнезема, одна часть которых представляет продукт гидролиза $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, а другая получена пирогенным методом [345, 353]. Проводят гидролиз $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в присутствии 0,1 М HCl , затем добавляют пирогенный кремнезем и аммиак (до pH 4,5). Образовавшийся через 30 мин гель сушат при 60 °С в течение 10 дней и отжигают при 1200 °С в вакууме или в среде H_2 . Таким способом приготовлены стержни крупнопористого прозрачного стекла диаметром 50 мм и длиной больше 1000 мм и пластинки толщиной 15 мм и поверхностью 100 × 150 мм. Положительные результаты объясняются тем, что размер частиц пирогенного кремнезема увеличивается за счет отложения гидролизующихся молекул $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, что способствует формированию больших пор в мокром геле.

Крупные стеклянные стержни получены из золя, образующегося в смеси $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$: H_2O : CH_3OH , с последующей сушкой мокрого геля в среде метанола в автоклаве в условиях сверхкритического давления. Увеличение прочности, твердости и проницаемости мокрых гелей достигнуто при использовании в качестве прекурсора полиэтоксидисилоксана и катализатора HF [354]. Мокрый гель получен при добавлении полиэтоксидисилоксана к катализатору с последующим медленным введении этой смеси в этилацетоацетат при молярном отношении 50 : 50 и HF (2 об. %). Смесь выдерживают в тефлоновом сосуде в течение 3 ч для образования геля. Гели пропитывают водным раствором этанола (20 об. %) и затем выдерживают в растворе полиэтоксидисилоксана и этилацетоацетата в этаноле при комнатной температуре или при 70 °С. Такой процесс обеспечивает увеличение механических свойств мокрых гелей и их проницаемости, что крайне важно для обеспечения благоприятных условий сушки в сверхкритических условиях при получении монолитов.

Процессы гидролиза и поликонденсации в алкоксидных растворах сильно зависят от pH, поэтому концентрация кислоты влияет на кинетику гелеобразования и свойства гелей. В работе Эйнарсрауда и др. [355] представлены данные о влиянии кислоты на гелеобразование при изменении состава растворов. В слабокислой среде ($\text{HCl} : \text{ТМОС} = 0,01$) в золе формируются нитевидные частицы, а затем образуется прозрачный гель. В растворах с высоким содержанием HCl золь содержит частицы сферической формы, а на стадии образования геля система теряет прозрачность.

Гель, образованный из очень кислых растворов мольного состава $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{HCl} = 1,0 : 1,53 : 2,0 : (0,01 \div 0,4)$, содержит крупные сферические частицы диаметром 5 мкм. Из таких гелей получены большие нерастрескивающиеся гелевые тела размером $20 \times 20 \times 1,0$ см. Образование объемных гелей обеспечивается наличием крупных пор, сформированных из сферических частиц в высыхающих гелях [351, 352].

Углеродсодержащие монолитные образцы кремнезема достаточно большого размера синтезированы гидролизом–конденсацией тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в присутствии фурфуроливого спирта. Полученные после термической обработки материалы характеризуются бимодальным распределением пор по радиусам и могут быть использованы в качестве носителя катализатора [646] (рис. 7.1).

Для увеличения адгезии силикатной пленки к поверхности металла в композицию вводят соединения металла. Например, для получения защитного антикоррозионного покрытия на поверхности стали используют композиции ТЭОС, триметоксиоктилсилана (ТМОС), тетраэтилортотитаната (ТЭОТ) [357], рис. 7.2. Молекулы

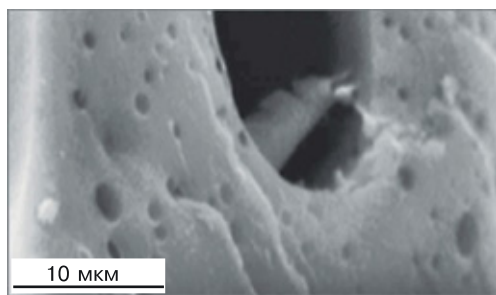


Рис. 7.1. Электронная микрофотография пористого материала после термического разложения при 900 °C на воздухе [646]

ТЭОТ внедряются в структуру сетки кремнезема, образующейся при гидролизе–поликонденсации ТЭОС. Тетраэдрически координированный Ti замещает Si в структуре SiO_4 , в то время как октаэдрически координированный Ti проявляет тенденцию к образованию частиц TiO_2 . Гибридная система сохраняет гомогенность и прозрачность до концентрации ТЭОТ 0,25 М (относительно 1 М ТЭОС), а при более высокой концентрации (0,35 М) происходит образование материала с видимыми частицами TiO_2 .

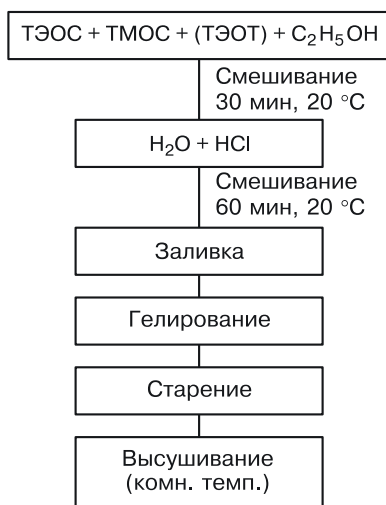


Рис. 7.2. Схема процесса получения гибридного стекла гидролизом [357]

Использование полимеров позволяет получать гели с порами микрометрового размера, например, из раствора $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4\text{--H}_2\text{O--HNO}_3$ –полимер, где полимером может быть полиакриловая кислота, полисульфонат натрия или полиэтиленоксид [358]. По мере поликонденсации олигомеров кремнезема в полимерном геле формируется силикатная структура. Гели содержат поры большого размера (несколько микрометров), не растрескиваются во время сушки мокрого геля, из них получают монолитные гели большого размера. Такие структуры применяют для получения силикагелей для колонок высокоразрешающей жидкостной хроматографии.

7.3. Многокомпонентные стекла

Силикатное стекло — наиболее важное среди стекол, которые производятся в виде объемного материала. Золь-гель процессы позволяют получать формованные стекла на основе SiO_2 , а также другие высоко функциональные многокомпонентные материалы, которые трудно или даже невозможно получить обычными методами плавления. Золь-гель технология расширяет возможности беспорошковой керамики или стеклокерамики, т. е. превращения гелевых отливок, не содержащих трещин, в поликристаллическую керамику путем контролируемой термообработки. Это открывает большую перспективу создания новых востребованных коммерческих продуктов. Примеры получения подобных материалов приведены ниже.

Стекла состава $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ важны как компоненты оптических волокон для телекоммуникаций. Показатель преломления стекол увеличивается с увеличением содержания GeO_2 . Возможно получение стекол при содержании в бинарном геле от 0 до 100% GeO_2 [359–361]. К особенностям технологии получения стекол $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ относятся более высокие скорости гидролиза алкоксидов германия в бинарных системах и повышенная тенденция к кристаллизации по сравнению с силикатным стеклом. Монолитные прозрачные стекла, предназначенные для изготовления оптических волокон, можно получить гидролизом $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с последующим высушиванием мокрого геля при сверхкритических условиях в среде этанола. Сушка мокрого геля при давлении 1 атм приводит к получению полностью фракционированных ксерогелей.

С увеличением содержания Ge размер нанокристаллов в стеклах SiO_2 , полученных золь-гель методом, уменьшается. Легированные Ge стекла показывают интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре с максимумами при 568, 607, 673, 733 и 775 нм [361]. Положения максимумов слабо зависят от отношения Ge/Si, однако интенсивность фотолюминесценции резко увеличивается при уменьшении отношения Ge/Si.

Стекла $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, содержащие до ~10% TiO_2 , имеют низкий коэффициент термического расширения в области температуры от 25 до 700 °С, поэтому их применяют в качестве линз для телескопов. Такие стекла очень термостойки, они плавятся при температуре выше 1700 °С. Для приготовления этих стекол золь-гель методом используют растворы состава $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4\text{--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--H}_2\text{O--CH}_3\text{COOH}$ [360]. Во избежании побочных реакций воду добавляют к спирто-

вому раствору $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ медленно, по каплям, и при перемешивании. Образующийся золь при старении в сосуде с перфорированными отверстиями постепенно превращается в гель. Коэффициенты термического расширения стекол, приготовленных из геля и пирогенным методами, были идентичными.

Алкоксидным золь-гель методом получены силикатные стекла состава $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 15 : 85$ и $\text{Na}_2\text{O} : 70 : \text{SiO}_2 = 30 : 70$ при использовании раствора $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4\text{--NaOCH--H}_2\text{O--CH}_3\text{OH}$, а также силикатное стекло состава (мол. %) $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 10 : 90$ из раствора $\text{LiOC}_2\text{H}_5\text{--Si}(\text{OCH}_3)_4\text{--CH}_3\text{O--H}_2\text{O--HNO}_3$ [362, 363].

Алюмосиликатные стекла обладают огнеупорными свойствами и важны при получении термически стабильных оптических материалов. Однако приготовление больших монолитных стекол золь-гель методом затруднительно из-за их тугоплавкости. Чтобы приготовить стабильные оптически активные стекла $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ золь-гель методом в качестве легирующих добавок используют лантаноиды [364, 365]. Например, мокрый гель получен из композиции $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{--SmCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--HCl}$. Далее гель сушат (около 2 недель), термообработывают при 800°C в среде смеси газов 20% H_2 и 80% N_2 для восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} . Эффективность фотолюминесценции линейно растет по мере увеличения содержания Al_2O_3 до 10 мол. %.

Стекла, содержащие Sm^{3+} и Eu^{3+} , являются перспективными материалами для квантовой электроники и могут быть использованы в качестве светофильтров, для создания волоконных лазеров видимого диапазона.

Для получения монолитных стекол $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, легированных Nd^{3+} , использованы алкоксиды $\text{Nd}(\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4)_3\text{--Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [365]. Применение двойных алкоксидов неода и алюминия обеспечивает гомогенное распределение дисперсии Nd_2O_3 в геле и стекле. После добавления водного раствора аммиака и образования геля систему выдерживают в этаноле и высушивают при атмосферном давлении для получения ксерогеля. Параллельно получают аэрогели путем высушивания мокрого геля в надкритических условиях. Для уплотнения матрицы ксерогели и аэрогели термообработывают. Ксерогель, полученный из композиции $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3 : 96$ (мол. %), нагревают до 980°C , а аэрогель — до 1220°C . Таким методом получены прозрачные пластинки толщиной более 10 мм. Стекла, приготовленные аэрогелевым

методом, проявляют флуоресцентные свойства в течение более продолжительного времени, чем стекла, полученные ксерогельным путем.

Для получения оптических и фотонных материалов представляют интерес низкокремнеземные стекла состава $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [366, 367].

7.4. Стеклокерамика

Золь-гель технология обеспечивает условия получения огнеупорной стеклокерамики без применения высоких температур и дает возможность формировать кристаллы желаемой модификации. Золь-гель метод позволяет сравнительно легко получать стеклокерамику определенных составов, особенно огнеупорную. Стеклокерамика состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ представляет интерес в силу очень низкого (или отрицательного) коэффициента термического расширения [369]. В монолитном геле, имеющем большую внутреннюю поверхность пор, кристаллизация протекает во всем объеме образца, что приводит к образованию стеклокерамики без растрескивания и деформации.

Плотные образцы стеклокерамики состава $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ приготовлены гидролизом и поликонденсацией алкоксидов металлов в исходном растворе, содержащем $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O и HCl [370]. Переход стекла в стеклокерамику при формировании тетрагональной структуры ZrO_2 происходит при термообработке до 1200°C . Наибольшая ударная вязкость материала получена при составе композиции $\text{ZrO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 50 : 10 : 40$ (мол. %).

Алкоксидным золь-гель методом получена стеклокерамика состава $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, соответствующего цельзиану [371, 372]. Цельзиан имеет очень высокую температуру плавления (1760°C) и является огнеупорным материалом. Его получение обычным методом плавления требует еще более высокой температуры (выше 1800°C). Для образования геля использован двойной алкоксид бария и алюминия $\text{Ba}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_2$ с добавкой хелатного компонента этиленгликоля, воды и ТЭОС. После высушивания геля при 50°C и отжиге в течение 5 ч при 650°C получены фрагменты размером 5–10 мм. Пористый гель превращается в прозрачное стекло при температуре стеклования 930°C . Объемная плотность стекла составляет $3,34 \text{ г/см}^3$, что превышает плотность монолитного цельзиана, полученного методом плавления. Для завершения кристаллизации стекло выдерживают при 1000°C в течение 40 мин. Кристаллы такого стекла имеют форму

гексацельзиана. Термодинамически более устойчивая моноклинная модификация получена зародышевым золь-гель методом [370].

Показана возможность получения двухфазного керамического композиционного материала на основе SiO_2 , содержащего нанодисперсный оксид HfO_2 , сохраняющего наноструктурные характеристики вплоть до очень высоких температур [373]. На основе мезопористого SiO_2 получены нанокomпозиционные материалы при использовании неионного поверхностно-активного вещества и обработки высокотемпературным составом, включающим оксид металла HfO_2 . Нанокomпозитный материал уплотняют и выдерживают при температуре до 1500°C .

Золь-гель способом получены тонкие композиционные пленки на основе стекла, содержащие электропроводящие наночастицы, для применения в гибридных резисторах [374]. Гидролиз ТЭОС проводят в водном растворе спирта. Спиртовой раствор хлорида рутения вводят в количестве, обеспечивающем 30 об. % наполнителя в пленках. Пленки наносят погружением подложек из Si , SiO_2 или стекла в раствор, далее термообработывают при 600°C в среде азота или на воздухе. Наноструктура таких пленок состоит из однородно распределенных частиц кристаллического RuO_2 размером 10–180 нм в аморфной матрице SiO_2 . Морфология пленки может варьировать за счет изменения режима синтеза. Сопротивление пленок сильно зависит от количества проводящих наночастиц.

Глава 8

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

Одним из важных достижений золь-гель технологий является возможность получения микро- и макроструктурированных гибридных наноматериалов, проявляющих комбинированные свойства органических и неорганических исходных компонентов или обладающих совершенно новыми характеристиками.

Большой интерес вызывает проблема получения нанокомпозитов, состоящих из органических полимеров и аморфных неорганических частиц (в частности, SiO_2 и TiO_2) размером более 100 нм. Такие материалы характеризуются улучшенными свойствами (механическими, диэлектрическими, термическими, магнитными, оптическими, бактерицидными), биоразлагаемостью, проницаемостью. Для создания нанокомпозитных материалов необходимы оптимальные решения, способные уменьшить экологические риски путем изменения поверхности наночастиц, их лучшей фиксации в нанокомпозите, снижения влияния на окисление полимера, и одновременно обеспечивающие условия получения новых материалов с улучшенным дизайном.

Возрастающий интерес к гибридным нанокомпозитам полимер- SiO_2 обусловлен следующими причинами [453]:

- аморфный кремнезем не токсичен и совместимым с биологическими системами;
- матрица кремнезема оптически прозрачна;
- структура и свойства поверхностных слоев частиц аморфного кремнезема непрерывно изменяются при изменении pH среды, что позволяет регулировать агрегативную устойчивость дисперсной системы;
- в пористую структуру матрицы кремнезема можно включить переходные металлы;
- в ядро силикатных частиц можно внедрить флюоресцентные красители без изменения их спектральных характеристик (силикатная матрица препятствует проникновению молекул кислорода и тем самым защищает молекулы красителя от фотодеградаци).

Гибридные материалы не удастся получать простым смешиванием дисперсий предварительно полученных наночастиц, так как из-за высокой поверхностной энергии в нанодисперсных системах возможны нерегулируемые процессы агрегации. Например, процессы отверждения латексных пленок находятся в непосредственной зависимости от кинетики агрегации разнородных частиц. Для таких пленок характерно, что при малых деформациях прочность пленок заметно растет, а при больших — приближается к прочности чистых латексных пленок.

Процессы получения гибридных нанокомпозитов протекают с образованием разных морфологических структур (сферические частицы «ядро–оболочка», «малинообразные» частицы, слоистые структуры, ламеллы, трубки), которые по крайней мере в одном измерении имеют размер ниже 100 нм. Варианты проведения этих процессов могут быть различными:

- синтез в микрогетерогенной среде (макро- и микроэмульсиях, растворах коллоидных ПАВ и водорастворимых полимеров);
- инкапсулирование предварительно полученных частиц кремнезема в полимерную структуру путем прививки органических функциональных групп (например, виниловых или эпоксидных групп методами радикальной или катионной полимеризации), золь-гель совместной поликонденсацией или полимеризацией;
- гетерокоагуляция.

8.1. Золь-гель процессы в микроэмульсиях

Одним из достаточно новых направлений синтеза наноматериалов является проведение золь-гель процессов в ультрамикрогетерогенных системах — мицеллярных растворах ПАВ, жидкокристаллических структурах, макро- и микроэмульсиях [375, 417, 455]. Проведение процесса в обратных эмульсиях и микрогетерогенных средах обеспечивает возможность контролировать такие характеристики, как размер и морфология частиц, распределение по размерам и др., которые крайне важны для их практического использования (при создании фотонных кристаллов, термоизоляторов, био- и магнитных материалов, в электронике, катализе). Этот процесс осуществляют с помощью простой аппаратуры без применения высокой температуры и повышенного давления. Проведение гидролиза алкоксидов в микроэмульсиях обратного типа — это большой прогресс в технологии наноматериалов.

Существуют различные типы микроэмульсий: вода в масле (в/м), масло в воде (м/в), вода в надкритической эмульсии CO_2 (w/sc- CO_2). Микроэмульсия воды в масле образуется, когда вода диспергирована в углеводородной фазе. Под маслом (м) подразумевается несмешивающаяся с водой органическая жидкость с низкой полярностью, в то время как символом (в) обычно обозначают воду, водные растворы или водные золи.

Макроэмульсии получают диспергированием одной жидкости в форме капель (сферических, сфероидальных, иной формы) в другой несмешивающейся жидкости. При интенсивном перемешивании воды, водного раствора или гидрозоля в большем объеме органической жидкости с низкой полярностью, например, в циклогексане или других углеводородах, образуются неустойчивые макроэмульсии типа в/м. Размер капель макроэмульсии составляет несколько десятков микрометров. Если водная фаза содержит прекурсоры кремнезема (растворы силикатов, золи, алкоксиды кремния), то процессы гидролиза–поликонденсации превращают капли эмульсии в гелевые сферы.

В водных растворах коллоидных ПАВ при концентрации выше критической (ККМ) самопроизвольно образуются сферические мицеллы, представляющие агрегаты амфифильных молекул, полярные группы которых обращены к воде, а углеводородные соединены друг с другом, образуя ядро. При увеличении концентрации ПАВ мицеллярный раствор проходит ряд равновесных состояний, характеризующихся числом агрегации молекул, размером и формой мицелл. В зависимости от условий, мицеллы могут принимать цилиндрическую, палочкообразную, цепочечную (змееподобную), пластинчатую и другую форму. При концентрациях, заметно превышающих ККМ (в 10–50 раз), мицеллы ПАВ трансформируются в жидкокристаллические структуры, протяженность которых ограничивается поверхностью сосуда [516].

Мицеллы или жидкокристаллические системы ПАВ используют в качестве среды для получения мезопористых материалов. В таких системах гидролиз и поликонденсация прекурсора протекают в водной фазе жидкого кристалла, вызывая его отверждение. Поверхностно-активные вещества выполняют функции темплатов, после удаления которых мезопористая система сохраняет структуру жидкого кристалла, являясь его репликой. При удалении ПАВ промыванием или выжиганием получают мезопористые неорганические матери-

алы. Тип образующихся структур кремнезема зависит от объемных концентраций ПАВ и гидролизующегося прекурсора.

Сферические частицы полимера получают суспензионной полимеризацией в эмульсиях, когда в воде (непрерывная фаза) диспергированы капли полимеризующейся смеси (например, молекулы темплата, функциональный мономер, сшивающий агент, инициатор). Разработаны новые методы суспензионной полимеризации, основанные на получении капель полимеризующейся смеси в среде фторированных углеводородов или минеральных масел (жидких парафинов). Суспензионная полимеризация используется как один из методов получения полимеров, содержащих внедренные молекулы другой природы.

Мицеллообразование в водных растворах ПАВ широко используется для получения микроэмульсий типа масло в воде. Этот процесс лежит в основе синтеза синтетических латексов при проведении поликонденсации в эмульсиях мономера в воде, стабилизированных ПАВ. Для водных мицеллярных растворов характерно явление солюбилизации, заключающееся в растворении в углеводородном ядре мицелл веществ, нерастворимых в воде. Процесс солюбилизации мономера (например, стирола при получении латексов полистирола), зависящий от природы ПАВ, размера и формы мицелл, определяет кинетику образования зародышей новой фазы. Размер капель макроэмульсии составляет несколько десятков микрометров, а в микроэмульсиях — 20–30 нм.

Для увеличения стабильности эмульсий в систему добавляют поверхностно-активные вещества, молекулы которых адсорбируются на межфазной поверхности вода/масло и уменьшают межфазное натяжение. Если в систему добавить вещества, вызывающие образование геля, то капли эмульсии превращаются в гелевые сферы. Таким эмульсионным золь-гель методом из алкоксида кремния получены микросферы кремнезема, порошки BaO/TiO_2 и других оксидов [376–379, 431–433, 416, 459, 515].

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу наночастиц золь-гель методом в микроэмульсиях обратного типа (в/м). Этот процесс отличается простотой и доступностью, обеспечивает возможность регулировать условия синтеза, получать частицы с узкой кривой распределения по размерам. Мицеллы обратного типа образуются в неводных средах, в которых полярные группы формируют ядро, а углеводородные радикалы взаимодействуют с неполярным растворителем. Мицеллообразование в неводных средах обуслов-

лено, в основном, присутствием молекул воды, которые инициируют образование водородных связей, диполь-дипольных и других взаимодействий с полярными группами молекул ПАВ.

Получение материалов с желаемыми свойствами возможно при контроле за размером частиц, их распределением по размерам и морфологией первичных частиц. С этой точки зрения микроэмульсии являются наиболее непосредственными и надежными средами для проведения реакций. Детальное исследование синтеза наночастиц в микроэмульсиях началось с 1980-х гг., когда впервые были получены наночастицы металлов. Термин «микроэмульсия» был введен в 1950 г. английским химиком Шульманом [380]. С тех пор было синтезировано огромное разнообразие частиц как в дисперсиях воды в масле, так и масла в воде в надкритических (флюидных) микроэмульсиях. Детальный анализ исследований, обобщающий наиболее важные результаты исследований в этой области, представлен в обзорной статье Исто и др. [381].

Микроэмульсии — прозрачные изотропные и термодинамически устойчивые дисперсные системы из двух несмешивающихся жидкостей (например, воды и масла), стабилизированные межфазными пленками поверхностно-активных веществ, которые существенно уменьшают межфазное натяжение. Для увеличения стабильности системы часто добавляют сопутствующие ПАВ (co-surfactant), такие как короткоцепочечные спирты. Получение микроэмульсий не требует интенсивного перемешивания системы.

Микроэмульсии типа вода/масло обычно представляют в виде наноразмерных капель (мицелл) сферической формы, состоящих из полярной жидкой фазы, ограниченных монослоем молекул ПАВ и однородно распределенных в неполярной фазе (масле). Размер мицелл растет по мере роста концентрации воды [382]. Размер микрокапель обычно составляет 10–25 нм. В центральной сфере ядра мицелл способны концентрироваться полярные или ионные компоненты. Это позволяет получать тонкие дисперсии неорганических материалов в масле. Капли обратных мицелл могут быть цилиндрической формы, при этом молекулы ПАВ располагаются параллельно друг другу, образуя бимолекулярные слои, включающие молекулы воды.

Принципиальных различий между обратными мицеллами ПАВ и обратными микроэмульсиями не существует. Обратные мицеллы могут сольбилизовать воду или растворы солей, образуя наноразмерные водные ядра. Если сольбилизуется значительная часть

водной фазы, то систему обычно рассматривают как обратную микроэмульсию. Внутри мицелл могут быть сольбилизованы различные компоненты, способные к химическому взаимодействию [383].

Наиболее простым является рассмотрение обратных мицелл как мицеллярных темплатов, которые выполняют роль нанореакторов, обеспечивающих необходимые условия для контролирования процессов нуклеации и роста частиц. На более поздних стадиях роста частиц оболочка ПАВ обеспечивает агрегативную устойчивость и защиту наночастиц от коагуляции.

Наночастицы кремнезема размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров можно получить гидролизом и конденсацией алкоксидов в каплях микроэмульсии обратного типа, приготовленных с использованием подходящего ПАВ в неполярном органическом растворителе [458]. Диффузия алкоксидов в капли воды приводит к гидролизу алкоксида и образованию полимерных разновидностей кремниевых кислот и выделению спирта. Скорости этих процессов зависят от pH. Например, в микроэмульсии $\text{H}_2\text{O}/\text{NP-5}/\text{циклогексан}$ диффузия ТМОС из фазы масла в нанокapли воды приводит к полному гидролизу ТМОС при pH 1,05 в течение 30 мин. В тех же условиях при pH 10,85 большая часть алкоксида (70%) остается негидролизованной. Следствием этого является тот факт, что в кислой среде в объеме капель образуются малоплотные пористые частицы, а в щелочной среде их структура более упорядочена [384, 385]. Структура этих частиц кремнезема (пористость, плотность) определяется скоростями гидролиза и конденсации алкоксидов кремния. Так, скорость гидролиза ТМОС значительно выше по сравнению с ТЭОС из-за влияния более объемных этокси-групп.

Микроэмульсионный метод предпочтителен для синтеза сфер размером от 30 до 60 нм, характеризующихся более высокой монодисперсностью по сравнению с частицами, получаемыми по методу Штобера. В то же время недостатком этого метода является присутствие большого количества ПАВ, в несколько раз превышающего массу кремнезема, что предполагает проведение дополнительной очистки.

Обратные мицеллы и микроэмульсии в/м являются оптически прозрачными и термодинамически устойчивыми коллоидными системами. Их обычно получают смешением масла, воды, ПАВ и сопутствующих ПАВ в определенных соотношениях. Размер обратных мицелл пропорционален отношению числа молей воды к числу

молей ПАВ. Так как нуклеация и рост частиц протекают внутри обратных мицелл, то наночастицы можно получать, контролируя размеры мицелл.

Для определения области существования обратных мицелл или микроэмульсий и построения диаграмм фазового состояния трехкомпонентных и более сложных многокомпонентных систем контролируют изменение мутности, что позволяет фиксировать переход от опалесцирующей системы в прозрачную при смешивании компонентов или титровании. Наиболее простое представление о микроэмульсиях можно получить, если рассмотреть тройную диаграмму фазового состояния системы вода–масло–ПАВ. В качестве примера на рис. 8.1 приведена фазовая диаграмма для системы вода–гексанол–цетилтриметиламмоний бромид [381]. Область L_2 соответствует существованию мицелл обращенного вида (в/м), сферическая форма которых отвечает минимальной поверхностной энергии. На диаграмме отмечены области существования эмульсий масла в воде (E) и жидкокристаллической структуры (мезофаза, D). Области существования микроэмульсий в других тройных системах показаны на рис. 8.2 [386].

Полярные или ионные прекурсоры локализуются в центральной части ядра обратных мицелл, что дает возможность получать тонкие дисперсии неорганических веществ в масле. Синтез наночастиц основан на том, что в процессе броуновского движения капли эмульсии сталкиваются и коалесцируют, при этом происходит обмен неоргани-

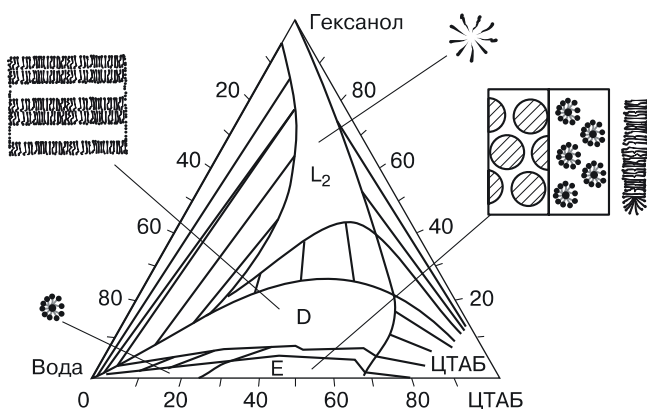


Рис. 8.1. Фазовая диаграмма системы цетилтриметиламмоний бромид–гексанол–1–вода [381]

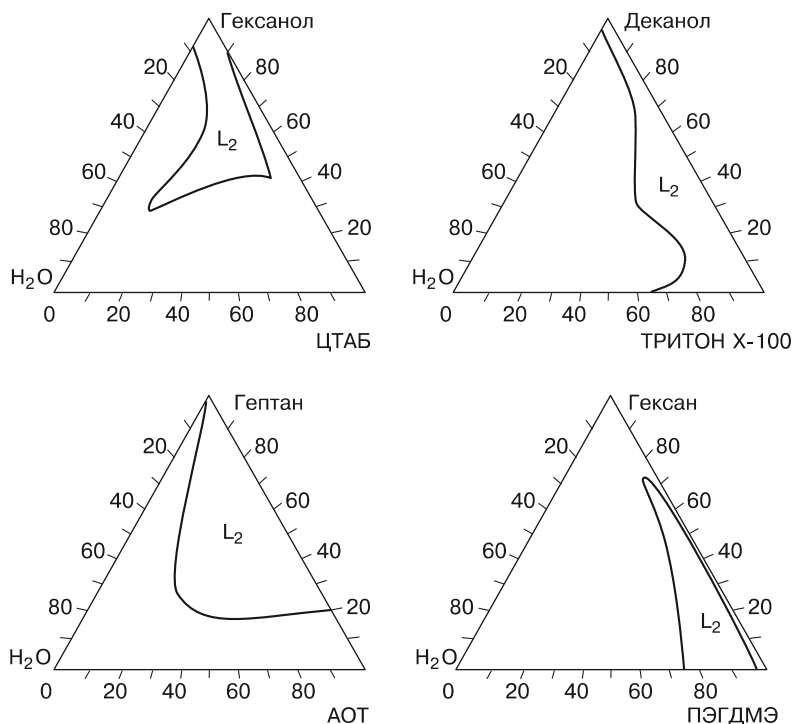


Рис. 8.2. Области образования микроэмульсий в различных тройных системах [386]

ческих компонентов, заключенных внутри капель [387–389]. Морфология и размер димеров, которые могут снова распадаться, как и частиц нанодисперсного кремнезема, синтезированных в обратных мицеллах, во многом зависят от природы ПАВ.

Наиболее часто применяют анионное поверхностно-активное вещество АОТ, катионные ПАВ (например, цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ) и неионные ПАВ (например, Тритон X-100). Подробный список ПАВ, исследованных при получении микроэмульсий обратного вида, представлен в обзорной статье Лопез-Куинтела и др. [389]. Нанодисперсный кремнезем специфической структуры формируется в присутствии ионогенных ПАВ. В микроэмульсиях на основе неионных ПАВ сферические частицы кремнезема получают редко. Например, в обратных микроэмульсиях, содержащих оксиэтилированные продукты, синтезированы микроструктурированные

сферы кремнезема, пористые частицы и нанотрубки [390–394]. В Тритоне X-100 получены микростержни, содержащие наноразмерные поры [394].

Размер и форма наночастиц кремнезема, полученных при гидролизе и поликонденсации ТЭОС в обратных эмульсиях (Тритон X-100–циклогексан–вода), зависят от условий синтеза. Размеры частиц кремнезема (15–60 нм) определяются отношением концентраций воды и Тритона X-100 ($R = [\text{H}_2\text{O}] : [\text{Тритон X-100}]$) и концентрацией аммиака: чем больше величина R и концентрация аммиака, тем меньше плотность частиц и больше полидисперсность системы. Увеличение концентрации аммиака и величины R способствует формированию аморфных и однородных по размеру сферических частиц с гладкой поверхностью (рис. 8.3). На процесс поликонденсации влияет перемешивание: при отсутствии перемешивания образуются фибриллярные структуры кремнезема с длиной нити до 800 нм. Яо с соавт. [395] предлагают схему синтеза сфер и волокон кремнезема гидролизом ТЭОС в обратных мицеллах Тритон X-100–циклогексан–аммиак, представленную на рис. 8.4.

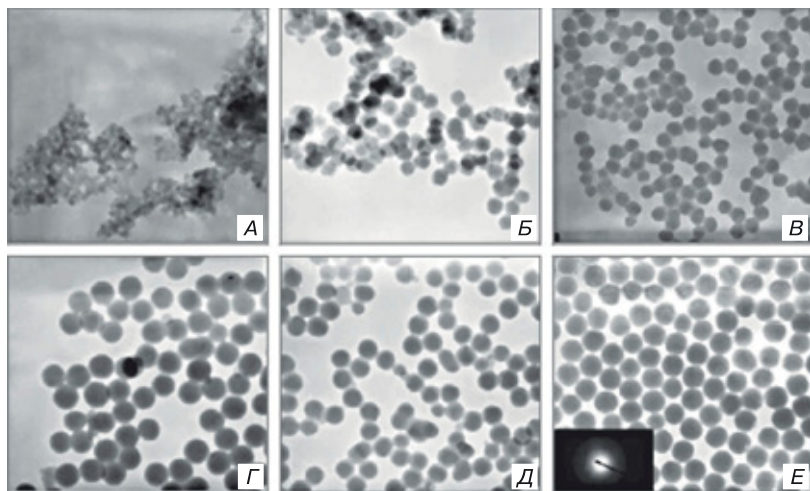


Рис. 8.3. Микрофотографии сферического кремнезема, синтезированного при различных параметрах R и концентрации аммиака [395]: концентрация аммиака 8,94 мас. %, $R = 0,5; 1,0$ и 2 (А, В и Д соответственно); концентрация аммиака 26,5 мас. %, $R = 0,5; 1,0$ и 2 (Б, Г и Е соответственно). Масштаб изображений — 100 нм

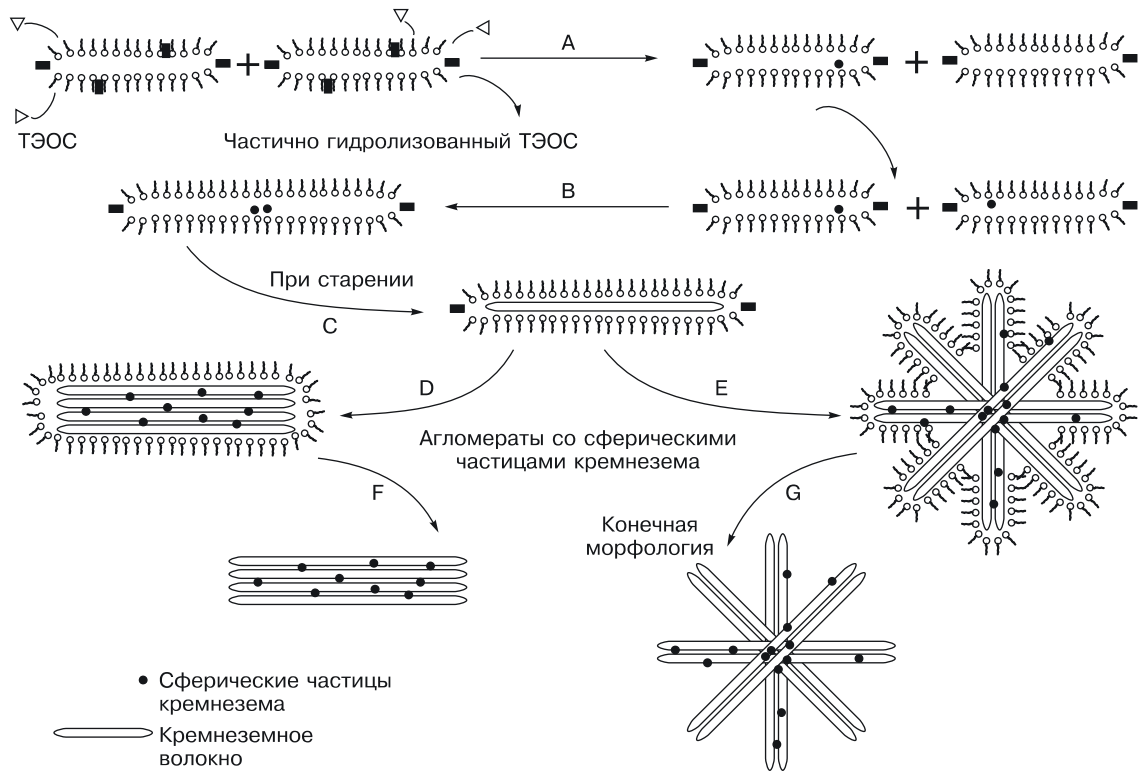


Рис. 8.4. Схема процесса синтеза сфер и волокон кремнезема гидролизом ТЭОС в обратных мицеллах Тритон X-100–циклогексан–аммоний [395]

Важный фактор, контролирующий скорость роста частиц при гидролизе алкоксидов, — отношение мольных концентраций воды и поверхностно-активного вещества $R = [\text{H}_2\text{O}] : [\text{ПАВ}]$. При небольшой величине R значительная часть воды расходуется на гидратацию полярных групп молекул ПАВ и не принимает участия в гидролизе молекул алкоксида [396–397]. В этом случае поверхностные пленки мицелл становятся жесткими и обладают низкой проницаемостью, что приводит к снижению скорости роста частиц. При увеличении R (при постоянстве других условий) пленки становятся более подвижными, что способствует росту скорости химических реакций. Однако при высоком содержании воды ($R = 10 \div 15$) происходит разбавление реагентов, вследствие чего снижается скорость процесса, и уменьшается размер синтезированных частиц. Например, показано, что при $R < 30$ гидролиз тетрабутоксидов титана в микроэмульсии изеооктан–АОТ–вода не приводит к образованию частиц [398].

Вода в объеме мицелл имеет многослойную структуру, состоящую из межфазного слоя, промежуточного слоя и ядра [399–402]. Межфазный слой включает молекулы воды, которые непосредственно связаны с полярными группами молекул ПАВ. Молекулы воды промежуточного слоя способны обмениваться с молекулами межфазного слоя. Внутренний слой водного пространства (ядро) имеет свойства объемной фазы. При $R < 6 \div 10$ свободная вода обычно отсутствует, при этих условиях все молекулы воды связаны противоионами или полярными группами ПАВ. Например, если $R = [\text{H}_2\text{O}] : [\text{АОТ}]$ составляет 3 : 1, то в системе присутствуют только два типа молекул воды. Таким образом, размер мицелл сильно влияет на состояние воды, свойства которой заметно изменяются — от сильно структурированной жидкости на периферии наночастиц с малой подвижностью молекул до воды во внутренней сфере мицелл (ядре), обладающей характеристиками объемной фазы.

Механизм образования наночастиц в микроэмульсиях зависит от концентрации прекурсора, размера внутреннего ядра воды, способа проведения процесса [375, 403, 404, 454]. Для объяснения влияния концентрации прекурсора и размера капель микроэмульсий на размер частиц в литературе обсуждаются две модели. Согласно первой модели, лимитирующей стадией процесса осаждения является нуклеация (фазообразование). Впервые она была разработана для фазообразования в синтезе монодисперсных золь (модель Ла Мера). Экспериментально подтверждена нуклеационная модель образования частиц при изучении процессов фазообразования и роста

частиц в водных растворах кремниевых кислот [2, 3]. Образование зародышей новой фазы происходит в пересыщенных растворах при достижении критического пересыщения, а дальнейший рост зародышей обеспечивается диффузией и отложением молекул на их поверхности. Рост частиц протекает до тех пор, пока концентрация вещества, образующего фазу, не достигнет растворимости. Образование зародышей новой фазы в микроэмульсиях происходит в начальный период реакции гидролиза и поликонденсации, а далее происходит только рост зародышей. В зависимости от концентрации прекурсора, размер частиц монотонно увеличивается или проходит через минимум. В последнем случае размер частиц практически не зависит от физико-химических параметров системы, оставаясь постоянным в процессе эксперимента. Постоянство размеров частиц обеспечивается условиями термодинамической стабилизации дисперсной системы, обуславливающей ее устойчивость в течение длительного времени.

Скорость реакции в микроэмульсии заметно отличается от скорости процесса в объемной водной фазе. Экспериментально установлено, что если один из компонентов системы находится в избытке, то размер частиц уменьшается, так как процесс фазообразования (нуклеации) в подобных системах протекает быстро. Но компьютерное моделирование методом Монте-Карло показало, что избыток одного из компонентов мало влияет на размер частиц и, наоборот, оказывает большое влияние на рост частиц [406]. Обобщив результаты компьютерного моделирования и данные экспериментальных исследований процессов при условии, что скорость химической реакции больше скорости обмена реагентов, можно сделать следующие выводы [407]:

1. Размер частиц зависит от концентрации реагентов. Этот вывод подтвержден экспериментальными исследованиями, например при синтезе наночастиц Cu [408].
2. С ростом избытка одного из компонентов размер частиц уменьшается и достигает постоянной величины при большом избытке этого реагента. Этот вывод подтвержден опытами, например по получению частиц Ni, Pd [409–411].
3. Размер частиц увеличивается при увеличении упругости пленок, образуемых молекулами ПАВ. Это достигается увеличением количества сопутствующих ПАВ (спиртов) до концентраций, приближающихся к границе неустойчивости микроэмульсий, изменением длины углеводородного радикала масла или ПАВ и т. д.

Для объяснения нуклеации и роста частиц кремнезема в микроэмульсиях в/м, содержащих неионогенные ПАВ, предложена модель псевдофазной реакции [412].

Как и в случае макроэмульсий, водной фазой может быть не только вода, но также предварительно синтезированный золь или, например, раствор алкоксида в спирте. В последнем случае в систему на определенном этапе синтеза добавляют воду, которая необходима для процесса гидролиза–конденсации алкоксида. При добавлении реагентов, катализирующих процессы гидролиза–конденсации, капли золя превращаются в гелевые сферы. Такой реагент может быть введен в виде другой эмульсии в/м, тогда смешение двух эмульсий приводит к образованию геля в каплях.

В микроэмульсионной системе количество ПАВ гораздо больше (около 10–40 мас. %) по сравнению с содержанием в макроэмульсиях (от 1–2 мас. %). Поэтому необходима очистка синтезированных частиц от компонентов масла и ПАВ, что создает дополнительные трудности, в том числе и экологического характера.

Макро- и микроструктурные характеристики композиции зависят от способа совмещения алкоксида и микроэмульсии. Например, по наиболее часто применяемой методике наночастицы кремнезема получают в микроэмульсии воды в масле, включающей Тритон Х-100, циклогексан и гексанол [413, 414]. Смешивают Тритон Х-100, гексанол, циклогексан и деионизированную воду для получения прозрачной системы. Далее в смесь по каплям добавляют ТЭОС при интенсивном перемешивании в течение 10–15 мин. Затем добавляют раствор NH_3 и систему перемешивают еще 24 ч. После завершения реакции для удаления масла и ПАВ частицы кремнезема очищают от примесей многократным ультрацентрифугированием и редиспергированием ультразвуком в этаноле (двукратным) и в воде (трехкратным). Концентрация полученной суспензии составляет до 4 мас. %.

Макро- и микроструктурные свойства наночастиц кремнезема зависят от способа получения микроэмульсионной среды [385]. Исследования частиц кремнезема методами электронной микроскопии, динамического светорассеяния и адсорбции показали, что непосредственное добавление алкоксида в микроэмульсию приводит к образованию более крупных частиц с низкой пористостью. Если перед добавлением в микроэмульсию предварительно провести гидролиз алкоксида в контролируемых условиях, то это способствует формированию монодисперсных крупных частиц кремнезема, содержащих доступные поры. При контролируемом гидро-

лизе размер частиц зависит в большей степени от концентрации сопутствующего ПАВ, чем от концентрации воды. Однако концентрация воды влияет на полидисперсность системы и должна быть достаточно низкой.

Описан способ приготовления эмульсии с использованием предварительно гидролизованного алкоксида кремния [385, 414], гидратированные молекулы которого влияют на кинетику реакций гидролиза и поликонденсации. В этом случае сначала по каплям при перемешивании в алкоксид кремния добавляют воду. Реакция предварительного гидролиза алкоксида продолжается в течение 12 ч. Для получения микроэмульсии смешивают Тритон Х-100, гексанол и циклогексан. Затем в эту смесь добавляют предварительно гидролизованный алкоксид и продолжают перемешивание в течение 10–15 мин. Далее добавляют раствор NH_3 , продолжают перемешивание еще в течение 24 ч, удаляют загрязняющие примеси. Схема гидролиза ТЭОС в обратной микроэмульсии в гептане с использованием неионного ПАВ (Тритон Х-100) в контролируемых условиях гидролиза приведена на рис. 8.5 [385].

Оптимальный метод приготовления эмульсии основан на использовании двух эмульсий, включающих разные реагенты. Наиболее общая схема процесса образования наночастиц микроэмульсионным методом представлена на рис. 8.6. Например, с использованием коллоидного ПАВ готовят обратную микроэмульсию в/м, в которой вода представляет дисперсную фазу, а органическая жидкость — непрерывную среду. Вторую микроэмульсию обратного типа получают добавлением алкоксида. Таким образом, в одной микроэмульсии дисперсной фазой является вода, а в другой — алкоксид. Реагенты, вызывающие образование геля, могут быть включены в водную фазу второй эмульсии. Полученные две микроэмульсии обратного типа смешивают, при этом происходит коалесценция капель и смешение компонентов водной фазы. Химическое взаимодействие реагентов во внутренней сфере мицелл приводит к образованию пересыщенного относительно продуктов реакции раствора и образованию зародышей новой фазы. Как показано методом просвечивающей электронной микроскопии, фазообразование начинается на межфазной поверхности, постепенно процесс перемещается к центру мицелл. Схема процесса включает стадии получения двух исходных эмульсий и последующее их совмещение:

эмульсия I (масло – ПАВ – капли воды) + эмульсия II (масло – ПАВ – капли алкоксида) → гидролиз–конденсация → формирование частиц [415].

Монодисперсность сферических частиц кремнезема обеспечивается, если молекулы ТЭОС растворяют в масляной фазе (1-октанол), а щелочной водный раствор аммония (катализатора) эмульгируют в растворе неионогенного ПАВ в 1-октаноле. Использование смеси ПАВ и полимеров (неионогенных ПАВ Спан-80 и Твин-20) и гидроксипропилцеллюлозы приводит к увеличению вязкости непрерывной фазы эмульсии и уменьшению диффузии молекул ТЭОС через поверхностный слой ПАВ на каплях воды, где они подвергаются гидролизу и поликонденсации. Образующиеся полярные молекулы $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_y$ аккумулируются на межфазной поверхности вода/масло. По мере протекания гидролиза гидрофильность молекул

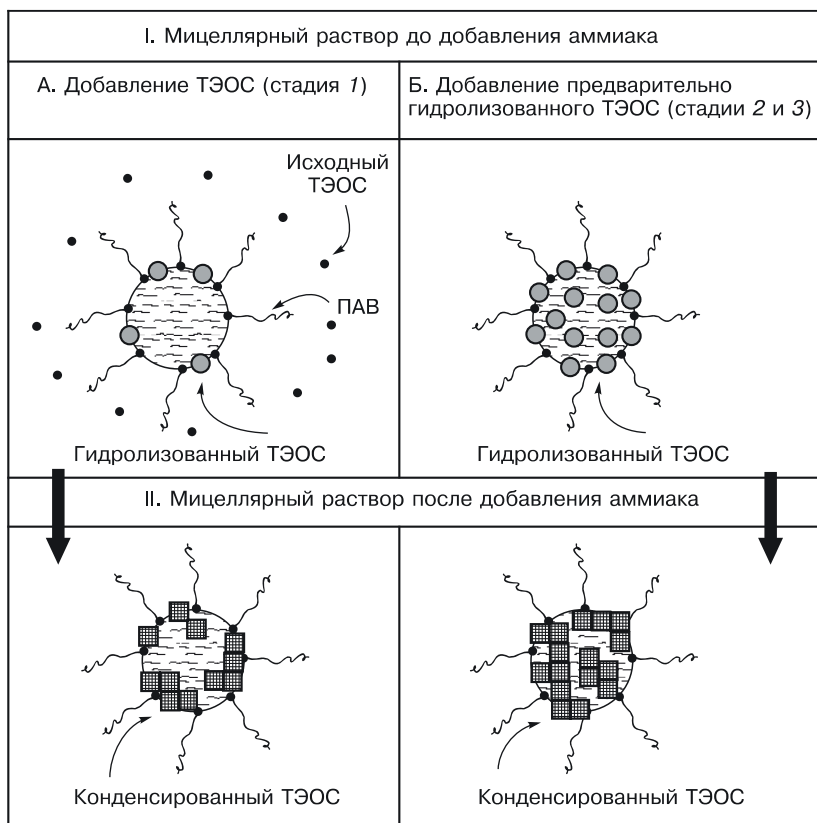


Рис. 8.5. Схема гидролиза ТЭОС в микроэмульсии в зависимости от условий процесса [385]

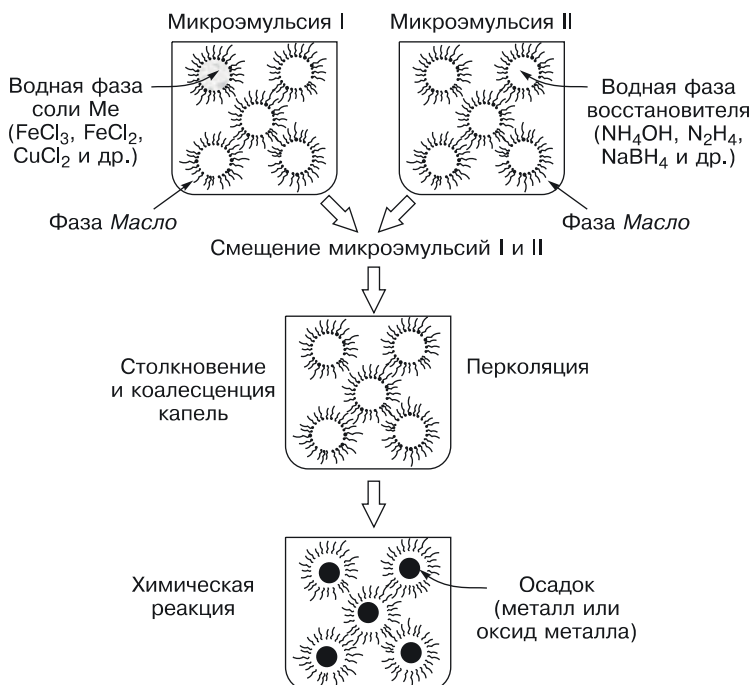


Рис. 8.6. Предполагаемый механизм образования наночастиц микроэмульсионным методом [381]

кремниевых кислот усиливается, поэтому конденсации продолжается в каплях воды. В межфазном слое образуются первичные частицы кремнезема, увеличивается их количество, происходит агрегация первичных частиц, приводящая к укрупнению частиц. Размер образующихся частиц сильно зависит от концентрации и природы полимера. Так, проведение процесса в присутствии маслорастворимого полимера (карбоксипропилцеллюлозы) создает такие условия для образования первичных частиц, при которых последующая коагуляция приводит к формированию сфер кремнезема размером от 30 до 40 нм.

Проведение процесса гидролиза в микроэмульсиях с использованием в качестве темплата N-лаурилсукцината натрия позволяет получать полые сферы кремнезема [416]. Молекулы ТЭОС диффундируют к поверхности капли, происходит гидролиз и поликонденсация с образованием оболочки кремнезема на межфазной поверхности

масло/вода. После удаления октана в процессе сушки формируются полые микросферы кремнезема. При проведении этого процесса нет необходимости в дополнительном растворении, прокаливании или поверхностном модифицировании темплатов. Отличительная его особенность — использование ПАВ при концентрации ниже ККМ; гидролиз и конденсация ТЭОС проводятся без добавления кислоты или основания. Микрофотография полых сферических частиц, приготовленных гидролизом ТЭОС в эмульсии в/м, содержащей 6 мас. % полиэтиленгликоля, представлена на рис. 8.7 [418].

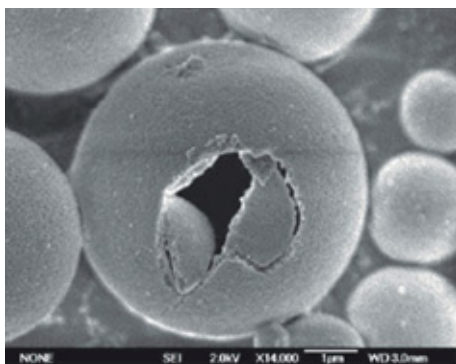


Рис. 8.7. Микрофотография полых сферических частиц, приготовленных в эмульсии в/м, содержащей 6 мас. % полиэтиленгликоля [418]

Получение наночастиц кремнезема при совмещении двух эмульсий прямого и обратного типа характеризуется двумя общими особенностями. Во-первых, важен порядок смешивания компонентов: обычно алкоксид добавляют в обратную микроэмульсию, контролируя величину $R = [\text{H}_2\text{O}] : [\text{ПАВ}]$ и pH введением аммиака. Например, в ходе гидролиза ТЭОС при низком значении R (0,05–2,0) в системе типа циклогексан–неионное ПАВ–раствор аммиака создаются условия для синтеза частиц размером 40–60 нм, а при $R \approx 5,5$ размер частиц увеличивается до 75 нм [419, 420].

Первоначально считалось, что сферические наноклапты микроэмульсий определяют форму и размер наночастиц различных материалов [421]. Однако во многих случаях размер получаемых частиц не коррелирует с размером мицелл, что объясняется многими факторами: природой растворителя, природой поверхностного вещества

и сопутствующего поверхностно-активного вещества, присутствия электролитов, концентрация реагентов, молярного отношения $R = [\text{вода}] : [\text{ПАВ}]$. Незначительные изменения условий синтеза существенно влияют на результат. На конечный результат влияет также порядок введения и способ перемешивания компонентов.

Столкновение капель при броуновском движении приводит к их деформированию, коалесценции и образованию димеров, что способствует обмену реагентами (рис. 8.8) [389]. Скорость этого процесса зависит от эластичности пленок, образуемых молекулами поверхностно-активных веществ, и их кривизны в зоне контакта капель [456]. Таким образом, наиболее важным фактором формирования морфологии и свойств конечного продукта следует считать динамические взаимодействия многокомпонентных мицелл. Димеры, возникающие в процессе броуновского движения и столкновения нанок капель, могут непрерывно возникать и распадаться. Время полураспада капель составляет $10^{-3} \div 10^{-2}$ с. Процессы коалесценции и распада способствуют обмену и смешиванию реагентов, инкапсулированных во внутренней сфере мицелл. Например, если два реагента, А и Б, растворены в водном ядре двух идентичных микроэмульсий воды в масле, то при смешении они могут образовывать осадок.

При обсуждении влияния различных факторов на размер частиц часто используют понятие «межфазная текучесть», характеризующее модуль упругости пленок поверхностно-активных веществ [415, 421, 422, 456]. Модуль упругости зависит от длины углеводородного радикала молекул ПАВ. Так, жесткость пленки увеличивается примерно на порядок при увеличении длины радикала в 2 раза. Добавление короткоцепочечных молекул к длинноцепочечным мо-



Рис. 8.8. Схема обращения кривизны пленки эмульсии при контакте двух капель [389]

лекулам ПАВ приводит к уменьшению модуля упругости пленок ПАВ.

Эластичность пленок зависит не только от природы молекул ПАВ, но и от присутствия добавок, таких как спирты, электролиты, блок-сополимеры, полиэлектролиты. Показано, что если половину или большую часть коллоидных ПАВ заменить на короткоцепочечные поверхностно-активные молекулы, то реологические свойства пленок приближаются к свойствам пленок, образованных из индивидуальных ПАВ. Кроме того, модуль упругости растет при уменьшении площади одной молекулы ПАВ и при более плотной их упаковке в межфазном слое [415, 423].

Размер частиц зависит от природы растворителя. Этот вывод подтвержден, например, при синтезе наночастиц серебра микроэмульсионным методом: в изооктане получены более крупные частицы, чем в циклогексане [424]. Маленькие молекулы растворителя, такие как циклогексан, способны проникать в пространство между цепями молекул ПАВ и увеличивать модуль упругости пленок [425]. Увеличение жесткости пленок приводит к замедлению скорости роста частиц. Изооктан, молекулярная масса которого велика, не может эффективно внедряться между «хвостами» молекул ПАВ, что сказывается в повышении эластичности пленок и ускорению процесса. Любое увеличение скорости обмена в поверхностном слое мицелл вызывает увеличение скорости роста частиц по сравнению со скоростью фазообразования, что способствует снижению полидисперсности золя.

Концентрация ПАВ влияет на стабильность микроэмульсий, поэтому достижение предельно высоких значений R может привести к обращению фаз. Размер частиц зависит также от адсорбции молекул ПАВ, которая может вызвать прекращение роста частиц внутри капель. Процессы агрегации и редиспергирования наночастиц кремнезема, синтезированных в микроэмульсии вода в масле в присутствии АОТ, зависят от природы растворителя. Показано, что увеличение мольной доли толуола в смеси гептана и толуола приводит к уменьшению диаметра капель микроэмульсии и росту устойчивости органоэмольсионных нанодисперсных кремнеземов [426].

Функциональность наночастиц кремнезема можно регулировать, используя реакцию силирования, адсорбцию поликатионов, образование водородных связей. Например, полимеры серии *Плюроник* могут адсорбироваться на кремнеземе, образуя бислойные структуры (или поверхностные мицеллы). Адсорбция *Плюроника F-127* (сред-

ная молекулярная масса 12600) приводит к формированию на частицах поверхностных слоев толщиной примерно 5 нм. Полимерное покрытие обеспечивает стерическую защиту частиц при столкновениях в процессе броуновского движения даже при отсутствии сил электростатического отталкивания [427].

Важным фактором регулирования агрегативной устойчивости коллоидного кремнезема является pH. Например, сферический кремнезем микрометрового размера получен синтезом в эмульсии в/м с использованием триблоксополимера *Плюроник F-127* и смеси F-127 с полиэтиленгликолем путем быстрой агрегацией частиц, контролируемой величиной pH. Образующиеся плотные сферы кремнезема имеют мезопористую структуру, высокую удельную поверхность 657–1145 м²/г и высокую пористость (объем пор 0,46–2,16 м³/г). Роль полиэтиленгликоля состоит в уменьшении размера первичных частиц и ускорении процесса образования геля [644, 650] (рис. 8.9).

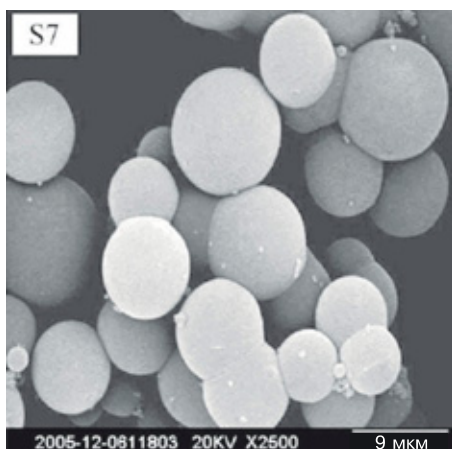


Рис. 8.9. Электронная микрофотография частиц кремнезема, синтезированных в присутствии полиэтиленгликоля [644]

Материалы на основе кремнезема обладают преимуществами перед материалами органической природы, так как они не токсичны, биосовместимы, существенно не набухают в различных средах и сохраняют пористость, что позволяет их использовать в биологически приемлемых условиях (температура, pH) [375, 404, 428–430, 457]. Так, классический золь-гель синтез гелей кремнезема применяется

для инкапсулирования биомолекул (ферментов). Гидролизом алкоксидов в микроэмульсиях в/м получают коллоидный кремнезем с инкапсулированными белками. Условия получения силикагелей золь-гель методом (гидролиз и поликонденсация ТЭОС) позволяют сохранять активность ферментов. Энзимы концентрируются в водной фазе капель, в которую диффундируют алкоксиды из гидрофобной фазы. Последующие процессы гидролиза и поликонденсации превращают кремниевые кислоты в гель. Недостатком этого метода является проведение процесса при экстремальных величинах pH (в очень кислой среде с $\text{pH} < 4$, или щелочной с $\text{pH} > 9$), необходимых для быстрого гидролиза. Такие условия вызывают денатурацию большинства ферментов, поэтому процесс гидролиза следует проводить вблизи нейтральных pH, которые приемлемы физиологически и обеспечивают максимальную скорость гелеобразования. При инкапсулировании ферментов в процессе золь-гель синтеза вблизи нейтральных значений pH 6–8 используют минимальные количества органических растворителей, которые могут вызвать денатурацию энзимов.

Наноинкапсулирование позволяет защищать иммуногенные объекты (например, ферменты, бактерии) от деградации и сохранять их в активной форме до введения в организм. Это существенное преимущество перед обычными методами инкапсулирования, при которых фиксация молекул ферментов происходит на поверхности наночастиц, и матрица не защищает активные центры.

В последние годы разработан метод синтеза наночастиц в водной фазе микроэмульсий в надкритических условиях (температуре и давлении), особенно в среде CO_2 [379]. Вода в сверхкритических эмульсиях выполняет ту же роль, что и в обычных микроэмульсиях в/м при синтезе различных наночастиц. Процесс включает стадию получения устойчивой микроэмульсии вода/масло с использованием в качестве стабилизатора подходящего ПАВ (чаще всего АОТ) и сопутствующих фторорганических соединений, причем полярные реагенты должны включаться во внутреннюю сферу обратных мицелл. Анализ ПАВ, применяющихся для получения надкритических эмульсий, представлен в работах Исто и Лима с соавт. [381, 515]. Метод был использован для синтеза различных наноматериалов (Ag , TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).

Для получения микроэмульсии процесс проводят по следующей схеме. В реактор помещают воду, реагент, ПАВ, затем подают под давлением CO_2 и при хорошем перемешивании вводят второй реа-

гент. Образование наночастиц протекает так же, как и в обычных микроэмульсиях в/м, причем рост частиц сильно зависит от процессов межмицеллярного обмена. Используемые в этом процессе сверхкритические (sk-fluids) жидкости образуются при условии, когда температура и давление превышают критические значения. Надкритические жидкости обеспечивают мягкий качественный переход свойств от жидкости к газу при внешнем контроле давления и температуры. Стабилизацию эмульсий в таких системах можно осуществлять целенаправленным подбором ПАВ. Таким образом, сверхкритические жидкости являются средой для синтеза наночастиц. В качестве растворителя используют диоксид углерода как альтернативный органическим растворителям, но при этом нетоксичный, недорогой и экологически безопасный. Его применение делает процесс более доступным, а также благоприятным для выделения наноматериала после завершения реакции — путем только лишь уменьшения давления и удаления газа. Формирование частиц обусловлено распределением реагента между объемной фазой и мицеллами, природой поверхностно-активного стабилизатора и агрегативной устойчивостью образующегося золя. Описан метод получения наночастиц TiO_2 из алкоксида титана, особенностью которого является высокая реакционная способность в присутствии воды. Предложен способ проведения процесса в обратных микроэмульсиях воды в CO_2 при очень низком содержании воды и добавлении специального « CO_2 -фильного» фторсодержащего стабилизатора (ПАВ).

Золь-гель процессы в микроэмульсиях позволяют получать наночастицы SiO_2 , легированные органическими флюоросцентными красителями, использующимися в различных процессах лабораторной диагностики заболеваний в медицинской практике [404, 405]. Инкапсулирование в неорганическую матрицу позволяет предотвратить обесцвечивание красителей и ограничивает их контакт с окружающими реагентами. Наночастицы диоксида кремния, легированные красителем метиленовым голубым [431], представляют интерес для изучения биохимических процессов. Метиленовый голубой встраивается в полости трехмерной структуры диоксида кремния, гидрофильные группы матрицы SiO_2 обеспечивают ее биосовместимость с белками, при этом сохраняется биологическая активность. Полученный органо-неорганический композит является хорошим материалом для проведения биоэлектрохимического анализа.

Для удерживания таких биомолекул, как протеины, пептиды и антитела, поверхность частиц кремнезема модифицируют органическими соединениями, например, карбоксилируют.

Одно из важных преимуществ микроэмульсионного метода синтеза наноматериалов перед другими методами заключается в возможности контроля образования различного вида наноструктур «ядро–оболочка». В общем случае этот процесс состоит из двух стадий. На первой стадии происходит образование однородных частиц (ядер) меньшего размера, чем размер капель эмульсии. Это достигается при низких концентрациях реагентов, избытке одного из реагентов и жесткой структуре поверхностной пленки. Следующая стадия заключается в добавлении нового реагента для проведения второй реакции с образованием оболочки. Первичные частицы выступают как центры нуклеации (зародыши) для второй реакции. Предпочтительными являются высокие концентрации реагентов при их стехиометрических соотношениях, определяющие толщину слоя и прочность оболочки.

Золь-гель технология в сочетании с микроэмульсионным методом представляет большой интерес в технологии получения керамики, так как при этом объединяются преимущества золь-гель процесса (контроль за стехиометрией конечного продукта) и контроль за размером частиц (микроэмульсионный метод).

8.2. Инкапсулирование наночастиц кремнезема в полимерную органическую матрицу

Наночастицы кремнезема, легко получаемые методом Штобера или его модифицированными версиями, находят разнообразное применение. Поверхность частиц кремнезема, синтезированных по методу Штобера, характеризуется высокой гидрофильностью из-за наличия поверхностных SiOH-групп, имеющих различную реакционную способность. Поверхностные силанольные группы обеспечивают возможность предварительного модифицирования поверхности частиц. Для последующих реакций пригодны только изолированные гидроксильные группы, не связанные между собой водородными связями [434, 435].

Один из методов получения гибридных материалов — гидролиз алкоксида кремния и сополиконденсация силанольных групп с органическими олигомерами или полимерами. Эти реакции приводят к формированию неорганической сетки, в структуру которой включены органические олигомеры и полимеры. Реакции прививки и сополиконденсации — это эффективные способы модифицирования слоистых силикатов и мезопористых структур, позволяющие управ-

лять гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхностей, реакционной способностью и объемными свойствами (например, механическими и оптическими характеристиками). Пористые органо-неорганические гибридные тонкие пленки получены золь-гель методом путем гидролиза тетраметилортосиликата (ТМОС) и метилтриметоксисиликата (МТМОС) в присутствии кислого катализатора [436]. Органо-силоксановые группы, введенные в неорганическую сетку кремнезема перед отверждением, уменьшают степень поперечной сшивки матрицы в процессе ее отверждения, что способствует образованию микропористой структуры с эффективным диаметром пор, близким к диаметру молекулы азота (рис. 8.10).

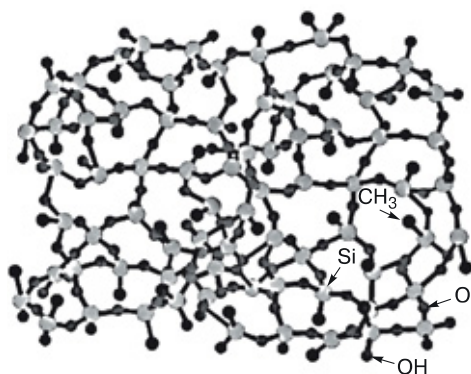


Рис. 8.10. Тонкая гибридная пленка кремнезема, полученная гидролизом тетраметилортосиликата в присутствии метилтриметоксисиликата и содержащая в пространственной структуре объемные органические группы [436]

Образование органических оболочек регулируют введением инициатора последующего процесса полимеризации (азо- или пероксидные группы) на поверхность частиц. Для поверхностного модифицирования наночастиц кремнезема часто применяют винилтриэтоксисилан, метилтриметоксисилан и γ -глицидилоксипропилтриметоксисилан [437–441]. Используют также вещества, которые не принадлежат к классу триалкилоксисиланов, например, эпихлоргидрин [442], олеиновую кислоту [443], стеариновую кислоту [461].

Гибридные силикаты можно получить гидролизом и сополиконденсацией тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и органосилоксана

$R_xSi(OR)_{4-x}$, где R — алкильные группы. В этих материалах ТЭОС выполняет роль связующего для образования пространственной структуры, в то время как органосилоксан, содержащий негидролизующиеся органические группы, участвует и в образовании пространственной сетки, и в формировании функциональных органических групп на поверхности частиц. Для этих целей используют большое количество силанов, таких как октадецилтриметоксисилан (C_{18} -ТМС) и октадецилтрихлорсилан [436, 460].

Серия модифицированного кремнезема получена по реакции Штобера путем совместной поликонденсации ТЭОС и C_{18} -ТМС. В области соотношений C_{18} -ТМС : ТЭОС между 0 : 100 и 100 : 0 гибридные композиты кремнезема содержат от 2,5 до 53,4% углерода. Морфология гибридных частиц зависит от соотношения C_{18} -ТМС и ТЭОС, а также условий синтеза. При малом количестве C_{18} -ТМС в результате совместного гидролиза и конденсации обоих реагентов образуются сферические гранулы, при большом — слоистые образования. Предварительный гидролиз ТЭОС способствует формированию более крупных, а интенсивное перемешивание — более мелких частиц. При медленном добавлении C_{18} -ТМС в течение длительного времени в предварительно гидролизованнный ТЭОС образуются гибридные силикаты слоистой структуры. Использование CH_3SiCl влияет на обрыв цепи и морфологию частиц, уменьшает образование слоистых структур.

Добавление кремнезема увеличивает кристалличность и ориентацию цепей полиуретана в результате взаимодействия между полимером и гидроксильными группами на поверхности частиц кремнезема. Для упрочнения полиуретановых пленок используют золь кремнезема с размером частиц 25 ± 2 нм (метод динамического рассеяния света) и концентрацией кремнезема в пленках от 0 до 50 мас. %. По сравнению с чистым полиуретаном у гибридных пленок выше термоустойчивость и лучше механические свойства [447, 448]. Отмечается тот факт, что при изменении концентрации кремнезема оптическая прозрачность тонкой гибридной пленки уменьшается нелинейно: при концентрации кремнезема меньше 20% прозрачность пленок уменьшается, а при концентрации больше 20% — растет. Этот эффект обусловлен более низким показателем преломления кремнезема по сравнению с чистым полиуретаном.

Описана золь-гель технология приготовления полиимид-кремнеземных гибридных пленок [449]. В раствор полиимида в 1-метил-2-пирролидоне вводят необходимое количество ТЭОС при pH 2,

сшивающий агент, соляную кислоту и дистиллированную воду. Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора. Далее гибридный раствор распыляют на поверхность стеклянной пластины, пленки высушивают при 50 °С для удаления большей части растворителя, снимают со стекла и нагревают под вакуумом 24 ч при 170–180 °С для удаления оставшегося растворителя. Прозрачность композитных пленок уменьшается с ростом концентрации ТЭОС. В полиимидной матрице частицы кремнезема размером 40–100 нм формируют пространственную структуру. При содержании кремнезема менее 10% механические свойства гибридных пленок улучшаются в результате межфазных взаимодействий и поперечного связывания частиц. Температура стеклования гибридных материалов увеличивается на 15–20 °С с ростом содержания неорганической фазы. Пленки были испытаны на проницаемость и селективность для смеси этанол–вода.

В процессе гидролиза–поликонденсации в системе ТЭОС–ВТЭОС (ВТЭОС — винилтриэтоксисилан) получают сферические частицы диаметром 350 нм. Далее эти частицы используют для прививки сополимера стирола и дивинилбензола с целью получения носителя для колонок в жидкостной хроматографии [434]. На первой стадии синтеза композитных частиц гидролизом и конденсацией ТЭОС в растворе вода–этанол и аммиак (методом Штобера) винильные группы прививают на поверхность частиц кремнезема реакцией с метакрилоксипропилтриметоксисиланом. Последующую полимеризацию стирола на модифицированной поверхности частиц кремнезема проводят в присутствии инициатора персульфата калия и анионного мономера винилбензолсульфоната натрия. Композитные частицы субмикронного размера содержат ядро кремнезема и полимерную оболочку толщиной от 125 до 410 нм [437, 444–446].

В многокомпонентных системах, полученных золь–гель методом, распределение компонентов зависит от скоростей реакций гидролиза и поликонденсации, агрегации частиц. Проведение синтеза по методике Штобера с использованием ТЭОС и ВТЭОС позволяет сформировать винильную оболочку на поверхности частиц [447] (рис. 8.11). Основная особенность процесса состоит в том, что ВТЭОС добавляют в систему после появления первичных частиц в реакционной смеси. Полученные частицы имеют оболочку, обогащенную углеродом, и ядро, обогащенное кремнеземом (рис. 8.12). Эксперименты показывают, что структура «ядро–оболочка» формируется через 30 мин реакции при молярном отноше-

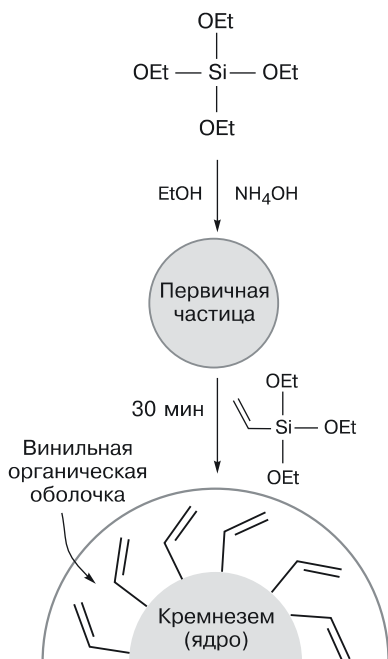


Рис. 8.11. Схема модифицирования частиц кремнезема винилтриэтоксисиланом [447]

нии $[\text{ТЭОС}] : [\text{ВТЭОС}] = 90 : 10$, температуре 40°C и использовании этанола как растворителя. Морфология структур «ядро-оболочка», размер ядра, и толщина оболочки существенно зависят от молярного отношения $[\text{ТЭОС}] : [\text{ВТЭОС}]$. Оболочка характеризуется низкой плотностью, типичной для пористых материалов ($0,19 \text{ г/мл}$). Достаточно высокая поверхностная плотность винило-

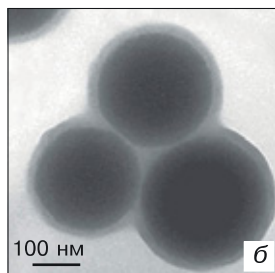
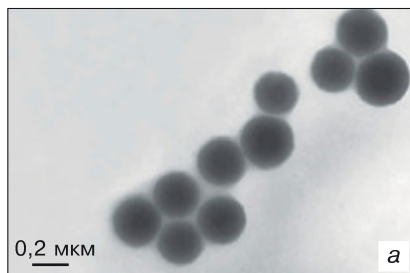


Рис. 8.12. Микрофотографии модифицированных частиц кремнезема, приготовленных при молярном отношении $[\text{ТЭОС}] : [\text{ВТЭОС}]$, равном $90 : 10$ [447]

вых групп (117 мкмоль/м^2) обеспечивает возможность проведения гетерофазной полимеризации.

В последние годы возрос интерес к формированию многокомпонентных частиц типа «ядро–оболочка» послойным отложением полимеров, особенно их адсорбцией на противоположно заряженной поверхности частиц [450–452]. Физико-химические свойства структурных единиц могут быть широко модифицированы путем изменения числа полимерных слоев, природы полиэлектролита, pH и ионной силы. Главным преимуществом получения композитных частиц отложением полимера слой за слоем является возможность контролирования конечной морфологии частиц. Контролируемое модифицирование коллоидных частиц позволяет получать композиционные материалы с многообразными и необычными свойствами для использования в области электроники, катализа, сепарации, при изготовлении покрытий. Физическая или химическая адсорбция полиэлектролитов на поверхности, содержащей функциональные группы, приводит к образованию тонких поверхностных пленок. Формирование многокомпонентных многослойных пленок органических соединений на твердой поверхности осуществляют послойным отложением полимеров слой за слоем [472, 473]. Наиболее известен метод Ленгмюра–Блоджетт — формирование монослоя полимера на поверхности воды и перенос его далее на поверхность твердой фазы.

В работе [452] проведено исследование последовательной адсорбции катионного полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) и анионного полистиролсульфоната натрия (ПСС) на монодисперсных частицах кремнезема диаметром $\sim 1,5 \text{ мкм}$ с удельной поверхностью $2,19 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 8.13). Все эксперименты проведены с суспензиями концентрацией 2 об. % при комнатной температуре без добавления солей. На первой стадии высушенные частицы кремнезема медленно добавляли в раствор полиэлектролита для адсорбции молекул ПДАДМАХ на ядрах SiO_2 . Далее суспензию обрабатывали ультразвуком и затем центрифугировали. Второй слой формировали адсорбцией анионного полимера (ПСС) на частицах SiO_2 . После центрифугирования и удаления остаточного количества ПДАДМАХ частицы диспергировали в растворе анионного полимера. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком, перемешивали, а избыток полиэлектролита удаляли центрифугированием. Исследования показали, что вследствие высокого ионного заряда полиионов адсорбционное равновесие устанавливается быстро (менее чем за 30 мин).

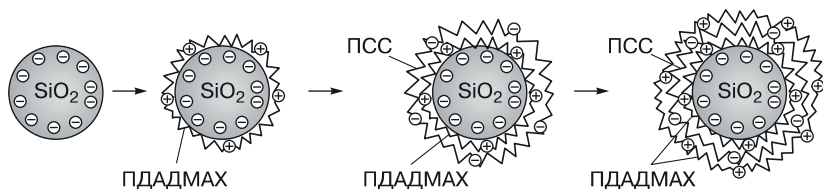


Рис. 8.13. Схема послойной адсорбции полидиаллилдиметиламмоний хлорида и полистиролсульфоната натрия на частицах SiO_2 [452]

Совместный гидролиз и конденсация алкоксида кремния и алкоксисиланов составляют основу темплатного золь-гель метода получения мезопористого ксерогеля кремнезема, содержащего моно- и бифункциональные группы (тиольные и алкильные или аминные, (тио)фосфорильные и тиольные или аминные). Такие ксерогели характеризуются высокой удельной поверхностью, регулируемой пористостью, большой концентрацией функциональных групп, гидролитической и термической стабильностью.

Химическое модифицирование частиц позволяет синтезировать гибриды кремнезема и гидрофобных виниловых мономеров (например, акрилатов и стирола) методом эмульсионной полимеризации. Таким методом могут быть получены непористые частицы кремнезем (ядро) – полимерные группы (оболочка), содержащие поверхностные ковалентные (негидролизующиеся) связи $\text{Si}-\text{C}$ [469, 470].

Наночастицы кремнезема увеличивают температуру плавления полимерной матрицы, влияют на фазовый состав смесей, повышают селективность и проницаемость аморфных мембран или приводят к появлению новых электрооптических свойств полимерных пленок [442, 462]. Наноструктурированные пленки могут быть получены при добавлении предварительно гидролизованного прекурсора кремнезема в эмульсию полимера [463]. Проведение процесса в щелочной среде способствует формированию оболочки кремнезема на полимерных частицах.

Полиакрилат-кремнеземные нанокомпозиты, приготовленные золь-гель методом в процессе эмульсионной полимеризации, обладают высокой прозрачностью и термостабильностью, износоустойчивостью [464–466]. Физико-механические свойства полиакрилат-кремнеземных нанокомпозитов сильно зависят от условий эмульсионной полимеризации и от концентраций ТЭОС, γ -метакрилоксипропилтриметилэтоксисилана, диэтаноламина и персульфата аммония. Золь-гель методом получены гибридные нанокомпозиты

кремнезема, содержащие частицы диоксида кремния размером ~15 нм в полиметакрилатной матрице. Средний размер синтезируемых полиакрилат-кремнеземных частиц (177 нм) больше, чем размер частиц чистого латекса (105,3 нм). Температура стеклования композитного полимера (–24 °С) выше, чем у исходного полиакрилата (–36 °С). Модифицированные пленки показывают повышенное поглощение света в ультрафиолетовой области. Получаемые при отверждении облучением УФ-лучами и/или термическом воздействии гибридные нанокомпозиты имеют улучшенные механические и термические характеристики. Методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов подтверждено, что коллоидные частицы равномерно диспергированы в полимерной матрице.

Сочетание эмульсионной полимеризации и золь-гель технологии дает возможность формировать неорганическую оболочку на частицах полимера. Эта задача решается при обеспечении функциональных групп на поверхности ядер, например, алкоксильных или катионных [475]. Была получена эмульсия гибридных частиц кремнезема и анионного и катионного акриловых полимеров при добавлении прекурсора (ТЭОС) в слабокислой среде [476].

При использовании органогелей как темплатов могут быть получены различные структуры. Важным фактором формирования структуры материала является характер взаимодействия полимер–кремнезем: полимер может быть удален с поверхности частиц кремнезема при промывании, если взаимодействие осуществляется за счет молекулярных сил или водородных связей. В случае образования ковалентных связей адсорбция необратима.

Введение неорганических наночастиц в структуру органического полимера дает возможность сообщать органо-неорганическим нанокомпозитам специфические или новые свойства [461]. Специфическими свойствами обладают композитные материалы, содержащие анизотропные наночастицы (например, глину). Так, в водных смесях блоксополимера *Плюроник* и глины отмечен переход жидкокристаллической гексагональной структуры в ламинарную [466].

В двухступенчатом процессе постепенное добавление сомономеров, имеющих различную полярность, позволяет сформировать стабилизирующие оболочки на неорганических частицах. Адсорбция мономера 4-винилпиридина на отрицательно заряженных частицах коллоидного кремнезема в ходе эмульсионной полимеризации приводит к образованию хорошо структурированного латекса [467]. Для

увеличения устойчивости коллоидных дисперсий инкапсулирование можно проводить в две стадии, используя эффект обращения типа эмульсии. Например, таким методом получают водную дисперсию эпоксидной новолачной смолы с инкапсулированными частицами кремнезема [468].

Введение волокон или частиц в полимерную матрицу приводит к упрочнению полимеров. Прочность и эластичность покрытий можно регулировать изменением состава композиции. Эластичность гибридных материалов обеспечивается присутствием в композиции органического модификатора, его концентрацией и длиной углеводородной цепи. Увеличение эластичности сетки кремнезема, образующейся при гидролизе и конденсации ТЭОС, увеличивают путем применения в золь-гель процессе ТМОС.

8.2.1. Золь-гель синтез наночастиц типа «ядро–оболочка»

В последние годы уделяется большое внимание синтезу гибридных частиц «ядро–оболочка». Оболочка кремнезема не только влияет на стабильность коллоидной системы, но также контролирует расстояние между ядрами частиц при образовании различных структур. Формирование оболочки кремнезема осуществляется через золь-гель процесс алкоксидов кремния в среде этанола и аммиака.

Композитные полимер-неорганические частицы типа «ядро–оболочка» находят разнообразное применение [471]. Их получают методом Штобера реакцией гидролиза–конденсации в ТЭОС в среде водного раствора этанола и аммония. Сочетание эмульсионной полимеризации и золь-гель технологии дает возможность формировать неорганическую оболочку на частицах полимера или органическую оболочку на кремнеземе. Эта задача решается при обеспечении функциональных групп (алкоксильных или катионных) на поверхности ядер кремнезема [470, 475, 476]. Например, модифицирование метакрилоксипропилтриметоксисиланом обеспечивает введение винильных групп на поверхность частиц кремнезема. Далее проводят полимеризацию стирола и анионного мономера (*n*-стиролсульфоната) в присутствии инициатора реакции. Получены композитные частицы полистирол (ядро) – кремнезем (оболочка) субмикронного и микронного размера (от 339 до 1210 нм) с толщиной оболочки от 125 до 410 нм (рис. 8.14). Синтезированные таким способом частицы имеют многоядерную структуру. Получены также моноядерные частицы кремнезема, модифицированные слоями полистирола, но при этом в системе образуются также частицы свободного поли-

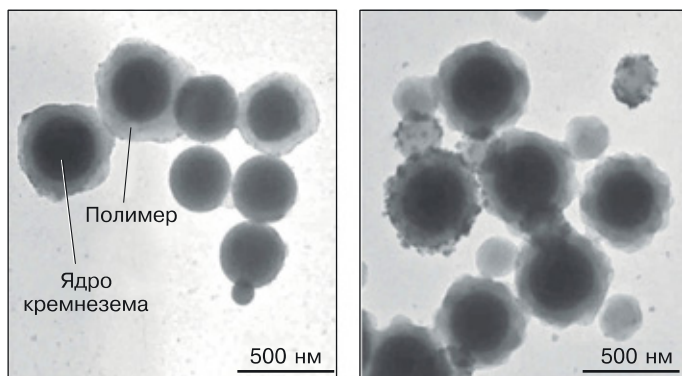


Рис. 8.14. Электронные микрофотографии композитных частиц кремнезем–полистирол типа «ядро–оболочка» [447]

стирола. Последние не образуются в том случае, если частицы кремнезема имеют небольшой размер (~ 30 нм). Кроме того, для получения моноядерных частиц необходимо введением стабилизатора в дисперсную систему предотвратить агрегацию частиц в процессе синтеза. Наиболее эффективна стерическая стабилизация, обусловленная адсорбцией неионных полимеров на частицах кремнезема [445, 449].

В зависимости от условий проведения реакций и прежде всего размера частиц зародышевого золя (кремнезема) можно получить композитные частицы, оболочка которых имеет «малинообразную» структуру (единичные частицы полимера в поверхностном слое) или состоит из однородного толстого полимерного слоя толщиной 15 нм, например поливинилацетата, ПВАц (рис. 8.15). В этом случае образование композитных частиц обеспечивается водородными связями между поливинилацетатом и частицами кремнезема. Пленки на основе модифицированного таким образом полимера обладают более высокой водостойкостью по сравнению с пленками из чистого поливинилацетата.

Проводились работы по получению эмульсии гибридных частиц кремнезема и анионного, и катионного акриловых полимеров гидролизом прекурсора (ТЭОС) [474, 477, 478]. В этом процессе эмульсию разбавляют водой до концентрации 5 мас. %, вносят кислоту (до $\text{pH} \approx 3$), добавляют порциями ТЭОС при перемешивании на магнитной мешалке. Гибридная эмульсия на основе анионного полимера представляет собой смесь частиц анионного акрилового полимера

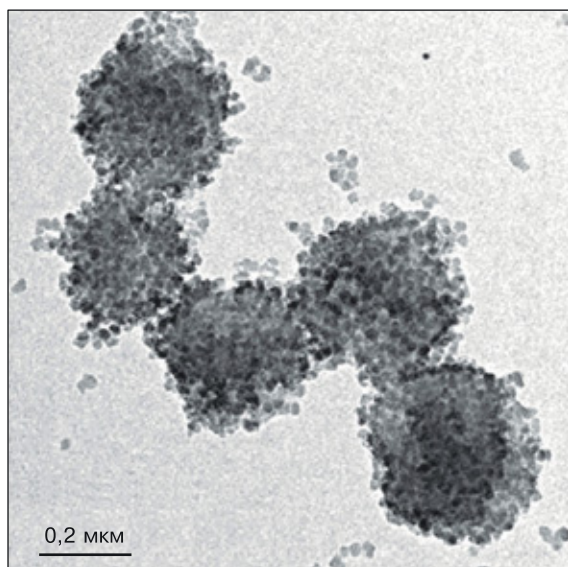


Рис. 8.15. Электронная микрофотография композитных сфер ПВАц/ SiO_2 малиноподобной структуры, полученных методом радикальной полимеризации винилацетата в присутствии кислых золей кремнезема с размером частиц 20 нм [474]

и кремнезема. Реакция совместной конденсации силикатных ионов и полимеров в кислой среде контролируется поверхностным зарядом сосуществующих частиц, что позволяет получать гибридные эмульсии на основе катионного полимера, содержащие частицы полимера с оболочкой из кремнезема. Гибридные пленки получают путем разлива дисперсной системы на поверхности пластинки из стекла при 30 °С и последующим нагреванием при 80 °С в течение 1 ч для удаления воды. Пленки имеют ячеистую наноразмерную структуру, в которой кремнезем локализован между плотно упакованными частицами полимера. Важным фактором, определяющим свойства пленок, является скорость диффузии молекул полимера, которая зависит от характера адсорбции полимера на силикатной поверхности. Диффузия полимера в пленках, содержащих коллоидный кремнезем, зависит от размера частиц наполнителя.

Модифицирование поверхности наночастиц кремнезема асфальтенами и смолами позволяет использовать их для регулирования стабильности эмульсий сырой нефти [479], так как это обеспечивает

адсорбцию компонентов сырой нефти на гидрофобных и гидрофильных участках поверхности. Изменением степени гидрофобности частиц и объема дисперсной фазы можно вызвать обращение фаз эмульсии, что важно для разработки и утилизации нефтяных эмульсий при разливах нефти.

Наноструктурированные пленки получают при добавлении предварительно гидролизованного прекурсора кремнезема в эмульсию полимера [463]. Проведение процесса в щелочной среде способствует формированию оболочки кремнезема на полимерных частицах.

Описан класс наночастиц типа «ядро–оболочка» размером 20–30 нм, обладающих высокой флуоресценцией и фотоустойчивостью, которые синтезированы модифицированным методом Штобера [480]. Полученные моодисперсные наночастицы в 20 раз ярче и более фотоустойчивы, чем их структурные флуорофоры, и пригодны для введения специфических меток в биологические макромолекулы. Фотофизические характеристики инкапсулированных флуорофоров отличаются от их свойств в растворах.

8.2.2. Синтез частиц «ядро–оболочка» методом гетерокоагуляции

Частицы «ядро–оболочка» представляют большой интерес при создании материалов с заданной структурой, составом и функциональными группами. Традиционно частицы «ядро–оболочка» на основе полимеров получают межфазной полимеризацией полимера, образующего оболочку на поверхности полимерного или неорганического ядра. Однако этот сравнительно прямой метод становится сомнительным, если материалы ядра и оболочки имеют высокое межфазное натяжение. Поэтому появились альтернативные методы для инкапсулирования ядра в полимерную оболочку, основанные на процессе контролируемой гетерокоагуляции. Образование композитных частиц из смешанных коллоидных систем органической и неорганической природы зависит от агрегативной устойчивости исходных систем и, в первую очередь, от заряда поверхности и размера частиц. Гетерокоагуляция представляет собой метод получения композитных (гибридных) частиц, во многих случаях альтернативный химическому [499].

Дисперсная система, содержащая частицы, сопоставимые по размеру и концентрации, может сохранять агрегативную устойчивость или в ней будут наблюдаться процессы селективной коагуляции или гетерокоагуляции [492–494].

Если частицы заряжены противоположно, то движущей силой гетерокоагуляции являются электростатические взаимодействия (наряду с молекулярными силами). Обычно более мелкие частицы адсорбируются (гетерокоагулируют) на поверхности более крупных частиц (ядрах). В итоге на поверхности крупных частиц формируется монослойная оболочка маленьких частиц. Метод гетерокоагуляции обеспечивает возможность формирования композитных частиц с четкой морфологией путем поглощения (при неполном покрытии поверхности и растекании маленьких частиц) или при полном инкапсулировании частиц ядра. Например, композитные частицы получают гетерокоагуляцией маленьких полимерных частиц латексов с низкой температурой плавления на поверхности больших противоположно заряженных полимерных частицах с высокой температурой плавления.

В работах Винсента приведены экспериментальные данные о взаимодействии маленьких частиц полистирольного латекса и более крупных, заряженных противоположно, в условиях, когда частицы предварительно модифицированы слоями нейтрального водорастворимого полимера (сополимера поливинилового спирта и винилацетата, ПВА) или алкилэтиленоксида ($C_{14}E_6$ или $C_{14}E_{20}$). Полученные результаты интерпретированы в терминах изотерм адсорбции, некоторые результаты количественно рассмотрены с позиций теории ДЛФО [495, 496].

Наиболее важным фактором формирования структуры наноагрегатов в бинарных системах является отношение размера частиц и их концентраций. Это заключение сделано в работах Фурусавы при изучении закономерностей формирования композитных частиц амфотерного латекса (размер частиц 250 нм) и монодисперсных сферических частиц кремнезема (размер частиц 240–1590 нм) [497, 498]. Для получения монодисперсных частиц кремнезема использован метод Штобера, включающий гидролиз $(C_2H_5O)_4Si$ в растворах NH_4OH . Гетерокоагуляция частиц, альтернативная полимеризации, дает возможность сформировать достаточно толстые оболочки на частицах кремнезема, особенно в условиях нагревания [499]. На первой стадии синтезируют большие частицы ядра и маленькие частицы оболочки с высокой и низкой температурой плавления соответственно. Частицы, как правило, заряжены противоположно и при смешивании двух дисперсных систем коагулируют в результате электростатического притяжения, что приводит к образованию монослоя маленьких частиц на поверхности ядра. Плотность упаковки

маленьких частиц на ядрах определяется балансом сил притяжения между ядром и частицами оболочки и латеральными силами отталкивания между маленькими частицами. В конце процесса гетерокоагуляты нагревают выше температуры плавления оболочки, но ниже температуры плавления ядра. При этих условиях оболочка расплавляется и растекается по поверхности ядра, образуя в итоге однородную структуру.

Введение ПАВ способствует гетерокоагуляции. Например, адсорбция неионогенного ПАВ (*Твин-80*) на частицах хлоропренового латекса приводит к закреплению во внешнем слое частиц натурального латекса [500]. Гибридные композитные частицы натурального и хлоропренового латексов существенно улучшают маслостойкость пленок.

В работе Оттевила и др. [501] разработан способ получения коллоидных частиц «ядро–оболочка» методом гетерокоагуляции. В качестве ядра использованы отрицательно заряженные частицы полистирола, а оболочка сформирована из частиц катионного полиметилметакрилата. При нагревании гетерокоагулированных частиц до температуры 45 °С полибутилметакрилат равномерно распределяется по поверхности полимерного ядра.

По методу, описанному в работе Хёмолы и др., был получен модифицированный латекс [502]. Согласно описанной методике, в стеклянном сосуде на поверхность суспензии кремнезема сначала пипеткой осторожно наносят раствор KCl различной концентрации, затем латекс. Смесь перемешивают в течение 30 мин путем переворачивания сосуда, далее выдерживают для седиментации гетерокоагулированных частиц. Таким методом были приготовлены суспензии однородных композитных частиц, в которых латексные частицы осаждались на поверхности частиц кремнезема, причем каждая композитная частица участвовала в броуновском движении как изолированная единица. Полученные новые композитные частицы характеризуются агрегативной устойчивостью к введению электролита в кислой и щелочной средах, их поверхностный заряд определяется величиной pH среды.

Наиболее важными условиями для получения композитных частиц, содержащих в качестве ядра большую полимерную частицу, окруженную маленькими неорганическими частицами, являются pH дисперсионной среды, концентрация частиц и отношение радиусов частиц, условия смешения [503]. Ступенчатый процесс гетерокоагуляции использован для получения «мягких» композитных частиц

[504, 505]. Например, методом эмульсионной полимеризации готовят латексы катионных и анионных полимеров, далее их смешивают при комнатной температуре. Для защиты от коагуляции добавляют неионогенный эмульгатор. Дальнейший процесс мягкой гетерокоагуляции проводят в щелочной среде, в результате более мелкие частицы одного вида (например, катионной природы) осаждаются на поверхности более крупных частиц анионного вида. На этой стадии не происходит непосредственного фазового контакта разнородных частиц из-за наличия адсорбционных слоев неионогенного эмульгатора. Процесс называют «мягким», так как при подкислении до $\text{pH} \approx 3$ возможно редиспергирование композитных частиц. Сглаживание неровностей поверхности таких аномальных композитных частиц достигается тепловой обработкой. Гетероагрегаты нагревают до температуры выше температуры плавления маленьких частиц. В результате тепловой обработки образуются твердые гетерокоагулированные частицы, которые не редиспергируются при изменении pH. Индивидуальные гетерокоагулированные частицы выделяют из системы центрифугированием.

Для получения латексных частиц, содержащих единственное ядро, необходимо обеспечить агрегативную устойчивость частиц кремнезема и композитных частиц. Одним из главных способов защиты от агрегации является стерическая стабилизация вследствие адсорбции неионных полимеров на частицах.

Гетерокоагуляция может наблюдаться в бинарных смесях коллоидных частиц, которые сильно различаются по размерам [506, 507]. Блера и Матиевич получили изотермы адсорбции маленьких частиц золя *Ludox* (радиус ~ 13 нм) на поверхности более крупных частиц поливинилхлорида (радиус ~ 260 нм) [506]. Исследования проведены в бинарных смесях, в которых концентрация частиц кремнезема значительно выше концентрации частиц латекса. Несмотря на отрицательный заряд разнородных частиц в диапазоне pH от 3 до 11, частицы кремнезема адсорбируются на латексных сферах. Толщина адсорбционного слоя кремнезема на поверхности латексных частиц соответствует диаметру исходных частиц золя *Ludox* HS (13,5 нм), а радиус частиц латекса, покрытых кремнеземом, составляет ~ 270 нм. Поверхностный слой смешанных агрегатов сильно гидратирован, что уменьшает дестабилизирующее влияние электролитов.

Возможность получения композитных частиц на основе латекса и кремнезема показана в работах [507–511]. Образование композитных частиц полимер–кремнезем на основе латекса и кремнезема в усло-

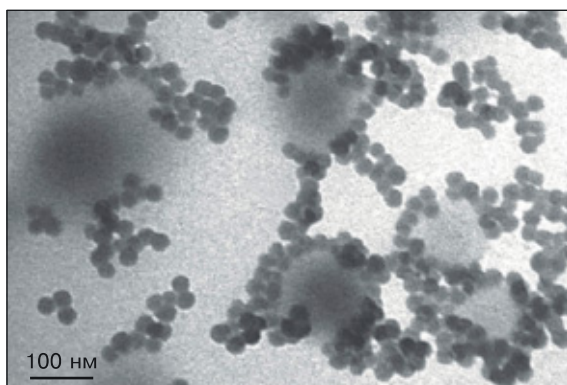


Рис. 8.16. ПЭМ-микрофотография смеси латекса *СКД-1С* и *Ludox TM-40* в присутствии NaCl [509]

виях, когда частицы исходных золей имеют не только разную природу, но и отрицательный заряд поверхностей, подтверждается данными электронно-микроскопических исследований [509] (рис. 8.16). В присутствии в системе электролита гибридные частицы, формирующиеся в ходе гетерокоагуляции, способны укрупняться (агрегировать), что приводит к появлению в системе достаточно крупных агрегированных частиц (до 100 нм и выше) и проявлению сил молекулярного притяжения между ними через прослойки среды (на дальних расстояниях), формированию пространственной структуры (геля). Этот процесс находит качественное объяснение с позиции агрегативной устойчивости в теории ДЛФО [509–511].

На основе гетерокоагуляции разработан метод получения необычных полимерных частиц, имеющих неровную межфазную поверхность. Метод основан на последовательном отложении маленьких катионных частиц на больших анионных частицах (ступенчатая гетерокоагуляция) [512, 513]. Сглаживание неровностей поверхности таких аномальных композитных частиц достигается тепловой обработкой при температуре, превышающей температуру стеклования более крупных частиц.

Гетерокоагуляция полимерных латексных частиц на поверхности сферических ядер неорганической природы находит разнообразное применение. Так, контролируемая гетерокоагуляция анионных сферических латексных частиц полистирола на положительно заряженных пластинках гиббсита приводит к образованию анизотропных гибридных частиц [514].

Глава 9

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОРОШКИ

Золь-гель технология обеспечивает условия формирования частиц с большой удельной поверхностью, высокой концентрацией активных центров на границе раздела твердая поверхность/газ и новыми функциональными группами, что позволяет направленно регулировать различные свойства наноматериалов. Пористые силикатные материалы представляют особый интерес для катализа, разделительных технологий, химии «хозяин-гость», оптики благодаря их низкой плотности (около $1,51 \text{ г/см}^3$), высокой химической и термической стабильности, низкой диэлектрической проницаемости [639–641, 646]. Мезопористые силикатные материалы используются как катализаторы и адсорбенты. Высокая удельная поверхность и монодисперсный размер пор — необходимые условия получения этих материалов с высокой адсорбционной емкостью и селективностью. Мезопористые материалы пока что не нашли широкого промышленного применения, однако их синтезу уделяется большое внимание в литературе, а различные способы использования изучаются в разных лабораториях.

Непористые порошки кремнезема получают главным образом пирогенным методом, основанным на сжигании неорганических прекурсоров, таких как хлориды кремния, титана, олова, в атмосфере кислорода при высокой температуре (более 1000°C) и давлении (выше 10 атм). Низкая величина межфазной поверхности (менее $400 \text{ м}^2/\text{г}$) порошков обусловлена спеканием частиц при высокотемпературном пиролизе.

Золь-гель технология — важный метод получения сферических мезопористых частиц кремнезема. Основные направления синтеза включают:

- использование в качестве прекурсоров предварительно полученных золь (или суспензий), содержащих плотные частицы кремнезема;
- синтез из растворов алкоксидов или силикатов (*in situ*);

- совместное использование зольей, растворов алкоксидов или силикатов;
- применение в разных технологиях темплатных добавок (ПАВ, полимеров), а также дестабилизирующих веществ (например, электролитов).

На начальной стадии процесса необходимо создать оптимальные условия для образования наночастиц кремнезема в исходных растворах прекурсоров, из которых формируются агрегаты частиц и гели. Используя предварительно полученные частицы кремнезема (зольей, порошков) можно регулировать пористость мокрых гелей. Метод синтеза определяет дисперсный состав компонентов смеси и играет важную роль при определении поверхностных и структурных характеристик порошков, катализаторов и адсорбентов.

9.1. Золь-гель метод получения силикагелей

Наиболее известный золь-гель метод получения порошков (силикагелей) основан на нейтрализации силиката натрия кислотами и включает следующие стадии:

- 1) получение золя;
- 2) формирование пространственной структуры и, в конечном счете, геля в ходе реакций гидролиза–конденсации в растворах силикатов или алкоксидов при контролируемых условиях (рН, температура, скорость перемешивания, скорости конденсации и гидролиза);
- 3) промывание гидрогеля, его высушивание и размалывание на маленькие фрагменты миллиметрового размера;
- 4) при необходимости дополнительное дробление фрагментов геля;
- 5) термическая обработка.

В зависимости от соотношения реагентов, природы промывочной жидкости, условий созревания геля и температуры получают силикагели различной пористой структуры. Синтезу силикагелей посвящено большое количество исследований [4, 517–528]. Огромный экспериментальный материал содержит множество приемов и методик, позволяющих получать силикагели с заданными параметрами структуры путем воздействия на коллоидную систему на всех стадиях перехода золя в гель и ксерогель.

Согласно общепринятым представлениям, скелет силикагеля образован сферическими частицами, соприкасающимися в местах их

контактов [149–155, 529]. Поры сформированы пустотами между этими частицами. Электронно-микроскопические исследования, проведенные на разных стадиях формирования структуры ксерогелей, показали, что скелеты гидрогеля и ксерогеля состоят из частичек шаровидной формы одинакового сравнительно малого размера, не теряющих своей индивидуальности при переходе золя в гидро- и ксерогель. Первичные шарообразные частицы размером 1–10 нм образуются на ранних стадиях поликонденсации кремниевой кислоты до начала формирования гидрогеля. Размер глобул определяет величину удельной поверхности силикагеля, а объем и радиус пор — плотность упаковки глобул. Влиять на размеры глобул и характер их упаковки можно как в процессе получения геля, так и путем его гидротермальной обработки при старении.

Процесс старения гелей связан с постепенной агрегацией первичных частиц, приводящей к образованию геля и уплотнению его структуры. На первом этапе старения первичные частицы сохраняют свой размер. На втором этапе происходит постепенное уменьшение дисперсности геля за счет слияния первичных частиц в агрегаты большего размера и, как следствие, уменьшение удельной поверхности ксерогеля, сопровождающееся возрастанием объема и радиуса пор. Таким образом, выделяют две стадии старения гелей — физическую и химическую; они отличаются прочностью связей первичных частиц в формирующихся агрегатах.

Для управления пористой структурой гелей их обрабатывают различными реагентами (например, кислотами, формамидом). Механизм влияния кислоты сложный, так как конечные свойства силикагелей определяются процессами на стадии созревания геля до его промывки и зависят от природы кислоты, величины рН и других факторов [530–536].

После разработки промышленных способов синтеза концентрированных агрегативно устойчивых золей кремнезема появилась возможность на их основе получать силикагели, адсорбенты, катализаторы и т. д. Синтез гелей из предварительно полученных золей осуществляют путем изменения рН системы, концентрирования золей при выпаривании и вымораживании, введения электролитов и другими способами.

На пористую структуру ксерогеля сильнее всего влияет рН, при котором формируется мокрый гель. Величина рН осаждения определяет размер частиц, образующих скелет геля, а также пористость мокрого и высушенного геля. По данным электронной микроскопии,

мокрый гель состоит из агрегированных первичных частиц, диаметр которых зависит от pH осаждения золя. Если осаждения проходит при $\text{pH} \approx 1-2$, диаметр частиц составляет примерно 2–3 нм, при $\text{pH} > 3$ он увеличивается до 5–8 нм. Ксерогели, полученные при осаждении гидрогеля в щелочной среде, содержат частицы диаметром от 21 до 26 нм. Традиционно силикагели готовят добавлением силиката натрия к раствору сильной кислоты (азотной). Образовавшийся гель, состоящий из частиц золя, высушивают для получения ксерогеля. В этом процессе важную роль играет скорость смешения раствора силиката натрия с кислотой. Конечная величина pH золя зависит от концентрации кислоты. При быстром смешивании компонентов в системе могут появляться зоны, содержащие капли кислоты, т. е. появляются области с высоким и низким значением pH. Размер пор мокрых и высушенных гелей зависит от pH. С ростом pH удельная поверхность $s_{\text{уд}}$ силикагелей уменьшается [532]. Сушка кислых гелей (pH 1–2) приводит к снижению радиуса пор (3,1 нм) и удельного объема пор (от 0,4 мл/г до 0,13 мл/г). При pH около 4 образуются высокопористые частицы размером ~26 нм, состоящие из агрегатов первичных частиц. Сушка кислых гелей, полученных при pH 4 и pH 5, сопровождается их растрескиванием, радиус пор уменьшается до 2,8 и 6,8 нм, а объем пор снижается до 0,8 и 0,9 мл/г соответственно.

Структура силикагеля зависит от состава исходного силиката натрия. Например, образец силикагеля, полученный из силиката натрия с силикатным модулем 1, имеет высокую кажущуюся плотность (1,49 г/см³) и очень плотную упаковку глобул ($n = 9,5$). Образцы силикагелей, приготовленные из силиката натрия с модулем 2,8, характеризуются значительно менее плотной упаковкой глобул ($n = 7$). Для этих систем характерно резкое уменьшение $s_{\text{уд}}$ при переходе от кислых зольей к щелочным средам. Подобная зависимость известна в литературе для силикагелей, полученных при нейтрализации растворов силиката натрия кислотами. Наибольшая скорость уменьшения $s_{\text{уд}}$ приходится на область pH 4,0–6,0, которая соответствует максимальной скорости гелеобразования. В сильнокислой (pH $\approx 2,0$) и в щелочной (pH 7,0–8,0) средах, для которых характерна высокая агрегативная устойчивость золя, удельная поверхность мало зависит от pH. Введение хлорида натрия приводит к уменьшению агрегативной устойчивости зольей и, соответственно, к уменьшению удельной поверхности ксерогелей в широком диапазоне pH. Величина pH определяет практически все свойства кремнезема: реакционную способ-

ность, агрегативную устойчивость золей и кинетику коагуляционных процессов. Кинетика коагуляционных процессов на всех стадиях перехода золя в гель и ксерогель существенно влияет на формирование пористой структуры силикагелей. При увеличении pH выше 5,0 агрегативная устойчивость коллоидного кремнезема увеличивается благодаря формированию ионизированного гелеобразного слоя, что приводит к росту сил отталкивания между частицами и образованию малопрочных (слабых) гелей, подверженных действию капиллярных сил при высушивании.

Важным процессом, определяющим формирование структуры ксерогелей, является изотермическая переконденсация частиц. При исследовании влияния pH на свойства ксерогелей, приготовленных из золей с плотными частицами размером 16 нм, Шабанова и Труханова [532] показали, что величина удельной поверхности ксерогелей при изменении pH золей уменьшается незначительно. Так, $s_{уд}$ ксерогелей, приготовленных при pH порядка 2,0 уменьшается на 6%, а в щелочной среде (pH 9,0) — на 24% по сравнению с исходными золями. Примечательно, что величина $s_{уд}$ ксерогелей при переходе от кислых значений pH системы к щелочным уменьшается монотонно. Эти результаты хорошо согласуются с представлениями о том, что первоначальные точечные контакты между частицами, возникающие при коагуляции щелочного золя, «заращаются» путем отложения кремнезема изотермической переконденсацией через водную фазу.

С ростом pH и при уменьшении размера частиц растворимость кремнезема повышается, что способствует массопереносу при изотермической переконденсации и обуславливает большую потерю удельной поверхности ксерогелей. В работах Щукина и др. механизмом формирования фазовых контактов, приводящим к срастанию частиц, считается возникновение в зазоре между частицами критического (контактного) зародыша новой фазы.

Использование современных методов физико-химического анализа позволило установить, что в процессе старения в гелях происходит структурная перестройка агрегированных частиц. Изотермическая (оствальдовская) переконденсация приводит к растворению мелких и росту более крупных частиц. Этот процесс сопровождается миграцией мономера из периферийной области фрактальных агрегатов к их центру, соответственно, уплотнением внутренней части агрегатов, увеличением градиента плотности частиц и уменьшением показателя фрактальной размерности D от 2,25 до 2,0.

Перестройка агрегированных частиц в гелевой структуре — это необходимое условие формирования пористости силикагеля: составленные гели содержат уплотненные агрегаты, образованные из первичных частиц размером от 1 до 10 нм и более крупных.

При анализе зависимостей пористости ксерогелей от pH исходных золей прослеживается определенная аналогия с закономерностями гелеобразования. Например, в области pH 5,0–7,0 величина суммарного объема пор силикагеля достигает максимального значения, при этом она больше в случае нетермообработанных золей. Как известно, золи, не содержащие электролиты, в этом диапазоне pH обладают минимальной агрегативной устойчивостью. Введение электролитов способствует росту пористости силикагелей, причем их влияние более заметно в щелочной среде, так как щелочные золи в присутствии электролитов менее устойчивы, чем кислые.

Кинетика коагуляции при переходе золя в гель влияет на процесс изотермической переконденсации при сушке гелей. В ходе коагуляции в системе образуются агрегаты частиц, появляются центры с отрицательной кривизной поверхности твердой фазы, которые способствуют возникновению градиента концентрации и направленному переносу растворимых форм кремниевых кислот (в соответствии с законом Фика). Чем больше площадь вогнутой поверхности и ее кривизна, с одной стороны, и растворимость кремнезема — с другой, тем выше будут скорость массопереноса и потеря поверхности при переходе гидрогеля в ксерогель.

Лимитирующая стадия изотермической переконденсации определяется кинетикой деполимеризации (растворения) кремнезема, скорость которой зависит не только от размеров частиц, но и от степени полимеризации кремниевых кислот, природы катиона щелочного гидроксида, соотношения $[\text{SiO}_2] : [\text{Me}_2\text{O}]$. В гидрогелях, образованных из нетермообработанных золей, изотермической переконденсации и «заращиванию» коагуляционных контактов способствуют низкая плотность (низкая степень полимеризации) частиц золя, а также наличие в системе к моменту гелеобразования значительного количества «активных» форм кремниевых кислот.

В золях с плотными частицами концентрация растворимых форм кремниевых кислот в водной среде близка к растворимости аморфного кремнезема, а плотность частиц — к его плотности. В таких системах изотермическая переконденсация и «заращивание» коагуляционных контактов не успевают глубоко реализоваться в процессе сушки гелей. Это сказывается на незначительном уменьшении величины удельной поверхности ксерогелей при увеличении pH.

Формирование пористой структуры силикагелей, получаемых при переходе золь→гель→ксерогель в коллоидном кремнеземе, определяется в значительной степени агрегативной устойчивостью и кинетикой коагуляционных процессов на стадии гелеобразования. Наиболее отчетливо вклад коагуляционных процессов в формирование пористой структуры силикагелей проявляется в закономерностях изменения величины суммарного объема пор от pH и концентрации электролита. Коагуляция частиц золя ускоряет процесс изотермической переконденсации, способствуя направленному массопереносу и отложению растворимого кремнезема на вогнутых поверхностях частиц в местах коагуляционных контактов.

Важную роль при формировании пористости играет высокотемпературная обработка высушенных гелей, которая необходима для усиления связей между частицами и, следовательно, прочности сфер кремнезема. Плотность упаковки пор в мезопористой области достигается применением коллоидного кремнезема с разным радиусом частиц.

Процесс сушки оказывает влияние на размер частиц, диспергируемость, термическую стойкость и удельную поверхность образцов из жидкого стекла золь-гель методом. С применением сушки в надкритических условиях и использовании этанола и CO_2 из жидкого стекла получен пористый порошкообразный SiO_2 в виде наночастиц с оптимальной диспергируемостью, высокой удельной поверхностью, сферическими зернами и средним диаметром около 10 нм [537].

9.2. Синтез мезопористых материалов в присутствии темплатов

К настоящему времени получено множество мезопористых материалов, различающихся структурой и размером пор, однако число разработок в этом направлении продолжает расти, а области применения — расширяться [124, 125, 538–543, 642, 643]. Синтез проводят с использованием прекурсоров разной природы: алкоксидов, растворов силикатов, зольей или их смесей. При проведении процесса в разбавленных системах скорости образования новых ядер и коагуляции частиц уменьшаются, что способствует образованию монодисперсных частиц кремнезема сферической формы.

Широко применяются многочисленные варианты синтеза Штобера, включающие проведение процесса в несколько стадий, использование темплатных добавок ПАВ и водорастворимых полимеров, а также предварительно полученных плотных частиц зольей [553].

В качестве темплатов используют вещества органической природы, способные к самоорганизации в жидкой среде, прежде всего — коллоидные поверхностно-активные вещества (мицеллярные растворы и жидкокристаллические системы), водорастворимые полимеры, микроэмульсии. Темплаты выполняют роль структурирующих агентов, которые определяют морфологию конденсирующейся системы при синтезе, но, как правило, выводятся из нее на конечных стадиях процесса. Образующиеся пористые структуры похожи на жидкие кристаллические фазы, в которых вода замещается силикатной сеткой. Мезопористые материалы с упорядоченной структурой обычно синтезируют путем добавления прекурсора (источника кремнезема) к мицеллярному раствору ПАВ.

Сферические частицы кремнезема, характеризующиеся мезопористой структурой, синтезируют модифицированным методом Штобера [548]. На первой стадии гидролизом ТЭОС получают плотные частицы кремнезема диаметром 400 нм. Затем поверхность частиц обрабатывают катионным ПАВ и осуществляют следующий этап гидролиза и поликонденсации при добавлении ТЭОС, что приводит к формированию мезопористой оболочки кремнезема на плотных частицах (ядрах). Получены частицы размером 300–1000 нм с узкой кривой распределения. Если диаметр исходных частиц составлял 400 нм, то диаметр мезопористых частиц ~1000 нм. При необходимости на втором этапе в структуру частиц можно внедрять флуоресцентный краситель.

При проведении синтеза Штобера с использованием ионных ПАВ получены сферические частицы кремнезема субмикронного размера [548–552, 647]. Введение анионных ПАВ в процессе синтеза при сравнительно низких концентрациях (более $1 \cdot 10^{-3}$ М) приводит к росту размера частиц [648]. В этих же условиях в присутствии катионных ПАВ средний размер частиц заметно растет, но этом резко уменьшается монодисперсность золя. Неионные ПАВ не влияют на размер частиц, но изменяют характер распределения частиц по размерам.

Мезопористые частицы кремнезема размером в несколько микрометров получают в различных условиях. В кислой среде используют катионные ПАВ [544]. Важным параметром является длина углеводородного радикала: чем она больше, тем больше размер микропор. Катионные фторированные ПАВ были использованы как темплаты в процессе синтеза упорядоченного нанопористого кремнезема [538]. Синтезирована и изучена гомологическая серия ПАВ на основе хло-

рида перфторалкилпиридиния с числом атомов углерода в хвостовой части от 6 до 12. С применением растворов ПАВ в воде и этаноле получены кремнеземные материалы, исследования которых выявили зависимость их пористой структуры и морфологии пор от длины хвостовой части ПАВ (размер пор увеличивается при увеличении длины «хвоста») [554]. Наименьший диаметр пор в полученных образцах равен 2,19 нм.

Новый этап в технологии мезопористых материалов начался после опубликования данных по получению мезопористых материалов серии MCM (1992 г.) компанией Mobil Oil Corporation [557, 558]. Синтез этих мезопористых силикатов с использованием ПАВ открыл новые возможности получения материалов типа «хозяин–гость». Мезопористый кремнезем, в отличие от ранее полученных образцов, характеризуется упорядоченной и хорошо организованной структурой, узкой кривой распределения пор по размерам, что обеспечивается оптимальным соотношением реагентов при синтезе геля. При получении образцов серии MCM в качестве ПАВ обычно применяют цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ). Размер пор может уменьшаться или увеличиваться при изменении длины углеводородного радикала ПАВ или введении органических молекул, которые сольбилизируются внутри мицелл. При использовании октадецилтриметоксисилана (C_{18} –ТМС) образуются частицы кремнезема, состоящие из твердого ядра и неупорядоченной мезопористой оболочки. В случае применения цетилтриметиламмоний бромида (C_{16} –ТМАБ) мезопористая оболочка имеет упорядоченную структуру [541] (рис. 9.1).

Мезопористые сорбенты серии MCM-41, синтезированные осаждением твердого продукта из гомогенного раствора метасиликата натрия в присутствии цетилтриметиламмоний бромида и хлорида 1-метил-3-октилимидазолия, характеризуются нанометровым размером пор, узкой кривой распределения и удельной поверхностью порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [563]. Процесс проводится в автоклаве при температуре 308 К. После прокаливании порошок содержит частицы сферической формы диаметром $\sim 2 \text{ мкм}$ с хорошо упорядоченной гексагональной пористой структурой.

Один из силикатных материалов серии M41S — это мезопористый кремнезем, состоящий из агрегатов неправильной формы с широкой кривой распределения по размерам.

Присутствие катионных ПАВ в реакционной смеси определяет структурирование кремнезема на поверхности ядер (зародышей) в процессе последующих реакций гидролиза и поликонденсации молекул

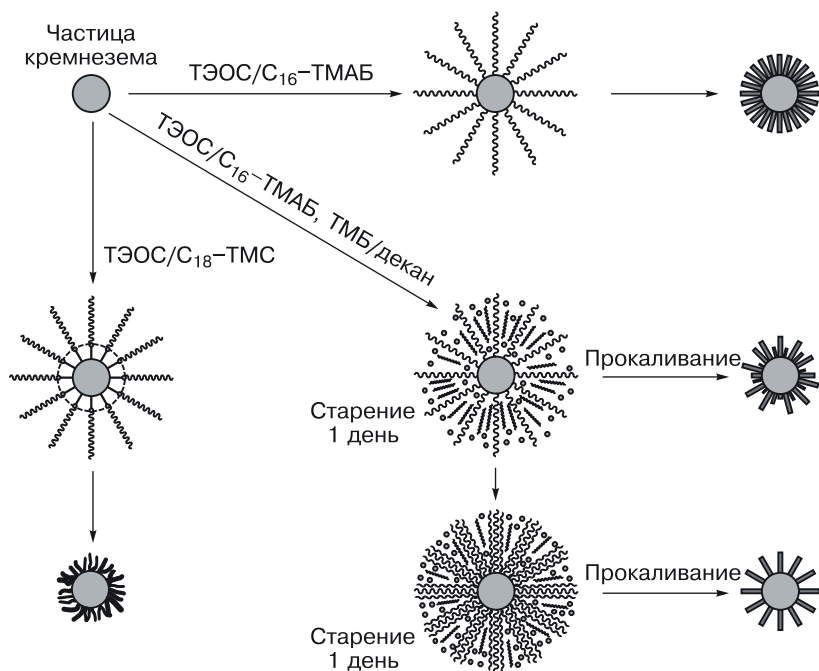


Рис. 9.1. Схема синтеза монодисперсных частиц кремнезема при введении темплатных добавок ПАВ для формирования мезопористой структуры оболочки наночастиц кремнезема [541]

ТЭОС. Процессом формирования пористой оболочки можно управлять, используя различные катионные ПАВ или их смеси [540, 547]. Важным параметром является длина углеводородного радикала молекул ПАВ: чем она больше, тем больше размер микропор [551].

В исследованиях Хо и др. [557] для получения мезосфер использовали золь *SNOWTEX*, который подвергали коагуляции электролитом. Для предотвращения агрегации частиц на стадиях высушивания (или концентрирования) в дестабилизированную систему добавляли полиакриламид. При термообработке (до 500 °С в токе азота) силанольные группы на поверхности первичных частиц взаимодействуют друг с другом, что приводит к упрочнению контактов между ними в агрегатах. Дальнейшая термообработка необходима для превращения полимерного гидрогеля в углерод, который затем выжигают. Схема процесса и электронные микрофотографии мезопористых сферических частиц приведены на рис. 9.2 и 9.3.

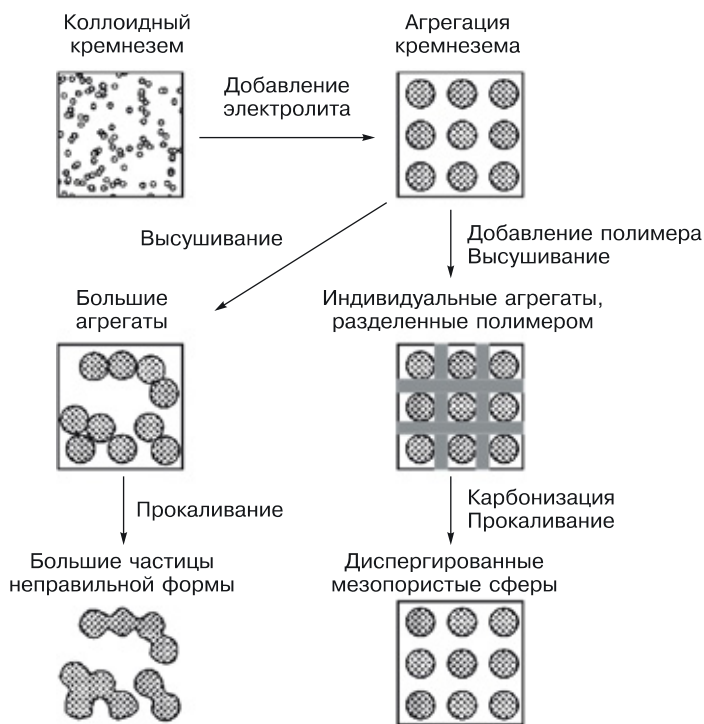


Рис. 9.2. Схема процесса образования мезопористых сфер кремнезема из золя в присутствии защитного барьера [557]

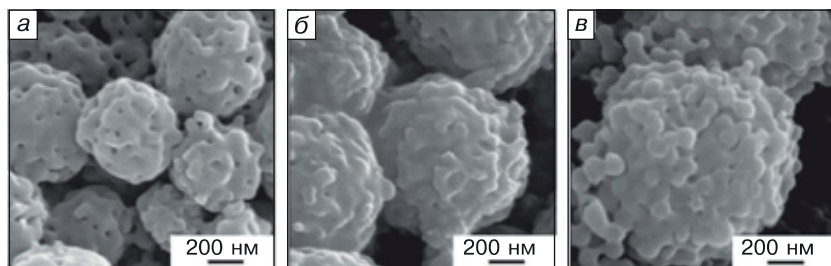


Рис. 9.3. Микрофотографии мезопористых сфер кремнезема, синтезированных из золей *SNOWTEX* различных марок при введении NH_4NO_3 ; а и б — 0,35 моль/л NH_4NO_3 и золь ST-50 (20–30 нм); в — 0,25 моль/л NH_4NO_3 и золь ST-ZL (70–100 нм). Получено с помощью растровой электронной микроскопии [557]

Критическим фактором агрегации частиц при формировании мезопористых частиц является концентрация электролита. Увеличение концентрации электролита способствует получению микросфер с узкой кривой распределения по размерам. Кроме того, агломераты, полученные при низкой концентрации электролита, характеризуются более высокой пористостью и более высоким средним размером пор. Показано, что критическая концентрация нитрата аммония для золей *SNOWTEX* марки ST-50 (20–30 нм) составляет 0,35 М, для ST-20L (40–50 нм) — 0,25 М, для ST-ZL (70–100 нм) — 0,25 М. Диаметр мезопористых сфер увеличивается с ростом размера частиц золя (прекурсора): от 0,5 до 0,8 мкм (ST-50), от 0,6 до 1,3 мкм (ST-20L) и от 0,8 до 1,6 мкм (ST-ZL). Для образования силоксановых связей между частицами и увеличения механической прочности индивидуальных мезопористых частиц необходимо проводить прокаливание. Характер пористой структуры зависит от природы коагулирующего электролита. При использовании хлорида натрия удельная поверхность и объем пор сорбента меньше, а распределение пор по размерам шире, чем в случае нитрата аммония. Кроме того, нитрат аммония разлагается полностью при низкой температуре (~210 °С) и может быть полностью удален из мезопористых сфер. Мезопористые частицы кремнезема могут быть синтезированы с использованием предварительно полученных частиц кремнезема (зародышей) диаметром 400 нм.

Монодисперсный сферический кремнезем, характеризующийся супергидрофобными свойствами поверхности, был получен последовательной адсорбцией на частицах кремнезема силиката натрия и полидиаллилдиметиламмоний хлорида с последующим модифицированием фторалкилсиланом [556].

Механизм влияния темплатов на структурирование кремнезема при гидролизе и поликонденсации зависит от природы органического вещества, pH, добавок солей, наличия сопутствующих ПАВ или органических веществ. Смеси анионных и катионных ПАВ могут образовывать цилиндрические структуры, визикулы и бимолекулярные слои в зависимости от состава раствора. Для получения мезопористых структур используют различные смеси ПАВ: анионных и катионных, анионных и анионных, катионных и катионных, катионных и неионогенных. Особенно часто применяют смеси анионных и катионных ПАВ, например цетилтриметиламмоний бромид и лаурата натрия [540].

Недавно был предложен новый метод синтеза наночастиц кремнезема с гексагонально упорядоченными мезопорами [542],

включающий гидролиз алкоксидов кремния в кислой среде с последующим образованием ансамбля отрицательно заряженных силикатов и положительно заряженных ПАВ, что приводит к росту степени упорядоченности мезоструктуры. Получение наночастиц диаметром 20–50 нм достигается подавлением их роста в присутствии неионного ПАВ.

Формирование упорядоченной структуры обеспечивается мицеллами ПАВ на основе четвертичных аммониевых солей, анионы которых способны к ионному обмену с анионами олигомеров силикатов.

Кремнеземы с крупными и мелкими нанопорами получены с использованием короткоцепочечного фторированного катионного ПАВ (хлорида 1-(3,3,4,4-пентафторбутил)пиридиния) [558] в разбавленных аммиачных растворах при комнатной температуре в широком интервале отношений ПАВ : Si. В образцах с наибольшим отношением ПАВ : Si формируются частицы с микропорами в форме червоточин со средним диаметром 1,6 нм, что соответствует агрегатам ПАВ небольшого размера. В образцах с наименьшим отношением ПАВ : Si образуются гели, при высыхании которых формируются однородные мезопоры диаметром 11,1 нм. Мезопористая структура образуется благодаря влиянию ПАВ как на индуцирование гелеобразования, так и на стабилизацию пористой структуры в процессе сушки.

Природа ПАВ и pH среды определяет характер различных видов взаимодействий компонентов системы. При синтезе в нейтральной и кислой средах в качестве темплатов используют неионные ПАВ и соли или добавляют ЦТМАБ в качестве сопутствующего ПАВ [540–547]. В щелочной среде силикатные частицы заряжены отрицательно и взаимодействуют с катионным ПАВ за счет электростатических сил. Неионные ПАВ в нейтральной среде дополнительно к силам Ван-дер-Ваальса образуют водородные связи с недиссоциированными силанольными группами. Таким образом, на структурные характеристики пористого кремнезема влияет структура и концентрация молекул ПАВ, pH, присутствие сопутствующих ПАВ и других добавок (солей или органических молекул).

В щелочной среде в качестве структурообразующего темплата, как правило, применяют катионные ПАВ, в частности цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ). В растворе ЦТМАБ, подобно другим алкиламмониевым ПАВ, при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуются сферические мицеллы. Для ЦТМАБ величина ККМ составляет 0,032 мас. % (при

25 °C), среднее число агрегации равно 80, а гидродинамический радиус — 6,4 нм [540]. В присутствии солей, таких как NaBr (более 0,06 М), в растворе образуются палочкообразные или нитеобразные (змееобразные) мицеллы. Влияние соли на размер и форму мицелл особенно важно при наличии в системе больших анионов, в частности, силикатов [548].

Коллоидные ПАВ, в зависимости от строения молекул, концентрации, наличия примесей и добавок могут находиться в водной среде в виде мицелл или жидких кристаллов (мезофазы). Различные варианты проведения золь-гель процесса зависят от свойств мицеллярных растворов [549–554]. По первому способу процесс проводят при достаточно низкой концентрации ПАВ (обычно меньше 10 мас. %), т. е. в объеме сферических мицелл. По второму — в объеме жидкой кристаллической фазы.

При конденсации и гидролизе ТЭОС во внутренних слоях многослойных визикул, образованных в растворе 1,12-диаминдодекана, получены пористые пластинчатые силикаты. Образующиеся при гидролизе–поликонденсации сферические частицы кремнезема откладываются на мицеллах ПАВ, образуя достаточно устойчивые минерализованные отложения слоистого кремнезема и наноструктурированного ПАВ, которые воспроизводят форму, размер и структуру предварительно полученных визикул. Эти упорядоченные гибриды могут быть превращены в неорганические материалы при удалении темплата экстракцией растворителя и прокаливанием.

Несмотря на многочисленные исследования, механизм формирования упорядоченного кремнезема в среде темплатных добавок остается дискуссионным вопросом [555–570]. Образование упорядоченных кремнеземных структур — межфазный коллоидный процесс, который включает взаимодействие прекурсора кремнезема с мицеллами ПАВ за счет сил Ван-дер-Ваальса, электростатических сил, ионообменных процессов и образования водородных связей. На формирование мезоструктуры ключевое влияние оказывают взаимодействия неорганического прекурсора и темплата. Синтез в присутствии ПАВ приводит к перестройке мицелл. На первой стадии реакции гидролиза ТЭОС олигомерные молекулы, образующиеся в растворе, взаимодействуют с молекулами ПАВ на поверхности сферических мицелл, вызывая их перестройку в гексагональную форму с мягкой частично конденсированной силикатной матрицей, в которой на втором этапе происходят дальнейшие процессы поликонденсации и дегидратации. Однако конечный результат сильно зависит от условий проведения

процесса на всех его этапах: образования прекурсора в жидкой фазе, осаждения твердой фазы, получения конечного твердого материала.

Не вызывает сомнений, что ключевым моментом взаимодействия кремнезема с катионными ПАВ являются силы электростатического притяжения. Основные предположения состоят в том, что осаждение упорядоченных структур происходит вследствие кооперативных взаимодействий мицелл ПАВ и силикатных составляющих. В водной щелочной среде силикатные компоненты заряжены отрицательно, что приводит к их электростатическому взаимодействию с положительно заряженными молекулами (мицеллами) ПАВ, при этом конечная мезоструктура зависит от плотности поверхностных зарядов.

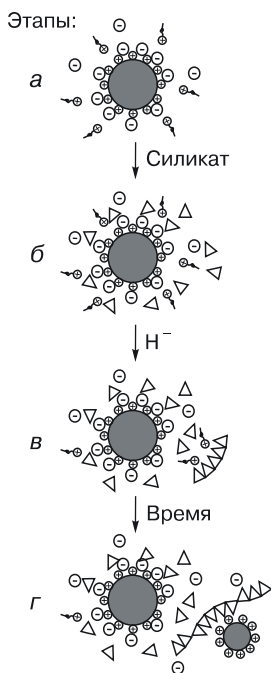
Существуют и другие точки зрения на роль ПАВ. По данным Si^{29} -ЯМР и флуоресцентного анализа, мицеллы не играют важной роли в образовании мезоструктур. Предполагается, что растущие молекулы кремниевых кислот кооперативно взаимодействуют с молекулами ПАВ, поэтому увеличение концентрации ПАВ способствует формированию упорядоченной структуры осадка [568, 569].

Присутствие мицелл изменяет направление процесса, в котором поликонденсация продолжается как в поверхностных слоях мицелл, так и в их внутренней сфере. На первом этапе мономер $[(\text{OR})_3\text{Si}(\text{OH})]$, основной продукт гидролиза ТЭОС, локализуется во внутренних сферах мицелл. На второй стадии продолжают медленные процессы поликонденсации и дегидратации продуктов химических реакций. Образующиеся при гидролизе в водном растворе мономерные продукты гидролиза и олигомеры адсорбируются на поверхности мицелл, происходит их частичная конденсация, в результате чего сферическая форма мицелл трансформируется в гексагональную. Эти процессы приводят к образованию жидкообразных частиц микрометрового размера сферической или палочкообразной формы. Дальнейший процесс включает стадии поликонденсации и дегидратации силикатной матрицы. По мере увеличения молекулярной массы полимерные кремниевые кислоты взаимодействуют с молекулами ПАВ, размер гибридных мицелл кремнезем–ПАВ увеличивается, они агрегируют, наноструктуры становятся все более жесткими, образуется осадок. Очень вероятно, что экранирование поверхностного заряда органо-силикатных мицелл ионогенных ПАВ приводит к тому, что коллоидная система становится агрегативно неустойчивой, происходит коагуляция смешанных мицелл за счет проявления сил молекулярного притяжения или образования водородных связей. Присутс-

твие соли ускоряет агрегацию частиц. В процессе поликонденсации водородные связи замещаются на более сильные силоксановые, что приводит к трансформации жидкообразных органо-силикатных мицелл в твердые частицы без изменения их морфологии.

Простая схема, представляющая механизм формирования мезопористого гексагонального кремнезема в растворах силикатов в присутствии мицеллярных растворов катионного ПАВ (ЦТМАБ) представлена на рис. 9.4 [561].

Морфология частиц зависит от температуры и формы мицелл в момент их агрегации. Например, мезопористая гексагональная структура в системе ТЭОС– H_2O –ЦТМАБ– NH_3 формируется при 303 К в течение 5 мин после смешения реагентов. В присутствии гексанола или бутанола возможно образование промежуточных фаз [562].



- ⊙ Свободные ионы ПАВ
- Противоионы
- △ Силикат-ионы

Предполагается, что кооперативный механизм характерен также и для процесса получения мезопористой структуры в присутствии неионных ПАВ в кислой среде (рН 2). Для увеличения скорости поликонденсации в мицеллярную систему добавляют катализатор NaF [570].

Наличие мицелл изменяет направление процессов гидролиза и поликонденсации, которые продолжают происходить как в поверхностных слоях мицелл, так и в их внутренней сфере. На ранних стадиях возникают гексагональные и слоистые структуры, которые затем переходят в кубическую мезофазу, остающуюся единственной после гидротермальной обработки. Механизм формирования мезопористых материалов зависит от природы исходного прекурсора. В случае тетраэтилортосиликата первоначально наблюдается солубилиза-

Рис. 9.4. Процесс образования мезопористого гексагонального кремнезема: а — мицеллы катионного ПАВ; б — обмен ионов брома на ионы силиката; в — образование олигомеров кремниевых кислот; г — образование комплексов полимерных молекул кремниевых кислот с ПАВ [561]

ция молекул ТЭОС в мицеллах, в то же время осаждение аэросила (при использовании его в качестве прекурсора) происходит на поверхности мицелл.

Образование мезофазы зависит от структурных характеристик мицеллярных растворов ПАВ, например от фактора упаковки $g = v/(al)$, где v — объем углеводородной цепи, a — площадь поверхности полярной группы, l — длина углеводородной цепочки. При увеличении этого параметра кривизна мицеллы сокращается. Для контролирования фактора упаковки используют добавки низкомолекулярных спиртов, короткоцепочечных аминов, солей. Так, рост концентрации электролита приводит к изменению конечной структуры материала от кубической до гексагональной.

В результате изучения механизма образования мезопористого кремнезема в сильнощелочных растворах силиката натрия и ЦТМАБ флуоресцентным методом было выявлено, что в этих системах ключевым моментом формирования мезопористой структуры является образование полимерных разновидностей кремниевых кислот [568]. Ионы силиката натрия слабо взаимодействуют с молекулами ПАВ на поверхности мицелл, однако по мере роста молекулярной массы полимерные кремниевые кислоты начинают взаимодействовать с мицеллами ПАВ, размер гибридных мицелл кремнезем–ПАВ растет, они агрегируют, образуется осадок.

Предложена следующая схема протекающих процессов. В первоначальном состоянии мицеллы катионного ПАВ содержат внутреннее ядро, образованное из углеводородных катионов, и связанные с ядром противоионы (анионы), причем доля связанных анионов составляет примерно 80%. В результате ионного обмена анионы (например, ионы брома) замещаются на ионы силиката или гидроксила. Поликонденсация сопровождается превращением олигомеров в полимеры, которые способны связывать больше свободного ПАВ, объем мицелл возрастает. Образование комплексов кремнезем–ПАВ больших размеров приводит к их осаждению. Аналогичный механизм рассмотрен при получении некремнеземных материалов, например, оксидов или фосфатов переходных металлов, алюминия, олова и т. д.

При получении мезопористых структур с порами от 2 до 40 нм все чаще используют амфолитные блок-сополимеры, влияние которых на структуру пор можно регулировать изменением состава растворителя, молекулярной массы и структуры полимеров. В качестве темплатов мезопористого кремнезема широко применяют триблок-сополимеры $(O\ddot{E})_x(OP)_y(O\ddot{E})_x$, выпускающиеся с коммер-

ческим названием *Плюроник* [571, 572]. Пористость структуры определяется соотношением длины гидрофильной и гидрофобной частей молекул. При увеличении длины гидрофобного блока размер микропор растет, а с увеличением количества оксиэтильных групп — уменьшается, объем микропор увеличивается. Размер пор зависит от конформационного состояния полимерных цепей, радиуса мицелл, зависящего от длины гидрофильной и гидрофобной групп [555, 557]. Для укрупнения пор добавляют «расплавляющие» добавки, такие как триметилбензол, декан и *n*-бутанол. Мицеллообразование в этих сополимерах обеспечивается наличием гидрофобного блока полипропиленоксида и гидрофильного блока полиэтиленоксида, которые формируют ядро из пропиленоксидного блока и оболочку из этиленоксидного блока. Так как контролирующими факторами служат молекулярная масса и состав композиции, то мезопористый кремнезем может быть получен с размером пор 10–12 нм.

В нейтральной среде в качестве формирующих структуру веществ были использованы *Плюроник P123* и цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ) [547]. При проведении гидролиза ТЭОС с добавлением фторида натрия в разбавленные растворы неионного ПАВ на основе полиоксиэтилена были синтезированы частицы, содержащие червеобразные поры.

Макросферические нанокомпозиты SiO_2 –ПАВ сантиметрового размера получены при проведении гидролиза ТЭОС в присутствии триблок-сополимера *Плюроник P123* в кислой среде HCl с $\text{pH} < 1$ и бутанола [573]. Размер частиц мезопористого кремнезема марки SBA-15, получаемого в этом синтезе, составляет от микрометров до миллиметров в зависимости от концентрацией ТЭОС в реакционной смеси. Органо-неорганические макросферы не растрескиваются при прокаливании, обладают высокой эластичностью. После удаления ПАВ прокаливанием наружная поверхность сфер остается неповрежденной, а пористость сферических частиц подтверждается высокой удельной поверхностью по БЭТ ($732 \text{ м}^2/\text{г}$), узкой кривой распределения размеров пор со средним диаметром 5,2 нм.

Повышение температуры и концентрации кислоты способствуют уменьшению длины мицелл и в то же время ускорению поликонденсации кремниевых кислот. При уменьшении сил электростатического отталкивания мицеллы агрегируют, происходит фазовое разделение. В присутствии солей этот процесс ускоряется. Наблюдения в электронном микроскопе показывают, что в результате действия сил Ван-дер-Ваальса и образования водородных связей между сила-

нольными группами формирующиеся частицы микрометрового размера сферической или неправильной формы имеют жидкообразную структуру. По мере поликонденсации водородные связи заменяются на более прочные силоксановые, что сопровождается переходом жидкообразных частиц в твердые без изменения морфологии. Этому процессу способствует рост температуры.

Имеются данные по проведению золь-гель процесса в кислой среде в присутствии неионогенных ПАВ (например, полиоксиэтилированных продуктов). На ранних стадиях гидролиза олигомеры взаимодействуют с полиоксиэтиленовыми цепями сферических мицелл. Последующий рост молекул олигомеров происходит в сторону водной фазы с образованием гибридных мицелл размером от 7 до 12 нм. Этот процесс можно реализовать с использованием силиката натрия как дешевого источника сырья в двухступенчатом процессе при добавлении фторидов [562, 563]. При высокой концентрации ПАВ процесс идет в объеме жидкокристаллических структур. Препрекурсором кремнезема (например, алкоксидом кремния) пропитывают жидкокристаллическую фазу ПАВ, в которой протекают реакции гидролиза и поликонденсации. Механизм формирования пористой структуры включает замещение внутримолекулярной жидкости (в основном, воды) на продукты гидролиза, поликонденсацию силикатных прекурсоров и их адсорбцию на мицеллах ПАВ. Этот метод позволяет приготовить пленки и монокристаллические материалы.

Описан способ синтеза мезопористых кремнеземов серии SBA [547, 555] в кислой среде. В этом процессе исходный раствор ЦТМАБ представляет коллоидную систему, содержащую сферические мицеллы ПАВ. При 25 °С в присутствии хлорида натрия или калия образуются нитеобразные (змееподобные) мицеллы. При добавлении ТЭОС адсорбция и гидролиз протекают в углеводородной сфере (частотколе) мицелл, что способствует образованию червеобразных мицелл в результате экранирования их поверхностного заряда в ходе поликонденсации кремниевых кислот. Силикатное покрытие увеличивает жесткость этих мицелл.

Синтезированы пористые частицы, содержащие червеобразные поры, при проведении гидролиза ТЭОС при добавлении фторида натрия в присутствии разбавленного раствора неионного ПАВ на основе полиоксиэтилена [555].

Одним из требований, предъявляемым к мезопористым материалам, является их высокая термическая стабильность, которая достигается при высокой степени конденсации силанольных групп, если

процесс проводить при высокой температуре (180–220 °С) и использовать в качестве темплата смеси триблок-сополимера *Плюроник* Р-123 с фторорганическим ПАВ. Так, гидролиз ТЭОС в эмульсии в/м в присутствии F-127 (ОЭ₁₀₆ОП₇₀ОЭ₁₀₆), или смеси темплатов (F-127 и ПЭГ 20000) позволяет получать мезопористый сферический кремнезем с высокой удельной поверхностью (657–1145 м²/г) и большим объемом пор (0,46–2,16 мл/г). Метод оптимизирован проведением рН-индуцированной коагуляцией частиц на стадии синтеза. Разработанный процесс перспективен для получения упорядоченных мезопористых материалов в качестве активных и стабильных катализаторов [574, 628].

При применении полиэтиленгликоля в качестве темплата в кислой среде он адсорбируется на частицах кремнезема и вызывает их флокуляцию путем образования мостиковых связей [575–576, 644].

Проведение процесса в гидротермальных условиях ускоряет коагуляцию и фазовое разделение коллоидного кремнезема. Для этих целей интенсивно используется метилцеллюлоза [577, 579, 649]. Метилцеллюлоза в водной среде образует термообратимые гидрогели, которые представляют собой трехмерную структурную сетку полимерных цепей, поперечно сшитых физическими или химическими связями и включающих большой объем воды. В разбавленных растворах метилцеллюлозы образуются нематические жидкие кристаллы в виде капель диаметром 10–40 мкм. Такие свойства полимерных гелей используют при получении нанокристаллических цеолитов [580].

Использование смеси полиэтиленгликоля и метилцеллюлозы в оптимальных соотношениях (МЦ : ПЭГ : F-127 = 2 : 2 : 4) или их смеси с триблок-сополимером F-127 и ионными ПАВ позволяет получать мезопористые сферические частицы кремнезема правильной формы диаметром 4–6 нм и удельной поверхностью (по БЭТ) от 744 до 861 м²/г (в зависимости от содержания ПЭГ) [581]. Выбор указанных полимеров основан на способности полиэтиленгликоля образовывать водородные связи, а метилцеллюлозы — жидкокристаллические структуры в водных растворах.

Новый метод синтеза получения сфер с иерархической (почкообразной) структурой предложен в работе Чена и др. [582]. В этом процессе критическую роль в формировании иерархической структуры играет температура золь-гель процесса и последующая обработка системы. Удельная поверхность кремнезема почкообразной структуры выше, чем у сфер с гладкой поверхностью, что представляет

интерес для использования в качестве носителей катализаторов, составных частей фотонных кристаллов, получении супергидрофобных и супергидрофильных поверхностей.

Осаждение маленьких наночастиц на более крупных силикатных сферах позволяет получать частицы малинообразной морфологии, покрытия из которых проявляют супергидрофильные и антизапотевающие свойства [583].

Особое место среди пористых материалов занимают цеолиты, которые, как правило, содержат микропоры со средним размером 0,3–1,2 нм. В то же время диаметр мезопор соответствует области 2–50 нм. Аморфный характер стенок мезопор определяет низкую химическую устойчивость и нестабильность в гидротермальных условиях. Получение комбинированных материалов со структурой кристаллических цеолитов и мезопористостью осуществляют различными способами проведения синтеза [584]:

- мезопористый материал с аморфной структурой подвергают рекристаллизации гидротермальной обработкой в присутствии темплатных добавок для получения цеолита;
- вводят зародыши кристаллизации, мезоструктура которых формируется в присутствии различных ПАВ;
- в реакционную смесь добавляют углеродсодержащие частицы, которые далее удаляют прокаливанием.

Пористость может ограничивать области применения силикатных пленок из-за уменьшения прочности и модуля эластичности. В качестве наполнителя для улучшения механических характеристик мезопористых пленок используют наночастицы кремнезема [585]. С этой целью частицы кремнезема (средний диаметр около 100 нм) диспергируют при перемешивании в этаноле. Параллельно получают гель гидролизом ТЭОС с катализатором HCl и темплатной добавкой Твин-80 (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат). В этот гель добавляют суспензию кремнезема. После ультразвуковой обработки и перегонки растворителя дисперсную систему наносят на подложку из кремния или стекла и термообработывают в течение 1 ч при 100 °С и 30 мин при 400 °С. Мезопористая структура формируется при выжигании Твин-80.

Плотность силанольных групп на поверхности пор матрицы мезопористого кремнезема может изменяться в процессе удаления органического темплата после синтеза [586, 613]. Этот процесс можно осуществлять разными методами. Часто образцы прокаливают, однако при этом создаются условия для дополнительной кон-

денсации силанольных групп. Более мягким методом является экстракция растворителем, после которой силанольных групп на поверхности кремнезема остается больше. Предложен метод удаления блок-сополимера микроволновой обработкой с реагентами H_2O_2 и HNO_3 или H_2SO_4 [587].

Описан синтез порошка и пористых пленок на подложках (серия МСМ-41) при использовании композиции на основе силиката натрия [565, 588, 590]. Добавление катионного ПАВ к раствору силиката натрия (рН 9,5–10) приводит к образованию геля. После продолжительного перемешивания смесь наносят на пористые оксидные диски. При дополнительной обработке на подложке образуются порошки или пленки.

Показана возможность использования мезопористых сорбентов серии МСМ-41 в качестве «хранилищ» водорода [538]. Для внедрения в структуру кремнезема активных адсорбционных центров для водорода при смешивании реагентов в смесь добавляют $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, обеспечивая отношение $\text{Zn} : \text{Si}$, равное 50 : 1, 25 : 1 и 10 : 1.

Разработан синтез пористых наночастиц кремнезема с иерархической структурой, моно- и бимодальным характером распределения пор. В качестве прекурсоров использованы аэрозоли кремнезема, глобулы полистирола (в качестве темплата) в присутствии ПАВ (или без ПАВ). Добавление ПАВ предотвращает образование больших замкнутых пустот внутри силикатных частиц. Лучше всего изучены процессы получения силикатов на основе гибридных материалов, имеющих мезопористую структуру [589].

Мезо/макропористый кремнезем с низкой плотностью и низким показателем преломления и со структурой обращенного опала получен с использованием в качестве темплата полистирольного латекса. Смесь алкоксида кремния (ТМОС) и ПАВ (октадецилтриметиламмоний хлорид, C_{18} -ТМАХ) методом погружения наносили на подложку стекла с плотно упакованными частицами латекса. Оптимальный состав геля соответствовал следующему массовому соотношению компонентов — ТМОС : C_{18} -ТМАХ : $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{этанол} = 1 : 0,17 : 0,0025 : 18,9 : 3$. После высушивания пленок частицы полистирола экстрагировали сначала тетрагидрофураном, затем ПАВ удаляли экстракцией раствором этилового спирта при 80 °С. В структуре кремнезема оставались макросферические полости, образованные частицами латекса, а макропористые оболочки кремнезема содержали поры диаметром 390 нм при толщине стенок 30 нм. Мезопористые оболочки кремнезема имели удель-

ную поверхность $367 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр мезопор $2,9 \text{ нм}$, толщину стенок $1,8 \text{ нм}$. Показатель преломления пористого кремнезема был равен $1,05$, что ниже значения этого показателя для кремнезема ($n = 1,44$) и близко к значению показателя преломления воздуха. Полученный мезо/микропористый кремнезем с обращенной структурой опала содержит комбинацию пор различного размера и может быть использован в катализе, адсорбционно-сорбционных процессах, оптике [591].

9.3. Золь-гель синтез смешанных оксидов

Аллоксидный метод перспективен для получения материалов, включающих смешанные оксиды, например, муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), на основе тетраэтилортосиликата и бутилата алюминия [594]. Тетраэтилортосиликат и бутилат алюминия смешивают в эквивалентных количествах ($60 \text{ мол. \% Al}_2\text{O}_3$ и 40 мол. \% SiO_2), добавляют растворитель пропанол-2, затем по каплям воду. Образуется белый гель, который сушат при 110°C и прокаливают при различных температурах в течение 15 ч . Схема превращений: $600\text{--}800^\circ\text{C}$ — аморфная фаза, $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + муллит + кристобалит, 1400°C — чистая фаза муллита.

Частицы муллита синтезированы при использовании в качестве прекурсора золя кремнезема, стабилизированного аммиаком. К суспензии пирогенного оксида алюминия добавляют золь кремнезема, а для увеличения pH системы и образования геля — раствор аммиака [595]. Раздробленные и просеянные фрагменты геля кристаллизуют до чистофазного муллита обработкой при 1400°C в течение 20 ч .

Подобные процедуры применяли другие исследователи, например, при использовании коллоидного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и коммерческого золя кремнезема. Аналогичный процесс включает диспергирование бемита и пирогенного кремнезема в воде для получения гибридной коллоидной системы. Термическая обработка золь приводит к образованию геля, который затем при 1350°C в течение трех часов прокаливают и получают частицы чистофазного муллита [489–491, 594–597].

Смешанные оксиды титана и кремния привлекают внимание исследователей вследствие высокой реакционной способности, сильно зависящей от состава композиции и качества ее смешения, что обуславливает перспективы их применение в качестве гетерогенных катализаторов и носителей. Определенные композиции смешанных

оксидов Ti/Si являются активными катализаторами реакций окисления. Кроме того, эти композиции, содержащие следовые примеси титана, находят применение в производстве силикатных стекол, пленок, волокон и оптических зеркал, так как характеризуются очень низким коэффициентом термического расширения в широком интервале температур.

Серия смешанных оксидов Ti/Si получена последовательным гидролизом и конденсацией алкоксидов при контроле скорости добавления воды к смеси изопропоксида титана и тетраэтилортосиликата в пропаноле [598]. Осадки высушивали и прокаливали в токе воздуха. Размер пор образцов изменялся от 1 до 1,5 нм. Кляйн с коллегами [599] получили серию смешанных оксидов золь-гель методом с добавлением соляной кислоты в алкоксидный раствор в качестве катализатора. После прокаливания размер пор образцов составлял от 0,6 до 0,8 нм.

Одной из проблем золь-гель синтеза смешанных оксидов Ti/Si остается различие в скорости гидролиза прекурсоров. Алкоксиды титана гидролизуются с большей скоростью, чем алкоксиды кремния, так что в смешанных оксидах могут образоваться небольшие включения участков, обогащенных титаном. Влияние неодинаковых скоростей гидролиза может быть сглажено путем предварительного гидролиза компонента, обладающего наименьшей скоростью, или путем образования комплекса компонента, обладающего высокой скоростью гидролиза. Использование сополимера диэтоксисилана и этилтитаната позволяет исключить влияния разных скоростей гидролиза. Для обогащенных титаном смешанных оксидов характерна тенденция к локализации на поверхности преимущественно Ti. Это приводит к образованию новых кислых активных центров, так как у оксидов, обогащенных кремнием, менее кислотные свойства.

Были приготовлены мезопористые титан-силикатные композиты с использованием полиэтиленгликоля (20000) в качестве темплата [600]. Композитные частицы имели сферическую или кубическую формы и содержат пустоты.

Пористые титано-кремнеземные композиты синтезированы с использованием мицеллярных темплатов (хлорида октадецилтриметиламмония, бромида цетилтриметиламмония и тетрадецилтриметиламмония) в кислых и щелочных средах. Величины удельной поверхности мезопористых титано-кремнеземов, полученных в кислых средах, уменьшаются от 925 до 350 м²/г с увеличением содержания TiO₂ от 1 до 70 мол. %. Матрицы, синтезированные в щелочных

средах, характеризуются упорядоченной MCM-41, структурой однородных пор (диаметр 4–6 нм), а также развитой удельной поверхностью (до 1000 м²/г). Установлено, что титанокремнезем типа Ti-MCM-41, содержащий 15 мол. % диоксида титана, имеет бимодальную систему пор, включающую мезопоры с гексагональной структурой и более крупных поры. Титаносиликаты с высокой долей металла (50 мол. % TiO₂ и более) содержат отдельную фазу анатаза [601].

Гидролизом водного раствора TiCl₄ в матрице SiO₂, полученной золь-гель методом, синтезированы наноразмерные частицы TiO₂ [602]. Процесс включает формирование матрицы силикагеля из раствора кремниевой кислоты (иммобилизующего «хозяина») и последующий термический гидролиз водного раствора TiCl₄ при 80 °С. Размер кристаллитов TiO₂ в водной фазе линейно возрастает при старении, в то время как в матрице SiO₂ он практически не изменяется.

По золь-гель технологии получен мезопористый диоксид кремния, модифицированный диоксидом титана [603]. Показано, что матрица состоит из мезопористого диоксида кремния и небольших частиц диоксида титана, расположенных главным образом на поверхности стенок пор. Повышение температуры от 650 до 1000 °С приводит к росту наночастиц диоксида титана, но структура остается пористой вплоть до 850 °С. При 1000 °С композиты становятся непористыми и содержат наночастицы кристаллического анатаза со средним диаметром от 5 до 10 нм, внедренные в матрицу диоксида кремния.

С использованием темплатов синтезированы материалы «ядро–оболочка» SiO₂–Y₂O₃–Eu и пористые сферы. В этом случае SiO₂ выполняет роль темплатной добавки [604]. Оболочка Y₂O₃–Eu связана с ядром кремнезема химическими связями (Si–O–Y). Размер полученных структур «ядро–оболочка» SiO₂–Y₂O₃–Eu составил 140–180 нм, а толщина сферической оболочки Y₂O₃–Eu — около 20–40 нм. Улучшенные характеристики фотолюминесцентных спектров композитных частиц SiO₂–Y₂O₃–Eu и полых оболочек Y₂O₃–Eu обусловлены влиянием нанокристаллов композитной оболочки (рис. 9.5).

Золь-гель процесс позволяет получать покрытия из кремнезема на наночастицах керамических оксидов. Например, порошки BaTiO₃ с частицами размером 30 нм обрабатывают тетраэтилортосиликатом и этанолом, а раствор КОН используют в качестве ката-

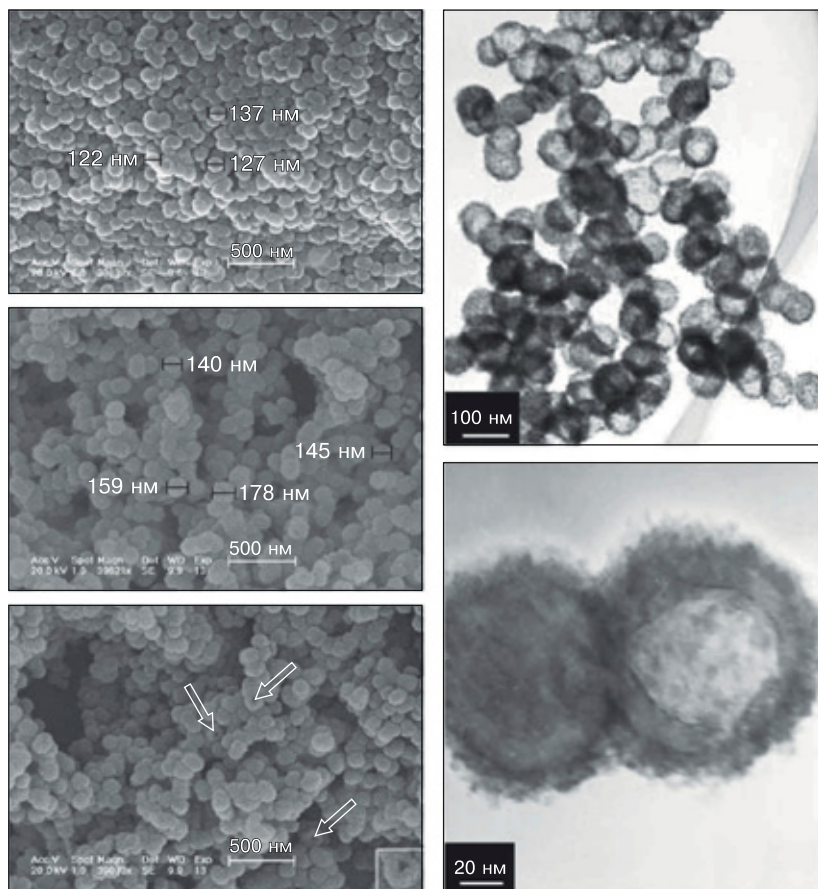


Рис. 9.5. Электронные микрофотографии полых сфер Y_2O_3 -Eu после удаления SiO_2 (темплата) [604]

лизатора [605]. Увеличение концентрации SiO_2 приводит к изменению поверхностных свойств порошков $BaTiO_3$, например, характеристик спекания $BaTiO_3$. Образцы с 5 мас. % SiO_2 показывают максимальную усадку 25,5%, тогда как усадка образцов без покрытия составляет 20,4%. Покрытия, содержащие более 1 мас. % SiO_2 , полностью уплотняются при температуре выше 1250 °C.

Композитные частицы, состоящие из ядра и оболочки, получены при отложении частиц SiO_2 на стержневидных частицах бора меди [606]. Аморфные частицы кремнезема диаметром 30 нм

синтезируют щелочным гидролизом ТЭОС в водном растворе этанола и аммиака по методу Штобера. Для получения частиц борат меди/ SiO_2 к дисперсной системе кремнезема при перемешивании добавляли водный раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1 М), затем по каплям раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 М). Реакция продолжалась в течение 10 ч при 60 °С. Таким методом были получены стержнеобразные частицы диаметром около 100 нм и длиной 1000 нм. В конце процесса систему центрифугировали, частицы промывали этанолом и дистиллированной водой, затем высушивали (рис. 9.6).

Гели циркония (ZrSiO_4), легированного ванадием, были приготовлены из золь циркония и ванадия и ТЭОС [607]. В этом процессе к золю циркония сначала добавляли ТЭОС при перемешивании, далее золь ванадия при 50 °С и воду при молярном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 2 до 292. Полученные гели высушивали и термообработывали при температуре до 1600 °С. Фазовый состав зависит от композиции и температуры. Чистофазный циркон получить трудно, но образцы с совсем небольшим включением кремнезема (кristобалита) получены даже при 1000 °С в течение 3 ч при высоком молярном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС}$.

Наночастицы, имеющие железо в составе оболочки, представляют большой интерес для многих отраслей науки и технологии [485–487, 608, 609]. Например, оксиды железа, отложенные на поверхности частиц кремнезема в форме гематита или магнетита, могут быть катализаторами различных процессов. Дисперсные системы покрытых соединениями магнетита частиц используют в биотехнологии для магнитного разделения биохимических продуктов и клеток, для лечения больных раком. Неорганическая природа ядер позволяет влиять на

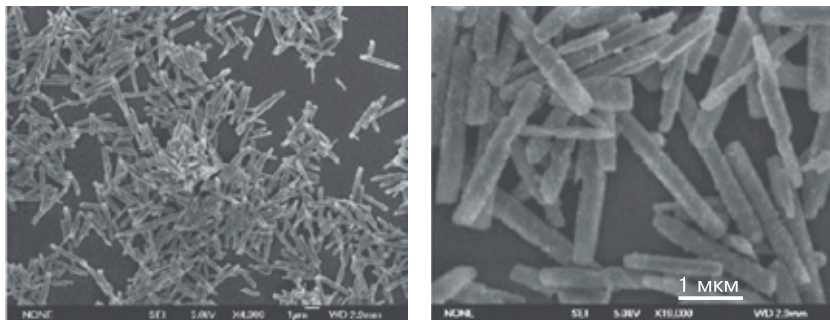


Рис. 9.6. Электронные микрофотографии стержней $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2\text{--SiO}_2$ [606]

магнитные свойства простой термической обработкой благодаря тому, что они обладают высокой термостойкостью. Наиболее интересным неорганическим ядром является аморфный кремнезем, так как методом Штобера можно синтезировать его частицы нужного размера, сферической формы и узкой кривой распределения по размерам. Сферические нанокомпозиты $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2$ могут быть получены формированием частиц типа «ядро–оболочка».

Предложен способ получения наночастиц SiO_2 , покрытых равномерным слоем соединений железа, при гидролизе ацетилацетоната железа(III) в растворе, содержащем ядра кремнезема и додецилсульфат натрия. Частицы кремнезема синтезированы по методу Штобера при щелочном катализе гидролизом ТЭОС в растворе этанола при 40 °С в течение 1 ч. Осадок после старения промывают этанолом, потом дважды дистиллированной водой, фильтруют и высушивают. В результате образуются сферические частицы со средним диаметром 510 нм. Далее в раствор ацетилацетоната железа и додецилсульфата натрия добавляют дисперсную систему частиц SiO_2 при равном соотношении объемов воды и этанола в смеси. После продолжительного перемешивания в плотно закрытом сосуде получают дисперсную систему, которую центрифугируют и несколько раз промывают водой для удаления избытка электролитов и ПАВ. В этих условиях получают частицы SiO_2 , содержащие слои оксида железа и ПАВ. Очищенные твердые образцы сушат, нагревают при 800 °С в среде водорода для образования гематита при сохранении однородности оболочки. Композиция состоит из достаточно однородных нанокристаллитов (~20 нм) частично окисленного оксида железа, гомогенно отложенного на частицах кремнезема. Магнитные свойства композитов могут быть модифицированы изменением условий температуры восстановления (от 300 до 400 °С). Установлено, что окисленная фаза оксида железа проявляет повышенные магнитные свойства независимо от температуры термообработки.

Варианты проведения золь-гель синтеза наноматериалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ могут быть различными. Так, исходный золь получают, смешивая спиртовой раствор ТЭОС ($[\text{ТЭОС}] : [\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}] = 18$) и спиртовой раствор соли железа (безводный нитрат железа). Образующийся гель сушат. Нанокомпозит $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ представляет собой пористую структуру, которая формируется под влиянием многих условий золь-гель процесса (ключевую роль играют параметры, определяющие режим сушки). Если растворитель удаляется при обычной сушке, то капиллярные силы на поверхности жидкость–пар

вызывают усадку и растрескивание матрицы, так что первоначальная пористая структура исчезает, и образуется плотный ксерогель. Но если жидкость удаляется при надкритических условиях (температуре и давлении), то получаются аэрогели с высокой удельной поверхностью и объемом пор, так как скелет мокрого геля не разрушается. У аэрогелей удельная поверхность гораздо больше, чем у ксерогелей, а их пористая структура зависит от сверхкритических условий сушки.

На основе модифицированных гелей $\text{SiO}_2\text{--Fe}$, $\text{SiO}_2\text{--Mg}$, $\text{SiO}_2\text{--Ca}$ приготовлены новые адсорбенты, пригодные для удаления гуминовых веществ из отходов, загрязняющих озера, реки [610]. Адсорбенты получены при введении порошка SiO_2 , содержащего частицы сферической формы размером 75–500 мкм, в водные растворы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Смеси нагревают и затем высушивают при 170 °С. Полученные адсорбенты $\text{SiO}_2\text{--Fe}$ по эффективности удаления загрязнений из воды сравнимы с активированным углем.

Описан способ синтеза модифицированных металлами мезопористых материалов с использованием карбоксилатов металлов и катионных ПАВ [611]. Смешанные мицеллы вследствие сильных лиофильных взаимодействий между длинными углеводородными радикалами каждого компонента могут выступать как темплаты мезопористых материалов МСМ-41 с гексагональной или кубической структурой. Например, отрицательно заряженные карбоксилаты кобальта могут притягиваться к положительно заряженным молекулам ЦТМАБ, при этом образуются смешанные мицеллы, в которых молекулы обоих компонентов располагаются частоколом (параллельно). Для синтеза используют силикат натрия, ЦТМАБ, соединения кобальта — соль карбоновой кислоты (мыло) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Величину рН устанавливали введением HCl .

Мезопористый кремнезем используется в качестве реплики для синтеза многочисленных новых мезопористых оксидов металлов, которые не удастся получать другим путем, например, Co_2O_3 , Mn_xO_y , Cr_2O_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 . С этой целью матрицу кремнезема пропитывают соединениями металлов [612]. Используют два основных метода импрегнирования. При синтезе первым, «мокрым», методом матрицу диспергируют до порошка в разбавленном растворе прекурсора, который проникает в поры и адсорбируется на стенках. По другому методу матрица заполняется насыщенным раствором прекурсора, причем объем раствора определяется объемом пор. В этом

случае прекурсор втягивается в объем пор капиллярными силами. Альтернативным растворителем является тетрагидрофуран, структура молекулы которого обеспечивает достаточно высокие гидрофильные свойства, необходимые для растворения нитратов, и гидрофобные — для смачивания неполярных поверхностей пор.

Для получения оксидов металлов использованы нитраты солей, хорошо растворимые в воде, имеющие низкую температуру разложения и высокое содержание кислорода. Оптимальные условия для инфильтрации прекурсоров в пористую матрицу зависят от полярности поверхности пор, полярности растворителя, растворимости прекурсора в растворителе. Для пористого кремнезема, поверхность пор которого характеризуется высокой плотностью полярных силанольных групп, наиболее подходящим растворителем является вода, обеспечивающая высокую степень смачивания стенок и диффузию прекурсора (например, соли металла).

Улучшение импрегнирования мезопористого кремнезема растворами солей может быть достигнуто модифицированием поверхности пор, подбором растворителя и концентрации раствора.

Методом реплик на мезофазах кремнезема синтезированы самые разные материалы: Co_3O_4 , Mn_xO_y , Cr_2O_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 [592, 614]. На первой стадии проводят гидролиз–поликонденсацию ТЭОС в присутствии водного раствора блок-сополимера *Плюроник* Р-123. Полученный гель выдерживают в автоклаве, твердый продукт выделяют фильтрацией, промывают деионизированной водой, высушивают и прокаливают для удаления *Плюроника*. Для удаления углерода материал обрабатывают 5%-м раствором HF. В результате получают мезопористый адсорбент марки SBA-15. На втором этапе синтезированный SBA-15 пропитывают нитратами металлов. После фильтрации образец нагревают на воздухе для превращения нитрата в оксид.

Пористый кремнезем (порошки, пленки), модифицированный бензофеноном, использован для получения частиц серебра, внедренных в структуру пор кремнезема [615]. Порошки и пленки кремнезема получают гидролизом ТЭОС в смеси дистиллированной воды, этанола, 1 М HNO_3 в присутствии неионного блок-сополимера *Плюроник* Р-123. Далее адсорбируют бензофенон, и водный раствор AgNO_3 добавляют к золю кремнезема. После прокаливания осадка получают прозрачные пленки, содержащие частицы серебра, внедренные в структуру кремнеземной матрицы.

Предложен новый метод синтеза функциональных нанокомпози- тов, заключающийся в формировании наноструктур непосредственно в объеме матрицы в процессе ее химического модифицирования. Ме- зопористый диоксид кремния с упорядоченной системой цилин- дрических пор диаметром от 2,5 до 5,5 нм получен гидролизом тетраэтилортосиликата в водно-спиртовом растворе в присутствии темплата — *n*-алкилтриметиламмоний бромидов (C_n -ТМАБ) с раз- личной длиной углеводородной цепи. Для дополнительного увеличе- ния диаметра пор вводят 1,3,5-триметилбензол, который захватыва- ется гидрофобной частью мицелл, увеличивая их размер. В этом про- цессе структурные пустоты (поры) заполняют соединениями металлов, которые внедряются в гидрофобную или гидрофильную часть мицелл композита SiO_2 -темплат. Стенки пор ограничивают зону протекания реакции с участием внедренных в них соединений, т. е. поры выступают в роли твердофазных нанореакторов. Метод по- зволяет непосредственно контролировать параметры и морфологию наночастиц в матрице на стадии их формирования. Синтезированы важнейшие классы функциональных нанокомпози- тов, включая маг- нитные, оптически-активные и каталитически-активные материалы на основе металлических (Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd и др.), оксидных (γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO и др.) и других (PbS, CdS, CdSe, ZnSe, редкоземельные элементы) соединений [616–619].

Были получены ксерогели катализаторов Pd- SiO_2 , Ag- SiO_2 , Cu- SiO_2 путем совместного гелеобразования тетраэтилортосиликата и хелатных соединений Pd, Ag и Cu с 3-(2-аминоэтиламино)пропил- триметоксисиланом. Комплексные соединения металлов действуют как зародыши новой фазы при формировании частиц кремнезема. Конечный материал представляет собой композицию, содержащую кристаллиты металла диаметром около 4 нм, включенные в порис- тую с монодисперсным характером распределения микропор по раз- мерам структуру частиц кремнезема. Кристаллиты металлов вкрап- лены в пористую структуру частиц SiO_2 , что препятствует их мигра- ции из матрицы [620].

Гидролизом и конденсацией ТЭОС в этаноле получены наноча- стицы золота и нанонити серебра на поверхности наносфер кремне- зема [481–484, 622]. При получении покрытий на частицах стаби- лизирующая роль поверхностно-активного вещества оказывается ключевым фактором. При синтезе золотых и других частиц в эта- ноле и нанесения на них покрытия гидролизом ТЭОС был ис- пользован поливинилпирролидон. Контроль за концентрацией

воды, катализатора (аммиака) и алкоксида кремния позволяет получать частицы золота (ядро), содержащие оболочку кремнезема различной толщины.

Наночастицы серебра проявляют резонанс плазмонов в видимой области спектра, проявляя более высокий коэффициент экстинкции по сравнению с золотом [462, 482, 483, 640]. Эти свойства важны для нелинейных оптических устройств. Однако наночастицы, покрытые толстой оболочкой серебра, проявляют химическую нестабильность в присутствии аммиака, легко окисляются, становятся растворимыми и бесцветными. Для защиты (инкапсулирования) наночастиц серебра разработан синтез гидролиза–конденсации алкоксисиланов зародышевым методом, дающим возможность формировать толстые оболочки кремнезема. В этом процессе для предотвращения растворения ядер серебра при проведении гидролиза и конденсации ТЭОС по методу Штобера использованы различные амины [483] (рис. 9.7).

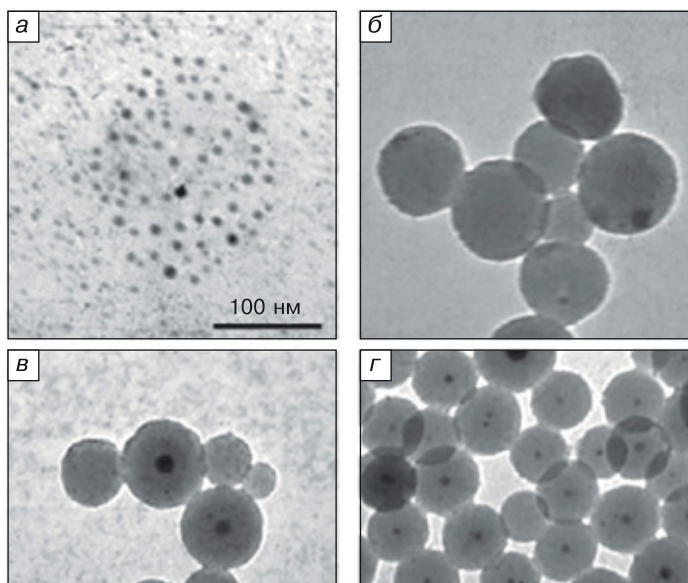


Рис. 9.7. Электронные микрофотографии наночастиц Ag (а) и частиц Ag–SiO₂ (типа «ядро–оболочка»), приготовленных гидролизом ТЭОС при введении в качестве катализатора аммиака (б), метиламина (в) и диметиламина (г). Концентрации воды, амина и ТЭОС составили 11,1 М; 0,8 М и 1 мМ соответственно [483]

В последние годы опубликованы данные по получению различных структур «ядро–оболочка»: кремнезем с оболочкой из оксида железа [485–487], феррита цинка [488], диоксида титана [489, 490].

Нанодисперсные частицы TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ синтезированы в обратных эмульсиях Тритон X-100–*n*-гексанол–циклогексан–аммиак [491]. Оболочка SiO_2 на наночастицах TiO_2 увеличивает фотокаталитическую активность и стабильность анатазной фазы TiO_2 , при этом уменьшается размер частиц и увеличивается удельная поверхность. Образование связи Ti--O--Si в нанокompозите $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ существенно замедляет фазовый переход анатаза в рутил, увеличивает стабильность анатаза и уменьшает скорость кристаллизации. Фотокаталитическая активность, оцененная относительно деградации метилового оранжевого, в наибольшей степени проявляется при молярном отношении $[\text{SiO}_2] : [\text{TiO}_2] = 1 : 7$.

Получены гетеронаночастицы типа «ядро–оболочка» на основе монодисперсных сферических наночастиц диоксида кремния и металлического золота. Наночастицы с различным диаметром диэлектрического ядра и толщиной металлической оболочки селективно поглощают свет в видимой или инфракрасной области спектра и имеют различную окраску. Отношение диаметра диэлектрического ядра к толщине оболочки золота определяет положение максимума в спектрах поглощения гетеронаночастиц $\text{SiO}_2\text{--Au}$ [621]. Описан способ получения катализатора высокодисперсных частиц золота размером 7–9 нм на кремнеземной подложке для жидкофазного катализа нитроароматических соединений [622] (рис. 9.8).

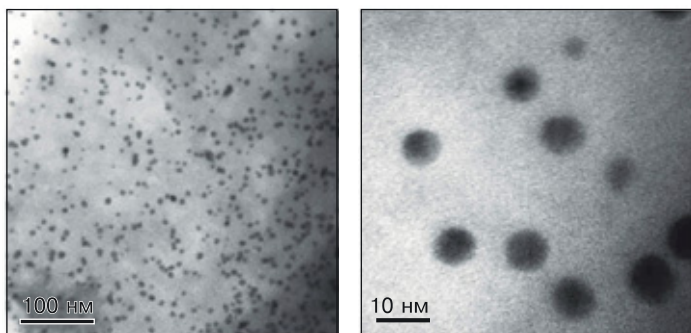


Рис. 9.8. Электронные изображения наночастиц золота на подложке кремнезема [622]

Синтезированы пористые композиты на основе высокодисперсного диоксида кремния (размер частиц 5–100 нм) и стеклянных микросфер (размер частиц 10–40 мкм) с использованием в качестве дисперсионной среды этилацетата, этанола, гексана и воды [623]. Пористость и плотность композитов регулируют, изменяя химический состав поверхности частиц SiO_2 и дисперсионной среды.

Внимание исследователей обращено на получение неорганических мезопористых тонких пленок для использования в качестве химических сенсоров, оптических устройств, каталитических и разделительных мембран. Разработан двухстадийный процесс синтеза свободных пленок типа МСМ-41 на поверхности вода/воздух из композиций ТЭОС–ЦТАБ [624].

В исследованиях Хуанга и др. порошки и пленки (серия МСМ-41) на подложках синтезированы при использовании композиции 1,0 SiO_2 : 0,48 ЦТАБ : 0,48 ТМАОН : 0,29 Na_2O : 45 H_2O (состав в молях) или 1,0 ТЭОС : 0,48 ЦТАБ : 0,5 NaOH : 60 H_2O [625]. При получении первой композиции 24 мл деионизированной воды добавляли к 10,8 г ЦТАБ и 10,8 г раствора ТМАОН. К полученному раствору прибавляли 11,5 мл раствора силиката натрия. После перемешивания в течение 10 мин образовывался гель, pH системы доводили до 9,5–10 введением по каплям 22 мл 3 N раствора H_2SO_4 . Гель непрерывно перемешивали 4 ч при комнатной температуре, поддерживая указанный диапазон pH. Затем смесь наносили на пористые оксидные диски методом центрифугирования. Диски помещали в полипропиленовую емкость и нагревали при 100 °C в течение 4 дней. Пленки промывали деионизированной водой и сушили. Отмечено, что пленки на подложке скорее можно получить из геля на основе ТЭОС, чем из геля из силиката натрия. Удаление темплатов в обоих случаях проводят методом жидкостной экстракции при сверхкритических условиях или прокаливанием.

Мезопористые частицы кремнезема использованы как темплаты для получения мезопористых полимеров [626]. Пористый кремнезем пропитывают мономером (дивинилбензолом), который полимеризуется (*in situ*). Далее матрицу кремнезема удаляют вытравливанием NaOH , что приводит к образованию пористого полимера. Структурные характеристики (морфология и размер частиц) темплата повторяются полимерным материалом, что обеспечивает высокую пористость полученных мезопор. Изменяя свойства темплата, можно получать пористые полимеры с большим разнообразием структурных

свойств. Техника проведения полимеризации (например, процесс под вакуумом) также влияет на структурные характеристики конечного материала. Полученные полимерные материалы обладают гидрофобными свойствами и легко диспергируются в органических средах, образуя стабильные дисперсии.

9.4. Синтез полых частиц кремнезема

Использование неорганических полых сфер кремнезема, обладающих низкой плотностью, механической и термической устойчивостью, представляет большой интерес для биомедицины (материалы для зубоврачебной практики и контролируемого удаления лекарственных препаратов), в качестве термоизоляторов, хранилищ газов и химических веществ. Полые сферы кремнезема с мезопористыми стенками могут выступать как носители катализаторов, модифицированные адсорбенты, «хранилища» лекарственных препаратов. В последние годы кремнезем привлекает внимание как биоматериал, потому что он совместим с биологическими объектами, обладает широким диапазоном физических и химических свойств и способностью к внедрению функциональных групп. В частности, сферический мезопористый кремнезем рассматривается как хранилище инкапсулированных и иммобилизованных ферментов и других биомолекул, темплата при получении мезопористых протеинов и биополимеров, носителей для жидкостной хроматографии.

Наиболее общим является темплатный золь-гель процесс, включающий на первом этапе образование сфер «ядро-оболочка», а затем удаление темплата прокаливанием или действием растворителей [651, 652]. Темплатные материалы обычно представляют полимерные или неорганические коллоиды, такие как полистирол, кремнезем, наночастицы Ag или Au [627].

Состав наноконпозиции оболочки можно модифицировать внедрением различных веществ неорганической и органической природы. Их получают различными путями, включая гетерофазную поликонденсацию, объединенную с золь-гель процессом, межфазную эмульсионную полимеризацию, распылительную сушку и другие методы. Широкое распространение имеет метод послойного формирования адсорбционных слоев. Метод основан на адсорбции полиэлектролитов и/или противоположно заряженных неорганических частиц на заряженной поверхности коллоидных темплатов. При дальнейшем удалении темплата образуются полые сферичес-

кие оболочки, характеризующиеся упорядоченной формой и размером, контролируемой толщиной стенок.

Полые сферы кремнезема и оксида титана получены с использованием микроэмульсий ТЭОС в октане в присутствии стабилизатора цетиламмоний бромида и второго сопутствующего ПАВ (гексадекана) [455]. Для проведения процесса ТЭОС растворяют в смеси октана и гексадекана, добавляют водный раствор ЦТМАБ. Смесь интенсивно перемешивают ультразвуком, выдерживают при комнатной температуре до образования полупрозрачной суспензии, в процессе сушки которой после удаления октана получают наноразмерные полые сферы кремнезема. Отличительными особенностями процесса является получение микроэмульсий при концентрации ПАВ ниже ККМ, а также проведение реакций гидролиза и конденсации ТЭОС без добавления кислоты или основания. Диаметр полых сфер составляет 100 нм, а толщина оболочки — от 6 до 12 нм. Полученные сферы имеют мезопористую структуру, удельная поверхность и средний диаметр пор составляют $130,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и 17,79 нм соответственно. После прокаливания удельная поверхность увеличивалась до $195,9 \text{ м}^2/\text{г}$ из-за разложения ЦТМАБ.

Описан способ синтеза полых сфер кремнезема и титан-кремнеземных сфер с использованием раствора цетилтриметиламмоний бромида и CO_2 -сверхкритической сушки [537, 629]. Прекурсоры золь-гель процесса — тетраэтилортосиликат и тетрабутилтитанат. Углекислый газ использован как растворитель при сушке и как катализатор реакции гидролиза. Показано, что диаметр и стенки полых сфер кремнезема уменьшаются с ростом давления CO_2 и при уменьшении концентрации ЦТМАБ. Увеличение концентрации прекурсора приводит к росту размеров титансодержащих полых сфер кремнезема от нанометров до микрометров. Показано, что атомы Ti замещают атомы Si при отсутствии объемной фазы TiO_2 .

Полые частицы различной формы микрометрового размера синтезированы золь-гель методом в эмульсиях воды в масле при использовании двух типов полимеров — полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилпирролидона (ПВП) [418]. Сначала в фазе масла (октиловом спирте) растворяют гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) и добавляют ПАВ с низким показателем гидрофильно-липофильного баланса (Спан-80) для увеличения устойчивости эмульсии. При подготовке водной фазы важна последовательность приготовления растворов. Молярное отношение $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{ТЭОС}]$ принимают равным 4. Полые частицы кремнезема формируются после завершения

реакции гидролиза–поликонденсации, центрифугирования и промывания осадка этанолом, сушки. При прокаливании полимер, ПАВ и вода, заключенные внутри частиц, удаляются.

Получение пористых частиц кремнезема сильно зависит от образования водородных связей между молекулами воды и ПЭГ [579]. В зависимости от концентрации компонентов системы могут быть получены как плотные сферические частицы, так и частицы, содержащие внутренние пустоты, в том числе микрометрового размера. Так, важным фактором образования пористых сфер является вязкость внутренней (водной) фазы. Увеличение концентрации ГПЦ от 0,8 до 1,4 мас. % способствует образованию частиц сферической формы и моодисперсному распределению по размерам. Полые сферы кремнезема получены при концентрациях ПЭГ и ПВП 6 и 10 мас. %, в то время как при концентрациях 2 и 3,5 мас. %, соответственно, образуются плотные частицы.

Нанотрубки кремнезема, полученные золь-гель методом, используют для иммобилизации лекарственных препаратов (например, фермента, липазы) в неорганической матрице. Иммобилизация ферментов неорганическими материалами позволяет улучшить их стабильность и активность, особенно в экстремальных условиях. Обычный нанопористый кремнезем имеет низкую емкость по отношению к ферментам (не более 50 мг/г). Кроме того, иммобилизация протекает медленно, равновесие устанавливается в течение нескольких дней из-за малого размера пор и недостаточного количества открытых пор [630–632]. Пористые полые наночастицы диоксида кремния испытаны в качестве носителей для контролируемой доставки ибупрофена к тонкому кишечнику [405]. Ибупрофен включается в пористые полые наночастицы диоксида кремния. В кислой среде желудка ибупрофен не разлагается, при этом за 300 мин только 16% ибупрофена высвобождается из матрицы. В кишечном же соке ибупрофен за короткое время разлагается почти полностью, что говорит о возможности применения пористых полых частиц кремнезема для контролируемой доставки ибупрофена в тонкий кишечник. В присутствии темплата (предварительно полученных наночастиц CaCO_3 игольчатой формы) золь-гель методом синтезированы пористые нанотрубки кремнезема, которые можно применять для иммобилизации ацилазы пенициллина G [633].

Пористые адсорбенты на основе композитов карбид кремния–углерод представляют большой интерес для транспортировки и хранения природного газа. Использование способности природного

газа концентрироваться в порах адсорбентов может оказаться эффективнее, чем обычно применяемые методы сжатия под давлением. Работы по разработке адсорбентов для хранения природных газов (метана) проводятся с 1980-х гг. Наиболее подходящими свойствами обладают углеродные адсорбенты — углеродные волокна и нанотрубки. Недостатками этих материалов является низкая плотность упаковки и небольшая механическая прочность. Золь-гель методом на основе ТЭОС и полимеров получены пористые композитные микросферы C-SiC, характеризующиеся высокой удельной поверхностью (по БЭТ — $1793 \text{ м}^2/\text{г}$) и хорошей механической прочностью, необходимой для хранения метана [634, 645]. В синтезированных микрогранулах отношение объема газа к объему сорбента составляет 145 (при 3,5 МПа и 25°C).

Полые композитные сферические частицы типа «ядро–оболочка» с контролируемым размером полостей приготовлены из частиц $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ селективным удалением ядра оксида железа в кислой среде [635, 636]. Предварительно гидролизом солей железа синтезируют сферические частицы Fe_2O_3 диаметром 20–400 нм. Далее получают частицы «ядро–оболочка» отложением слоев SiO_2 на поверхности частиц Fe_2O_3 в ходе двухступенчатого процесса: сначала в качестве прекурсора покрытия используют силикат натрия, а затем ТЭОС. После растворения ядра (Fe_2O_3) кислотой образуются сферические частицы, имеющие внутренние полости. Размеры полостей близки к первоначальному размеру ядра Fe_2O_3 , толщина оболочки — около 10 нм. Размер и форма полученных сфер определяются размером и формой использованного гематита как темплатной добавки.

Описан способ синтеза композитных частиц (типа сэндвича) SiO_2 –полистирол–полипиррол, а также полых капсул полипиррола, содержащих подвижные частицы кремнезема во внутренней сфере. Сначала синтезируют композитные частицы «ядро–оболочка» SiO_2 –полистирол, а затем на их поверхности проводят полимеризацию мономерного пиррола. Для получения полых капсул, содержащих внутри подвижные сферы SiO_2 , композитные частицы SiO_2 –полистирол–полипиррол перемешивают в течение 12 ч в тетрагидрофуране (ТГФ) с целью селективного удаления слоя полистирола, находящегося между полипирролом и ядром SiO_2 . Черный осадок после нескольких промываний водой и этанолом высушивают в вакууме. Присутствие полипиррола (ПП) увеличивает электрическую проводимость композита, которая гораздо выше в случае полых капсул, образующихся после удаления ПС [472] (рис. 9.9).

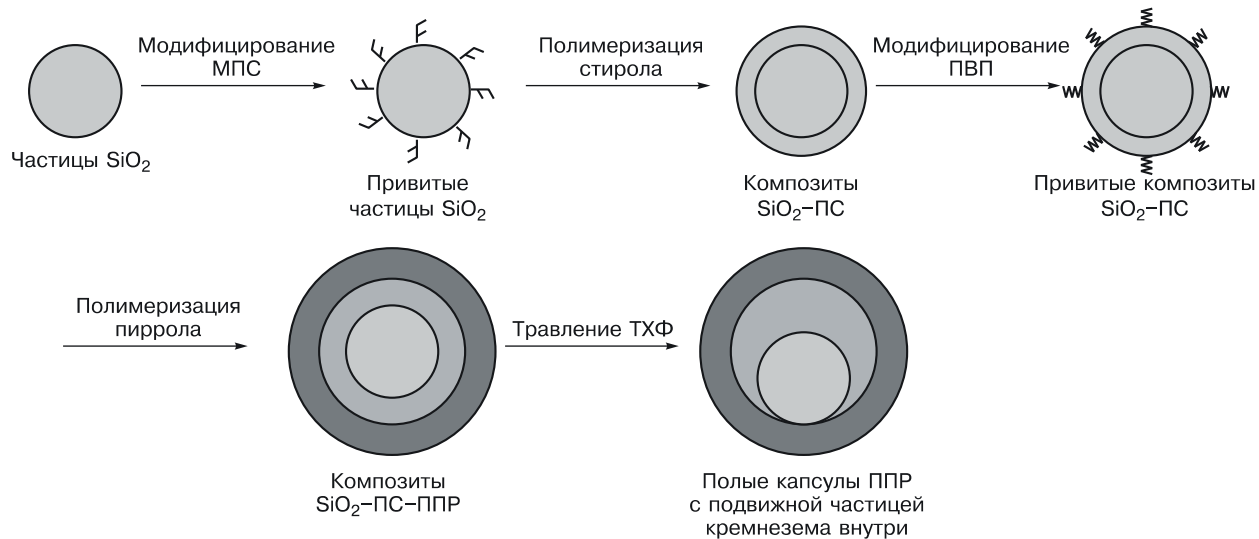


Рис. 9.9. Схема получения композитных частиц SiO_2 -ПС-ПВП и полых капсул с подвижными частицами SiO_2 внутри (ПС — полистирол, ПП — полипиррол, ПВП — поливинилпирролидон, МПС — триметоксипропилметакрилат) [472]

Мезопористые полые сферы кремнезема получены с использованием частиц полистирольного латекса в качестве ядра (темплата) и наночастиц кремнезема МСМ-41 со средним диаметром 100 нм в качестве оболочки [636].

Установлено, что оптимальный диаметр частиц, используемых в качестве абразива и дающих высокий эффект при полировании, составляет 40–100 нм. С целью получения высококачественного абразива синтезированы частицы SiO_2 , имеющие форму кокона [637, 638]. Такие частицы получают золь-гель способом путем добавления с постоянной скоростью раствора тетраметоксисилана в метаноле к смеси воды, аммиака и метанола. Диаметр и форма частиц сильно зависят от температуры, при высокой температуре образуются частицы малого диаметра. Механизм формирования частиц в виде кокона обусловлен образованием агрегатов из первичных частиц на ранней стадии процесса.

1. Стандартная методика синтеза золей по методу Штобера состоит из следующих операций. Например, для получения аморфных частиц кремнезема диаметром 30 нм щелочной гидролиз ТЭОС проводят в водном растворе этанола и аммиака. По этому методу в трехгорлую колбу объемом 500 мл с обратным холодильником при перемешивании добавляют 50 мл этилового спирта, 4 мл деионизированной воды, 5 мл NH_4OH (4,2 М). Колбу нагревают до 60 °С и в раствор добавляют по каплям ТЭОС (28 мас. %) при перемешивании в течение 4 ч. В результате получается белая суспензия, содержащая частицы кремнезема сферической формы со средним диаметром 30 нм [89].

2. Частицы кремнезема размером 30–1000 нм синтезируют гидролизом и конденсацией ТЭОС в спиртовой среде в присутствии аммиака. Реакцию проводят при следующих концентрациях реагентов: $[\text{ТЭОС}] = 0,22\text{--}1,24$ М, низком содержании аммиака $[\text{NH}_3] = 0,81$ [ТЭОС], $[\text{H}_2\text{O}] = 6,25$ [ТЭОС] в изопропанол. Определенное количество деионизированной воды, аммиака и изопропанола перемешивают в течение 10 мин, затем добавляют по каплям расчетное количество ТЭОС при заданной температуре и при перемешивании магнитной мешалкой. После добавления ТЭОС прозрачный раствор постепенно становится мутным вследствие образования суспензии кремнезема. Далее частицы кремнезема выделяют из суспензии центрифугированием, промывают водой и этанолом (четырежды) и высушивают при 150 °С в течение 5 ч. Размер и морфологию полученных частиц анализируют методами просвечивающей спектроскопии и динамического светорассеяния [96].

Сферические частицы со средним диаметром 510 нм получают щелочным гидролизом ТЭОС в растворе этанола при 40 °С в течение 1 ч. Концентрации ТЭОС, H_2O , NH_4OH составляют 0,26; 1,67; 1,07 моль/дм³. Осадок после старения промывают этанолом, потом

дважды дистиллированной водой, фильтруют и высушивают при 50 °С.

3. Образцы стекол. Золь-гель методом на основе ТЭОС, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получены стекла. Исходный золь готовят гидролизом ТЭОС при перемешивании магнитной мешалкой в присутствии 2 N HNO_3 . Молярное отношение $[\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}] : [\text{ТЭОС}]$ поддерживают равным 8. Затем добавляют необходимые количества нитрата кальция или магния. Систему продолжают перемешивать в течение 30 мин и далее выдерживают в течение 3 дней при комнатной температуре до образования геля. Гель нагревают при 70 °С, сушат при 130 °С и окончательно термообработывают при 700 °С [367].

4. Гибридные материалы получают по методу Штобера гидролизом и сополиконденсацией ТЭОС и органосилоксана $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$, где R — алкильные группы (например, октадецилтриметоксисилан C_{18} -ТМС и октадецилтрихлорсилан). В этих материалах ТЭОС выполняет роль прекурсора, связующего для формирования пространственной структуры, а органосилоксаны, содержащие негидролизующиеся органические группы, участвуют как в образовании пространственной сетки, так и обеспечивают поверхность кремнезема функциональными органическими группами. В многокомпонентных системах, полученных золь-гель методом, распределение компонентов зависит от скоростей реакций гидролиза и поликонденсации, агрегации частиц. По стандартной методике 20 мл раствора аммиака разбавляют в 100 мл этанола при перемешивании магнитной мешалкой. В этот раствор добавляют 5 мл раствора ТЭОС в этиловом спирте (1 : 4 по объему), смесь перемешивают в течение 2 ч. Затем 2,10 ммоль органосилоксана разбавляют в этаноле (4 мл) и добавляют по каплям в первый раствор в течение 1 ч 45 мин, смесь дополнительно перемешивают в течение 2 ч. Затем кремнезем сушат под вакуумом, промывают этанолом (5 раз по 10 мл) и окончательно высушивают под вакуумом в течение 16 ч.

Морфология гибридных частиц зависит от отношения C_{18} -ТМС/ТЭОС. При малых количествах C_{18} -ТМС получают сферические частицы, при больших — слоистые образования. Другие параметры синтеза также влияют на морфологию гранул. Гидролиз и конденсация обоих реагентов приводят к образованию сферических гранул. Если ТЭОС предварительно гидролизуются, то гибридные силикаты слоистой структуры образуются при медленном добавлении C_{18} -ТМС в течение длительного времени. Использование CH_3SiCl для обрыва цепи влияет на морфологию частиц, уменьшая

образование слоистых частиц. Размер частиц не зависит от отношения C_{18} –ТМС/ТЭОС. Более крупные частицы образуются, когда ОДС добавляют после предварительной поликонденсации ТЭОС. При гидролизе чистого ТЭОС получаются сферические частицы кремнезема размером 0,5–1 мкм [460].

5. Синтез частиц кремнезем–полистирол типа «ядро–оболочка». Для получения суспензии частиц кремнезема процесс проводят в водно-спиртовом растворе по методике Штобера. Раствор ТЭОС в спирте быстро добавляют в водный раствор этанола и аммиака, реакционную смесь интенсивно перемешивают при 35 °С в течение нескольких часов. Во время этого процесса образуются частицы кремнезема субмикронного размера. Частицы микрометрового размера получают многоступенчатым зародышевым методом. После разбавления в 2 раза в зародышевую суспензию кремнезема добавляют раствор ТЭОС в этаноле (0,3 М). Эту операцию продлевают несколько раз. Получение крупных частиц достигается проведением синтеза в присутствии CH_3COOH для увеличения ионной силы раствора и подавления процесса образования новых частиц на стадии гидролиза. Для модифицирования поверхности частиц в суспензию при перемешивании добавляют метакрилоксипропилтриметоксисилан и выдерживают, продолжая перемешивать, более 0,5 ч. По этой технологии проводят полимеризацию стирола в водно-спиртовой среде в присутствии модифицированных частиц кремнезема. Для этого заданное количество частиц кремнезема диспергируют в 20 мл водно-этанольного раствора (35/65 г/г) при перемешивании. После удаления кислорода азотом в суспензию вводят персульфат калия и *n*-стиролсульфонат натрия, нагревают до 70 °С и добавляют стирол. Реакция продолжается в течение 24 ч. Получают частицы типа «ядро (кремнезем) – оболочка (полистирол)». В зависимости от соотношения реагентов средний размер частиц изменяется от 339 до 1210 нм [446].

6. Синтез наночастиц кремнезема в обратных микроэмульсиях. Процесс проводят по следующей схеме [395]. Получают обратную эмульсию, содержащую Тритон Х-100 (0,97 г), циклогексан (4 мл) и аммиак (14,2%), что соответствует величине $R = 0,5 \div 2$. Далее в раствор по каплям добавляют ТЭОС (16,7 мкл) при интенсивном перемешивании в течение 10–15 мин. Реакцию проводят при температуре 26 ± 1 °С. После этого добавляют раствор NH_4OH и перемешивают еще 24 ч. После завершения реакции для удаления масла и ПАВ частицы кремнезема очищают от примесей многократ-

ным ультрацентрифугированием и редиспергированием ультразвуком в этаноле (двукратно) и в воде (трехкратно). Концентрация полученной суспензии составляет до 4 мас. %. По данным электронной микроскопии, средний диаметр частиц (зависит от условий эксперимента) составляет 15–60 нм.

Вариантом проведения процесса является предварительный гидролиз алкоксида. Для этого воду добавляют по каплям в алкоксид кремния при перемешивании и оставляют на 12 ч. Далее готовят микроэмульсию, в которую потом добавляют такой предварительно гидролизованный алкоксид, и систему перемешивают 10–15 мин. После этого добавляют раствор NH_4OH , продолжают перемешивание в течение 24 ч и удаляют загрязняющие примеси.

7. Получение полых сфер кремнезема. Разработан метод получения монодисперсных полых микросфер кремнезема и титана в микроэмульсиях м/в. Для проведения процесса ТЭОС растворяют в смеси октана и гексадекана, добавляют водный раствор ЦТМАБ и смесь интенсивно перемешивают в течение 5 мин ультразвуком, выдерживают при комнатной температуре в течение 24 ч. Образуется полупрозрачный раствор, представляющий суспензию полых сфер кремнезема. Состав смеси: 100 г H_2O , 0,04 г гексадекана, 0,5–1,0 г ТЭОС, 0,98–0,27 ммоль ЦТМАБ; 0,5–0 г октана. Во время реакции или в процессе сушки октан легко улетучивается, оставляя за собой полые сферы. По данным ^{29}Si -ЯМР, большая часть ТЭОС гидролизуются и конденсируется с образованием $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OSi})_3$ и $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Диаметр полых сфер составляет 100 нм, а толщина оболочки — от 6 до 12 нм. Полученные сферы имеют мезопористую структуру. Удельная поверхность и средний диаметр пор составляют 130,4 $\text{м}^2/\text{г}$ и 17,79 нм соответственно. После прокаливания удельная поверхность увеличивается до 195,9 $\text{м}^2/\text{г}$ из-за разложения ЦТМАБ.

Так как реагент ТЭОС диспергирован в дисперсной фазе и нерастворим в дисперсионной среде, то каждая мини-капля может рассматриваться как нанореактор, способный генерировать наночастицы определенной морфологии. Молекулы ТЭОС диффундируют к поверхности капли и в результате гидролиза и конденсации образуют оболочки кремнезема на межфазной поверхности масло/вода. В процессе сушки после удаления октана получают наноразмерные полые сферы кремнезема. Отличительной особенностью процесса является то, что концентрация использованного ПАВ ниже ККМ, а реакции гидролиза и конденсации ТЭОС происходят без добавления кислоты или основания [455].

8. Формирование полислоев органических веществ на частицах SiO_2 . В работе [452] описана методика последовательной адсорбции катионного полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) и анионного полистиролсульфоната натрия (ПСС) на монодисперсных частицах кремнезема диаметром $\sim 1,5$ мкм, удельной поверхностью $2,19 \text{ м}^2/\text{г}$ и концентрацией (2 об. %) при комнатной температуре без добавления солей. На первой стадии высушенные частицы кремнезема медленно добавляют в раствор полиэлектролита для адсорбции молекул ПДАДМАХ на ядрах SiO_2 . Далее суспензию обрабатывают ультразвуком и затем центрифугируют. Второй слой формируют адсорбцией анионного полимера (ПСС) на частицах SiO_2 . После центрифугирования и удаления остаточного количества ПДАДМАХ частицы диспергируют в растворе анионного полимера. Полученную суспензию обрабатывают ультразвуком, перемешивают, а избыток полиэлектролита удаляют центрифугированием. Исследования показали, что вследствие высокого ионного заряда полиионов адсорбционное равновесие устанавливается быстро (менее чем за 30 мин).

9. Золь-гель технология приготовления полиимид-кремнеземных гибридных пленок. В раствор полиимида в 1-метил-2-пирролидоне вводят необходимое количество ТЭОС при pH 2, сшивающий агент, соляную кислоту и дистиллированную воду [441]. Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора. Далее гибридный раствор распыляют на поверхность стеклянной пластины, при 50°C для удаления большей части растворителя снимают пленки со стекла и высушивают под вакуумом 24 ч при $170\text{--}180^\circ\text{C}$ для удаления оставшегося растворителя. Прозрачность композитных пленок уменьшается с ростом концентрации ТЭОС. Частицы кремнезема размером $40\text{--}100$ нм в полиимидной матрице формируют пространственную структуру. При содержании кремнезема менее 10% механические свойства гибридных пленок улучшаются в результате межфазных взаимодействий и поперечного связывания частиц. Температура стеклования гибридных материалов увеличивается с ростом содержания неорганической фазы на $15\text{--}20^\circ\text{C}$. Пленки показывают высокие характеристики при испытании на проницаемость и селективность для смеси этанол-вода.

10. Органомодифицированные частицы кремнезема. Готовят раствор NH_4OH (0,9 М) в 100 мл этилового спирта, добавляют раствор ТЭОС (конечная концентрация в этаноле 0,25 М) и интенсивно перемешивают при 40°C . После образования частиц кремнезема, что проявляется в помутнении золя (примерно через 5 мин после на-

чала реакции гидролиза–поликонденсации), в реакционную смесь в течение 30 мин при перемешивании добавляют винилтриэтоксисилан (ВТЭОС). Соотношение ТЭОС/ВТЭОС составляет от 95 : 5 до 80 : 20. Образующийся белый осадок центрифугируют, промывают водой и этиловым спиртом несколько раз. Конечный продукт сушат в течение 12 ч под вакуумом. Частицы, имеющие структуру «ядро (кремнезем) — оболочка (органическая)», получены через 30 мин реакции [447].

11. Композитные наночастицы Fe_3O_4 и SiO_2 . Композитные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2$ получают двумя методами. Первый основан на использовании микроэмульсионных систем, в которых капельки воды диспергируют в непрерывной органической фазе, а наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2$ образуются при гидролизе и конденсации ТЭОС, который диффундирует из органической фазы в капельки воды. Второй способ основан на реакции Штобера, когда кремнезем образуется при гидролизе и конденсации ТЭОС в смеси этанола и аммиака. Наночастицы Fe_3O_4 добавляют в реакционную систему на стадии агрегации первичных частиц. Осаждение первичных частиц кремнезема на частицах Fe_3O_4 приводит к образованию композитных наночастиц [485–487]. Для получения наночастиц Fe_3O_4 свежеприготовленную смесь (20 мл) хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,7 мМ) и хлорное железо $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,35 мМ) добавляют в раствор аммиака (110 мл, 1,5 М) в среде азота при быстром перемешивании. Через 30 мин осадок отделяют магнитной декантацией и трижды промывают водой. Магнитные наночастицы диспергируют в воде ультразвуковой обработкой в течение 10 мин. Далее смесь этанол (50 мл) + вода (1 мл) + аммиак (1,7 мл) и 300 мкл ТЭОС добавляют в трехгорлую колбу на водяной бане при 40 °С. Затем при механическом перемешивании добавляют в колбу наночастицы Fe_3O_4 . По этой же методике формируют покрытия на поверхности других наночастиц в водной среде, например, получают композитные наночастицы ZnS-Mn-SiO_2 и Au-SiO_2 .

12. Синтез мезопористых частиц модифицированным методом Штобера. Мезопористые сферические частицы кремнезема синтезируют по следующей общей схеме. На первой стадии получают плотные частицы кремнезема гидролизом ТЭОС, используя методику Штобера. Затем поверхность частиц обрабатывают катионным ПАВ и проводят дальнейший процесс гидролиза и поликонденсации при добавлении ТЭОС, что приводит к формированию мезопористой оболочки кремнезема на плотных частицах

(ядрах). Более детально процесс включает следующие операции. В раствор (1000 мл этанола и 80 мл деионизированной воды) добавляют 40 мл водного аммиака (28 мас. %). После перемешивания в течение 30 мин в полученный раствор добавляют 60 мл ТЭОС и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 6 ч. При этом получают твердые частицы кремнезема размером 400 нм. На следующей стадии на частицах кремнезема формируют мезопористую оболочку. Существуют различные варианты проведения этого процесса. Например, при использовании октадецилтриметоксисилана (C_{18} -ТМС) образуются частицы кремнезема, состоящие из твердого ядра и неупорядоченной мезопористой оболочки. Если в роли ПАВ выступает цетилтриметиламмоний бромид (C_{16} -ТМАБ), мезопористая оболочка имеет упорядоченную структуру. В этом случае суспензию частиц в маточной среде (200 мл) разбавляют дистиллированной водой (400 мл) и перемешивают в течение 30 мин. Далее раствор C_{16} -ТМАБ ($6,59 \cdot 10^{-3}$ моль) в дистиллированной воде (40 мл) и этаноле (20 мл) быстро добавляют в ранее полученную суспензию при интенсивном перемешивании. Через 30 мин в реакционную смесь вносят ТЭОС (4,3 мл). Перемешивание продолжают в течение ночи. Полученные частицы кремнезема выделяют центрифугированием, высушивают при 343 К в течение ночи и далее прокалывают при 823 К на воздухе в течение 6 ч, чтобы получить на выходе частицы кремнезема, содержащие твердое ядро и упорядоченную мезопористую оболочку [552, 555].

13. Синтез мезопористого кремнезема с использованием коммерческого золя *SNOWTEX* в качестве прекурсора, электролитов (нитрата аммония и хлорида натрия) и стабилизатора поперечносшитого геля полиакриламида. Методика синтеза [557]: 5 мл золя кремнезема (10 мас. %) добавляют по каплям в 5 мл раствора NH_4NO_3 или $NaCl$ заданных концентраций при перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 ч при комнатной температуре. Далее в суспензию добавляют при перемешивании водорастворимый мономер акриламид (АМ), сшивающий агент N,N' -метиленабисакриламид (МБАМ) и инициатор персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ при массовом соотношении компонентов 2 АМ : 0,02 МБАМ : 0,01 $(NH_4)_2S_2O_8$: 1 SiO_2 . После сшивания мономера и растворения инициатора суспензию перемешивают еще в 10 мин и обрабатывают ультразвуком в течение 5 мин. Затем суспензию нагревают при 90 °С 30 мин и высушивают в течение ночи при 90 °С. Полученную твердую массу нагревают от 500 °С до

700 °С со скоростью 2 °С/мин в среде азота для спекания частиц кремнезема. Карбонизированный полимерный гидрогель окончательно удаляют прокаливанием при 500 °С в течение 5 ч до образования мезопористых сфер кремнезема. Мезопористость можно изменять путем варьирования размера частиц прекурсора, что отличает метод от темплатного, когда размер пор лимитируется размером молекул темплата. Были получены мезопористые частицы кремнезема диаметром 0,5–1,6 мкм, $s_{уд}$ по БЭТ 31–123 м²/г. Размер пор изменялся от 14,1 до 28,8 нм при увеличении начального диаметра частиц от 20–30 нм до 70–100 нм.

14. Зародышевый метод синтеза мезопористых частиц кремнезема основан на использовании предварительно полученных частиц кремнезема (зародышей) диаметром 400 нм. Процесс заключается в том, что к суспензии зародышей при медленном перемешивании добавляют предварительно приготовленный раствор ТЭОС в этаноле и определенный объем C₁₆–ТМС. Одновременно вносят раствор аммиака и этанола. Реагент ТЭОС–этанол держат под слоем азота, чтобы избежать реакций гидролиза и конденсации в каплях перед добавлением в зародышевую суспензию. Реагент добавляют медленно (в течение 2 дней), затем смесь центрифугируют несколько раз для удаления аммиака и этанола. Частицы сушат при 100 °С, затем нагревают до 600 °С. Полученные частицы имеют размер от 300 до 1000 нм и узкую кривую распределения по размерам. Использование зародышей размером 400 нм дает возможность получать мезопористые частицы диаметром 1000 нм [128].

15. Микро/мезопористый кремнезем. Для получения прекурсора кремнезема использован алкоксид кремния (ТМОС), ПАВ (октадецилтриметиламмоний хлорид, C₁₈–ТМАХ). Смесь ТМОС и ПАВ наносят на подложку стекла, на которой предварительно формируется методом погружения слой плотно упакованных частиц латекса. Полученные пленки медленно высушивают при комнатной температуре, затем частицы полистирола экстрагируют промыванием тетрагидрофураном, а ПАВ удаляют экстракцией раствором этанола и HCl. После этих процедур в структуре кремнезема остаются макросферические полости, образованные частицами латекса. Макропористые оболочки кремнезема содержат макропоры диаметром 390 нм и толщиной стенок 30 нм. Мезопористые оболочки кремнезема имеют удельную поверхность 367 м²/г, диаметр мезопор — 2,9 нм, толщина стенок — 1,8 нм. Показатель преломления пористого кремнезема равен 1,05, что ниже этого показателя

для кремнезема (1,44) и близко соответствует показателю преломления воздуха. Полученный мезо/микропористый кремнезем содержит комбинацию пор различного размера и может быть использован в катализе, адсорбционно-сорбционных процессах, оптике [591].

16. Микро/мезопористые мембраны получены на макропористой подложке из тетраэтилортосиликата, спиртов (метанола, этанола или пропанола), деионизированной воды при молярном соотношении 1 : 4 : 2,5. Смесь выдерживают при 30 °С до образования геля. Гель сушат при 30 °С. После испарения спирта, растворителя и остаточной воды получают микропористый материал, пригодный для высокотемпературных условий эксплуатации мембран. Удельная поверхность составляет 800–1000 м²/г. Порошки и пленки на подложках (серия МСМ-41) получают из композиции со следующим молярным соотношением компонентов — 1,0 SiO₂ : 0,48 ЦТМАБ : 0,48 ТМАОН : 0,29 Na₂O : 45 H₂O или 1,0 ТЭОС : 0,48 ЦТМАБ : 0,5 NaOH : 60 H₂O. Значение pH системы доводят до 9,5–10 введением H₂SO₄. После продолжительного перемешивания смесь наносят на пористые оксидные диски. Дополнительная обработка на подложке приводит к образованию порошка или пленки [625].

17. Синтез полых частиц кремнезема. Эмульсионный золь-гель синтез разработан для получения полых частиц кремнезема различной формы микрометрового размера. Для получения пористых частиц кремнезема использованы два типа полимеров — полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливинилпирролидон (ПВП). Сначала в фазе масла (октиловом спирте) растворяют 45 г гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) и выдерживают при 80 °С в течение 4 ч, затем при 40 °С в течение 30 мин. Добавляют ПАВ с низким показателем ГЛБ (3% Спан-80). ГПЦ и Спан-80 необходимы для увеличения устойчивости эмульсии. При подготовке водной фазы, содержащей ПЭГ или ПВП, важна последовательность приготовления растворов. Сначала в воде растворяют ПЭГ (2–6 мас. %) и ПАВ с высоким показателем ГЛБ (5 мас. % Твин-20) при перемешивании в течение 20 мин магнитной мешалкой, добавляют катализатор NH₄OH. Далее водный раствор добавляют к фазе масла при перемешивании при 40 °С в течение 1 ч. Массовое отношение масла к воде выдерживают равным 1 : 9. В полученную таким образом эмульсию добавляют реагент ТЭОС. Молекулы ТЭОС растворяются в непрерывной фазе (дисперсионной среде), однако в ходе гидролиза они начинают растворяться в водной фазе (каплях) эмульсии. Во всех

опытах молярное отношение $[H_2O] : [TЭОС]$ составляет 4. Для получения полых частиц кремнезема процесс проводят в смесителе с плоским дном при медленном перемешивании маленькой магнитной мешалкой в течение 14 ч. После завершения реакции образцы центрифугируют. Для удаления органических примесей частицы после центрифугирования промывают этанолом, затем сушат при 40 °С в течение дня и окончательно прокаливают на воздухе при 600 °С в течение 6 ч. При прокаливании полимер, ПАВ и вода, заключенные внутри частиц, удаляются.

Получение пористых частиц кремнезема сильно зависит от образования водородных связей между молекулами воды и ПЭГ. Важным фактором образования пористых сфер является вязкость внутренней (водной) фазы. Полые сферы кремнезема получены при концентрациях ПЭГ и ПВП 6 и 10 мас. %, в то время как при концентрациях 2 мас. % ПЭГ и 3,5 мас. % ПВП образуются частицы с плотной структурой. Увеличение концентрации ГПЦ от 0,8 до 1,4 мас. % способствует образованию частиц сферической формы и монодисперсному распределению по размерам [472].

18. Полые композитные частицы кремнезема, имеющих внутреннюю пустоты и содержащих оболочку серебра, получают в несколько стадий. На первой стадии готовят раствор гидроксипропилцеллюлозы в *n*-дециловом спирте, в который добавляют поверхностно-активное вещество Спан-80 с низким показателем ГЛБ (фаза масла). Водной фазой является раствор аммиака — катализатор реакции. Для получения эмульсии водную фазу при перемешивании по каплям добавляют в фазу масла, поддерживая отношение массы водной фазы к массе масла равным 1 : 9. На втором этапе в полученную эмульсию м/в добавляют ТЭОС. После проведения реакции в течение 1 ч в эмульсию добавляют 3-меркаптопропилтриметоксисилан (МПТМС), необходимый для закрепления на поверхности тиольных групп. После окончания реакции образец центрифугируют. Осадок промывают спиртом два раза для удаления полимера, *n*-децилового спирта, ПАВ, а затем частицы высушивают. Следующая стадия заключается в формировании оболочки серебра на поверхности полых сфер кремнезема. Высушенные полые частицы кремнезема диспергируют в этиленгликоле и добавляют поливинилпирролидон (ПВП). Для полного растворения ПВП смесь медленно перемешивают в течение 1 дня, добавляют $AgNO_3$ и нагревают в колбе с обратным холодильником. Процесс заключается в том, что часть ионов серебра взаимодействует с тиольными группами на поверхности кремнезема с расщеплением связей S—H и образованием

связей S–Ag. При добавлении этиленгликоля ионы Ag^+ восстанавливаются до Ag^0 . Образующиеся ядра серебра зарождаются на поверхности полых сфер кремнезема, модифицированных МПТМС, и далее образовавшиеся частицы растут. В конечном продукте сферические наночастицы серебра размером ~ 50 нм равномерно распределяются по поверхности частиц кремнезема, имеющих полую структуру [484].

19. Нанотрубки кремнезема синтезированы в присутствии темплата — игольчатых наночастиц CaCO_3 . Порошки CaCO_3 диспергируют в деионизированной воде для образования суспензии с концентрацией ~ 200 г/л. Далее водный раствор триметилцетиламоний бромида (C_{16} –ТМАБ), этанола и аммиака постепенно добавляют к суспензии при массовом соотношении компонентов $\text{CaCO}_3 : \text{C}_{16}$ –ТМАБ : этанол : аммиак = 4 : 1 : 24 : 5, pH смеси > 11 . После перемешивания в течение 15 мин в смесь добавляют тетраэтилортосиликат (при массовом отношении кремнезема к карбонату кальция 15–20%), перемешивают еще 2 ч и затем фильтруют. Порошок после промывания этанолом и высушивания при 90°C прокаливают при 550°C в течение 5 ч для удаления ПАВ. Темплат карбонат кальция удаляют из системы при погружении образцов в раствор HCl при pH $< 1,0$ на 16 ч. Опыты показали, что молекулы ферментов адсорбируются не только на внешней поверхности, но и за короткое время попадают во внутреннюю часть нанотрубок (более 350 мг/г SiO_2), что существенно больше в сравнении с обычным пористым кремнеземом (меньше 50 мг/г) и мезопористым кремнеземом (меньше 100 мг/г) [651, 652].

20. Сферические мезопористые частицы кремнезема диаметром 4–6 мкм получены с использованием в качестве темплатов полиэтиленгликоля (ПЭГ) и метилцеллюлозы (МЦ). Выбор полимеров основан на способности полиэтиленгликоля образовывать водородные связи, а метилцеллюлозы — жидкокристаллических структур в водных растворах. На первом этапе получают жидкокристаллическую структуру на основе смеси полиэтиленгликоля и метилцеллюлозы. Далее в эту смесь (0,2 г), содержащую около 1 мас. % водорастворимых полимеров, добавляют 0,4 г триблок-сополимера F-127 ($\text{OEt}_{106}\text{OP}_{70}\text{OE}_{106}$) и при перемешивании 20 г раствора 0,1 М HCl . Затем добавляют 1,9 г ТЭОС. Результирующую смесь перемешивают 16 ч при комнатной температуре, далее нагревают в автоклаве при 100°C в течение 24 ч. Полученный твердый продукт фильтруют, промывают дистиллированной водой и этанолом, сушат на воздухе при 80°C и затем прокаливают при 550°C 6 ч. Добавление ПЭГ спо-

способствует формированию сферических частиц микрометрового размера, содержащих мезопоры размером от 2,5 до 3,0 нм, с удельной поверхностью от 744 м²/г до 861 м²/г. Проведение процесса в гидротермальных условиях ускоряет коагуляцию и фазовое разделение коллоидного кремнезема. Для оптимизации процесса интенсивно используют метилцеллюлозу. Метилцеллюлоза в водной среде образует термообратимые гидрогели, представляющие трехмерную структурную сетку из полимерных цепей, поперечно сшитых за счет физических или химических связей и включающих большой объем воды [649].

21. Композитные частицы, состоящие из ядра и оболочки, получены при отложении частиц SiO₂ на стержневидных частицах бората меди [606]. Аморфные частицы кремнезема диаметром 30 нм синтезируют щелочным гидролизом ТЭОС в водном растворе этанола и аммиака по методу Штобера. Для получения частиц борат меди–SiO₂ к полученной дисперсии кремнезема при перемешивании добавляют водный раствор Na₂B₄O₇ · 10H₂O (1 моль/л), затем по каплям раствор CuSO₄ · 5H₂O (1 моль/л). Реакцию продолжают в течение 10 ч при 60 °С. Таким методом получены стержнеобразные частицы диаметром около 100 нм и длиной 1000 нм. В конце процесса систему центрифугируют, частицы промывают этанолом и дистиллированной водой, высушивают.

22. Мезопористые титан-силикатные композиты получают двухстадийным процессом с использованием полиэтиленгликоля (20 000) в качестве темплата [600]. На первой стадии неорганические прекурсоры тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и тетрабутилтитанат (ТБТТ) импрегнируют в полиэтиленгликоль при надкритическом давлении CO₂ и температуре. Далее проводят гидролиз прекурсоров ТЭОС и ТБТТ, затем прокаливают осадки для удаления органических веществ. В результате получают пористый титан-кремнеземный композит со структурой анатаза и удельной поверхностью (по БЭТ) до 301,98 м²/г. Микроструктура и макросвойства композитов TiO₂–SiO₂ зависят от давления CO₂ при проведении сушки в надкритических условиях. Композитные частицы имеют сферическую или кубическую форму и содержат пустоты.

23. Синтез мезопористых структур. В качестве темплата используют смесь катионного и анионного ПАВ. Цетилтриметиламмоний бромид и октилсульфат натрия растворяют в 25 мл воды (рН 5,6), добавляют 25 мл раствора NaOH (рН 13). Суммарная концентрация ПАВ — 60 мМ. В полученный раствор добавляют 2,735 г ТЭОС, смесь перемешивают в течение 24 ч. Полученную взвесь

фильтруют, промывают водой и высушивают при 393 К в течение 10 ч. Далее частицы кремнезема прокаливают в течение 6 ч при 773 К. По данной методике получен мезопористый материал с контролируемым размером пор от 3,22 до 3,66 нм. Морфология пористой структуры зависит от соотношения концентраций анионного и катионного ПАВ [540].

24. Синтез наночастиц серебра, покрытых оболочкой кремнезема. Наночастицы, покрытые толстой оболочкой серебра, проявляют химическую нестабильность в присутствии аммиака, легко окисляются, становятся растворимыми и бесцветными. Для предотвращения растворения ядер серебра процессы гидролиза и конденсации ТЭОС проводят по методу Штобера с использованием различных аминов. Свежеприготовленный водный раствор (500 мл) AgClO_4 (20 М) добавляют при интенсивном перемешивании к 100 мл водного раствора NaBH_4 (0,3 М) и цитрата натрия (1 М), охлажденного водой со льдом. В течение нескольких минут смесь желтеет, что указывает на присутствие наночастиц серебра. Образуются сферические наночастицы серебра размером 10 нм. Далее коллоидное серебро добавляют в раствор ТЭОС в этаноле, потом быстро вводят водный раствор диметиламина. Концентрация ТЭОС и воды в смеси составляет от 0 до 4 мМ и от 11,1 до 20 М соответственно. Для наращивания оболочки кремнезема вводят дополнительное количество ТЭОС до суммарной концентрации 6–15 моль. Концентрация серебра составляет 0,018 мМ. Толщина оболочки кремнезема изменяется от 28 до 76 нм при концентрации ТЭОС от 1 до 15 мМ, воды 11,1 мМ и ДМА 0,8 М. Оптические спектры наночастиц серебра с оболочкой из кремнезема хорошо согласуются с предсказаниями теории Ми [483].

25. Синтез наночастиц $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ типа «ядро–оболочка». Использование микроэмульсий позволяет решать задачу включения титана в структуру кремнезема. Процесс является многостадийным. Сначала синтезируют наночастицы TiO_2 в микроэмульсиях обратного типа, состоящих из *n*-гексана–воды–АОТ. Микроэмульсию АОТ получают при отношении вода/ПАВ $R = 10$. Для этого 1,1276 г АОТ и 0,46 г воды смешивают в течение 3 ч. Затем добавляют 80 мл *n*-гексана и обрабатывают систему ультразвуком для получения микроэмульсии. Через три дня после добавления 1,4 мл TiCl_4 в результате реакции гидролиза, удаления HCl и *n*-гексана под вакуумом получают наночастицы TiO_2 . Порошок прокаливают для удаления АОТ при 540 °С в течение 7 ч. На следующем этапе к полученному мезопористому материалу добавляют смесь 11,6 мл ТЭОС и 2 мл

воды, перемешивают 10 мин. Затем по каплям прибавляют раствор 1,1 г NaOH в 20 мл воды при перемешивании. В полученный мезопористый материал добавляют 7,65 г додецилтриметиламмоний бромида. Образовавшийся гель перемешивают в течение 3 мин и затем оставляют на 48 ч в автоклаве при 100 °С. Гель фильтруют и промывают водой, высушивают при комнатной температуре. Окончательно гель прокаливают 7 ч при 540 °С.

Получение частиц кремнезема, содержащих оболочку TiO_2 , проводят в две стадии. Сначала синтезируют наночастицы кремнезема в микроэмульсии ТЭОС–масло. На второй стадии полученную эмульсию добавляют в микроэмульсию ПАВ–*n*-бутоксид титана. Происходит реакция гидролиза буюксида титана и отложение TiO_2 на частицах SiO_2 с образованием гибридных частиц размером 30–40 нм [491].

26. Инкапсулирование ферментов при проведении золь-гель синтеза вблизи нейтральных значений pH. В этом процессе [430] предусмотрено минимальное использование органических растворителей, способных вызывать денатурацию ферментов. Методика включает две стадии. Сначала синтезируют наночастицы кремнезема золь-гель методом. Для этого ТЭОС смешивают с водным раствором HCl и перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Этанол, образующийся при гидролизе, удаляют в ротационном испарителе при комнатной температуре (в этих условиях испарение воды незначительно). Фосфатный буферный раствор (pH 10) добавляют в микроэмульсию при низкой температуре (0 °С) для установления pH реакционной смеси 6,0. Затем эмульсию разбавляют раствором, содержащим белки-ферменты, и буферным раствором до установления pH 7,4. Реакционную эмульсию быстро впрыскивают в *n*-гексан, после интенсивного перемешивания суспензия превращается в стабильную прозрачную микроэмульсию. Суспензию выдерживают в течение 90 мин перед дальнейшим использованием для полной конденсации силанольных групп. Далее в ротационном испарителе при комнатной температуре удаляют половину *n*-гексана, добавляют водный раствор этанола и N-метилпирролидона (N-МП). Смесь снова помещают в ротационный испаритель для полного удаления гексана. Прозрачную суспензию разбавляют растворами *Плюроники* F-127 в этаноле и раствором N-МП в воде. Далее суспензию подвергают ультрафильтрации с использованием целлюлозных мембран (миллипор).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. К. Химия кремнезема / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 712 с.
2. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. 208 с.
3. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. 309 с.
4. Оккерсе К. Пористый кремнезем // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 233–284.
5. Goto K. Effect of pH on polymerization of silicic acid // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 7. P. 1007–1008.
6. Okamoto G., Okura T., Goto K. Properties of silica in water // Geochim. Cosmochim. Acta. 1957. V. 12. № 1. P. 123–132.
7. Brady A. P., Brown A. G., Huff H. The polymerization of aqueous potassium silicate solutions // J. Colloid Sci. 1953. V. 8. № 2. P. 252–276.
8. Kitashara S. The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica // Rev. Phys. Chem. Japan. 1960. V. 30. № 2. P. 131–137.
9. Richardson E. Some studies on silica dust and silicic acid. The influence of selected polyhydroxy compounds of silicic acid and the solubility of silica // J. Appl. Chem. 1959. V. 9. № 7. P. 371–378.
10. Richardson E, Waadams I. A. Use of the silico-molybdate reaction to investigate the polymerization of low molecular weight silicic acid in dilute solutions // J. Appl. Chem. 1959. V. 7. № 7. P. 42–44.

11. *Greenberg S. A., Sinclear D.* The polymerization of silicic acid // *J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. № 5. P. 435–440.
12. *Greenberg S. A.* Polymerization of silicic acid in alkaline solutions. A kinetics study // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 27. № 115. P. 523–527.
13. *Alexander G. B.* The polymerization of monosilicic acid // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 8. P. 2094–2096.
14. *Iler R. K.* Polymerization of polycilicic acid derived from 3.3 ratio sodium silicate // *J. Phys. Chem.* 1953. V. 57. № 6. P. 604–607.
15. *Клементьева Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.* Изозлектрическая точка и устойчивость золей поликремниевой кислоты // *Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах: Сб. / Под ред. Б. В. Дерягина.* М.: Наука, 1972. С. 76–78.
16. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Под ред. *Б. Н. Ласкорина.* М.: Атомиздат, 1977. 303 с.
17. *Беляков В. Н. и др.* Зависимость констант ионизации кремниевых кислот от степени их полимеризации // *Укр. хим. журн.* 1974. Т. 40. № 3. С. 236–237.
18. *Воронков Н. Г., Южелевский Ю. А., Милешкевич В. Г.* Силоксановая связь и ее влияние на строение и физические свойства кремнийорганических соединений // *Успехи химии.* 1975. Т. 44. № 4. С. 715–743.
19. *Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф., Давыдова В. П.* О взаимном влиянии связей типа Si–O и Si–O–(Si) // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 158. № 3. С. 648–651.
20. *Воронков М. Г., Дейч А. Я.* Донорно-акцепторные свойства силоксановой связи // *Журн. структурн. химии.* 1964. Т. 5. № 3. С. 482–489.
21. Химическая связь и строение молекул: Сб. К 90-летию со дня рождения Я. К. Сыркина / Под ред. В. И. Нефедова. М.: Наука, 1984. 279 с.
22. *Воронков М. Г.* О межатомных расстояниях и природе связи Si–O в силикатах // *Докл. АН СССР.* 1961. Т. 138. № 1. С. 106–109.
23. *Стрелко В. В.* Механизм полимеризации кремниевых кислот // *Коллоид. журн.* 1970. Т. 33. № 3. С. 430–436.
24. *Baumann H.* Polymerization and depolymerization de kieselsäure unter verschiedenen bedingungen // *Kolloid. Z.* 1959. Bd. 162. № 1. P. 28–35.

25. *Baumann H.* Analytische unterscheidung von oligokieselsäuren // *Z. Anal. Chem.* 1966. Bd. 217. № 4. P. 241–247.
26. *Jorgensen S. S.* Solubility and dissolution kinetics of precipitated amorphous silica in 1 M NaClO₄ at 25 °C // *Acta Chem. Scan.* 1968. V. 22. № 1. P. 335–341.
27. *Bishop A. D., Bear J. L.* The thermodynamic and kinetics of polymerization of silicic acid in dilute aqueous solution // *Thermochim. Acta.* 1972. V. 3. № 5. P. 399–409.
28. *Coudurier M., Baudru B., Donnet J. B.* Etude de la polycondensation de l'acide disilique // *Bull. Soc. Chim. France.* 1971. № 9. P. 3154–3160.
29. *Попов В. В.* Механизм процесса поликонденсации кремниевой кислоты в водной среде: Дис. ... канд. хим. наук / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1982. 117 с.
30. *Fleming B. A.* Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. V. 110. № 1. P. 40–64.
31. *Ashley K. D., Inns W. B.* Control of physical structure of silica-alumina catalyst // *Industr. Engng. Chem.* 1952. V. 44. № 12. P. 2857–2863.
32. *Bartolin M., Guyot A.* Preparation of uniform silica spheres // *Colloid and Polymer Sci.* 1975. V. 253. № 8. P. 623–634.
33. *Turkevich J., Bartolin M.* Formation of silica gels and sols for use as catalysts // *Rev. Inst. Mex. Petr.* 1976. V. 8. № 3. P. 87–95.
34. *Shimada K., Tarutani T.* The kinetics of the polymerization of silicic acid // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1980. V. 53. № 12. P. 3488–3491.
35. *Шабанова Н. А. и др.* Исследование старения кремниевых кислот в водных растворах // *Получение и применение гидрозолей кремнезема. Тр. МХТИ.* 1979. Вып. 107. С. 52–58.
36. *Шабанова Н. А., Попов В. В., Фролов Ю. Г.* Исследование поликонденсации кремниевой кислоты в водных растворах / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1981. 16 с. Деп. в ВИНТИ 8.01.1981. № 125-81.
37. *Антипин Л. М. и др.* О превращениях кремниевых кислот, полученных гидролизом тетраэтоксисилана // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1981. Т. 24. № 2. С. 154–156.
38. *Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Попов В. В.* Механизм поликонденсации кремниевой кислоты в разбавленных растворах / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1982. 14 с. Деп. в ВИНТИ 4.10.1982. № 5043-82.

39. *Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Попов В. В.* Поликонденсация кремниевой кислоты в водной среде. Влияние концентрации кремниевой кислоты // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 2. С. 382–386.
40. *Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Попов В. В.* Влияние температуры и рН на поликонденсацию кремниевой кислоты в водной среде // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 179–182.
41. *Шабанова Н. А., Фролов Ю. Г.* Кинетика поликонденсации и гелеобразования в водной кремниевой кислоте // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28. № 11. С. 1–14.
42. *Шабанова Н. А., Попов В. В., Фролов Ю. Г.* Поликонденсация и фазообразование в водных растворах кремниевой кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28. № 6. С. 58–62.
43. *Шабанова Н. А.* Кинетика поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 115–122.
44. *Шабанова Н. А.* Синтез и агрегативная устойчивость концентрированных гидрозолей кремнезема: Дис. ... д-ра хим. наук / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1985. 398 с.
45. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1972. 554 с.
46. *Мышляева Л. В., Краснощеков В. В.* Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 94 с.
47. *Strickland J. D. H.* The preparation and properties of silica-molybdcic acid. I. The properties of alpha silicomolybdcic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 4. P. 862–867.
48. *Strickland J. D. H.* The preparation and properties of silica-molybdcic acid. II. The preparation and properties of β -silicomolybdcic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 4. P. 868–871.
49. *Strickland J. D. H.* The preparation and properties of silica-molybdcic acid. III. The combination of silicate and molybdate // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 4. P. 872–876.
50. *Бусев А.И.* Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 302 с.
51. *O'Connor T. L.* The reaction rates of polysilicic acid with molybdcic acid // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 1. P. 1–5.
52. *Thilo E., Wieker W., Stage H.* Über beziehungen an kieselsäuren // Z. Anorgan. Allgem. Chem. 1965. Bd. 340. № 5–6. P. 261–276.
53. *Govett G. J. S.* Critical factors in the colorimetric determination of silica // Anal. Chime. Acta. 1961. V. 25. № 1. P. 69–80.

54. Немодрук А. А., Безрогова Е. В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1992. 169 с.
55. Mullin J. B., Riley J. P. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters // *Analytica Chimica Acta* Volume. 1955. V. 12. P. 162–176.
56. Frank H., Giller M. Susgest untersuchungen an kieselsäuren // *Z. Anorgan. Allgem. Chem.* 1964. Bd. 331. № 5–6. P. 249–255.
57. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization // *J. Colloid Sci.* 1981. V. 84. № 2. P. 559–563.
58. Богданова В. И. Реакция между силикат- и молибдат-ионами как способ оценки полимерности кремнекислот // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим.* 1970. Вып. 2. № 4. С. 82–87.
59. Iler R. K. Isolation and characterization of particle nuclei during the polymerization of silicic acid to colloidal silica // *J. Colloid. Interface Sci.* 1980. V. 75. № 1. P. 138–148.
60. Hoebbel D., Wieker W. Die papierchromatographische unter-suchung von kondensierten silicaten und kieselsäuren // *Z. Allg. Chem.* 1969. Bd. 366. № 3–4. P. 139–151.
61. Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло. М.: Пром-стройиздат, 1956. 169 с.
62. Соколович В. Е. Ускоренный объемный метод определения кремниевой кислоты в растворах жидкого стекла // *Заводск. лаб.* 1963. Т. 29. № 10. С. 1178–1179.
63. Растегин Ю. И., Фролов Ю. Г., Матвеева Г. Н. Определение кремнезема в водных растворах силикатов щелочных метал-лов / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1980. 12 с. Деп. в ВИНТИ 7.01.1980. № 103-80.
64. Sears G. W. Jr. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide // *Anal. Chem.* 1956. V. 28. № 12. P. 1981–1983.
65. Duc M., Adekola F., Lefuvre G., Fédoroff M. Influence of kinetics on the determination of the surface reactivity of oxide suspensions by acid–base titration // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2006. V. 303. № 1. P. 49–55.
66. Parks G. A. In: Hochella M. F., White A. F. (eds.) *Mineral–water interface geochemistry*. Washington: Mineral Society of America, 1990. P. 133.
67. Wang Y. et al. Interface chemistry of nanostructured materials: ion adsorption on mesoporous alumina // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 254. P. 23–30.

68. Block L., De Bruyn P.L. The ionic double layer at the ZnO/solution interface: I. The experimental point of zero charge // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 32. P. 518–526.
69. La Mer V. K., Dinegar R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 11. P. 4847–4854.
70. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд. М.: Химия, 1989. 464 с.
71. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.
72. White D. E., Brannock W. W., Murata K. J. Silica in hot-spring waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1956. V. 10. № 1. P. 27–59.
73. Rothbaum H. P., Rohde A. G. Kinetics of silica polymerization and depolymerization from dilutes Solution between 5 and 1800 °C // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 71. № 3. P. 533–559.
74. Makrides A. C., Turner M., Slaughter J. Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 73. № 2. P. 345–367.
75. Попов В. В., Лебедев Е. Н., Антонова Л. М., Томилов Ф. П., Пушкин А. С., Голиков В. Ф., Герасина Т. А. Исследование процесса переконденсации в гидрозольях диоксида кремния при высоких температурах // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 3. С. 610–614.
76. Grer D. A., Axtmann E. V. Growth and repining of silica polymers in aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. № 8. P. 1259–1266.
77. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 432 с.
78. Tarutani T. Chromatographic behavior of silicic acid on sephadex columns // J. Chromatogr. 1970. V. 50. № 3. P. 523–526.
79. Попов В. В. и др. Исследование состояния водных растворов кремниевой кислоты методом гель-хроматографии // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. 1981. Т. 26. № 5. С. 118–119.
80. Тодес О. М. Кинетика процессов кристаллизации и конденсации // Проблемы кинетики и катализа. Т. 7. 1949. М.-Л.: Изд-во АН СССР, С. 91–122.
81. Тодес О. М. Кинетика коагуляции и укрупнения частиц в золях. Там же. С. 137–173.
82. Перцов А. В., Кабальнов А. С., Щукин Е. Д. Переконденсация частиц двухкомпонентной дисперсной фазы в случае большой

- разности растворимости компонентов в дисперсионной среде // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 1172–1176.
83. Шабанова Н. А., Попов В. В., Фролов Ю. Г. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидрозолях кремнезема // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 5. С. 986–993.
84. Савочкина Т. В. и др. Исследование гидрозолей кремнезема методом ЯМР // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 593–597.
85. Ogino K., Kironuma I. Particle growth in silica dispersion // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. № 3. P. 629–630.
86. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А. Электронно-микроскопическое изучение алюмокремниевых гелей // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. № 3. С. 196–199.
87. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А. Электроно-микроскопическое исследование SiO_2 -золей // Коллоид. журн. 1949. Т. 11. № 6. С. 369–370.
88. Debye P. and Nauman R. V. A light scattering study of the aggregations of acidified sodium silicate solutions // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 1. P. 10–19.
89. Stuber W., Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 1. P. 62–69.
90. Yokoyama T., Takanashi Y., Tarutani T. Retarding and accelerating effects of aluminum on the growth of polysilicic acid particles // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 141. № 2. P. 559–563.
91. Шабанова Н. А., Попов В. В., Фролов Ю. Г. Влияние электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 4. С. 749–760.
92. Конторович С. И. и др. О влиянии электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты и процесс синерезиса // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 126–129.
93. Белов А. Н. Кристаллохимия минерализаторов // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. № 1. С. 61–64.
94. Brinker C. J. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. London: Academic Press Inc., 1990. 908 p.
95. Handbook of sol-gel science and technology / Ed. S. Sakka. V. 1. P. 680.
96. Wang X. D. et al. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 341. P. 23–29.

97. *Vollet D. R., Donatti D. A., Ibañez Ruiz A.* SAXS study of the nanostructural characteristics of the TEOS-derived sonogels upon heat treatment up to 1100 °C // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 306. P. 11–16.
98. *Lee K., Look J. L., Harris M. T., McCormik A. V.* Assessing extreme models of the Stöber synthesis using transients under a range of initial composition // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 194. P. 78–88.
99. *Giesche H.* Synthesis of monodispersed silica powders II. Controlled growth reaction and continuous production process // *J. European Ceramic Society*. 1994. V. 14. № 3. P. 205–214.
100. *Sadasivan S., Dubey A. K., Li Y., Ramusssen D. H.* Alcoholic solvent effect on silica synthesis – NMR and DLS investigation // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 1998. V. 12. № 1. P. 5–14.
101. *Boukari H., Long G. G., Harris M. T.* Polydispersity during the formation and growth of the Stöber silica particles from Small-Angle X-ray Scattering measurement // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 229. P. 129–139.
102. *Klemperer W. G., Ramamurthi S. D.* A Flory-Stockmayer analysis of silica sol-gel polymerization // *J. Non. Cryst. Solids*. 1990. V. 121. P. 16–20.
103. *Branda F., Silvestri B., Luciani G., Costantini A.* The effect of mixing alkoxides on the Stober particles size // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 299. P. 252–255.
104. *Bailey J. K., Mecartney M. L.* Formation of colloidal silica particles from alkoxides // *Colloids Surf.* 1992. V. 63. № 1–2. P. 151–162.
105. *Tao C., Li J. B.* Morphosynthesis of micro skeletal silica spheres templated by W/O microemulsion/ *Colloids Surf. A*. 2005. V. 256. P. 57–60.
106. *Wang H. C. et al.* Analysis of parameters and interaction between parameters in preparation of uniform silicon dioxide nanoparticles using response surface methodology // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 8043–8048.
107. *Harris M. T., Brunson R. R., Byers C. H.* The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions // *J. Non. Cryst. Solids*. 1990. V. 121. P. 397–403.
108. *Van Blaaderen A., Van Gest J., Vrij A.* Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkylsilanes: Particle formation and growth mechanism // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 154. P. 481–501.

109. *Bogush G. H., Zukoski C. F.* Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 142. P. 1–18.
110. *Bogush G. H., Zukoski C. F.* Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 142. P. 19–34.
111. *Nagao D., Satoh T., Konno M.* A generalized model for describing particle formation in the synthesis of monodisperse oxide particles based on the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 232. P. 102–110.
112. *Lee K., Sathiyagal A. N., McCormic A. V.* A closer look at an aggregation model of the Stöber process // *Colloid Interface Sci.* 1998. V. 144. P. 115–125.
113. *Giesche H.* Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics // *J. European Ceramic Society.* 1994. V. 14. № 3. P. 189–204.
114. *Branda F., Silvestri B., Luciani G., Constantini A.* The effect of mixing alkoxides on the Stöber particles size // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2007. V. 299. N 1–3. P. 252–255.
115. *Tan C. G., Bowen B. D., Epstein N.* Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 118. P. 290–293.
116. *Bernards I. N. M., van Bommel M. J., Boonstra A. H.* Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 134. P. 1–13.
117. *Huang Y., Pemberton J. E.* Synthesis of uniform, spherical sub-100nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010. V. 360. P. 175–183.
118. *Bredereck K., Effenberger F., Tretter M.* Preparation and characterization of silica aquasols // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360. № 2. P. 408–414.
119. *Peetes M. P. J., Bernards T. N. N., Van Bommel M. J.* ^{17}O -NMR of sol-gel processes of TEOS and TMOS // *J. Sol-gel Sci. Techn.* 1998. V. 13. P. 71–74.
120. *Bogush G. H., Tracy M. A., Zukoski C. F.* Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 104. P. 95.

121. *Van Helden A. K., Jansen J. W., Vrij A.* Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. V. 81. P. 354–368.
122. *Rao K. S. et al.* A novel method for synthesis of silica nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 289. № 1. P. 125–131.
123. *Costa R., Leite C. A. P., Galembeck F.* Size dependence of Stöber silica nanoparticle microchemistry // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 20. P. 4747–4755.
124. *Grün M., Unger K. K., Matsumoto A., Tatsumi K.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. V. 27. № 2–3. P. 207–216.
125. *Schumacher K., Grün M., Unger K. K.* Novel synthesis of spherical MCM-48 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. V. 27. № 2–3. P. 201–206.
126. *Scholz S., Bare S. R., Kelly S. D., Lercher J. A.* Controlled one-step synthesis of hierarchically structured macroscopic silica spheres // *Microporous and Mesoporous Materials* 2011. V. 146. № 1–3. P. 18–27.
127. *Lecloux A. J. et al.* Study of the texture of monodisperse silica sphere samples in the nanometer size range // *Colloids and Surfaces.* 1986. V. 19. № 2–3. P. 359–374.
128. *Okubo T., Miyamoto T., Umemura K., Kobayashi K.* Seed polymerization of tetraethyl orthosilicate in the presence of colloidal silica spheres // *Colloid Polym. Sci.* 2001. V. 279. № 12. P. 1236–1240.
129. *Jitianu A. et al.* Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides // *J. Non. Cryst. Solids.* 2003. V. 319. P. 263–279.
130. *Innocenti P. et al.* Mesoporous silica thin films for alcohol sensors // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. № 11. P. 1985–1988.
131. *Zerda T. W., Hoan G.* Effect of solvents on the hydrolysis reaction of tetramethyl orthosilicate // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. P. 372–376.
132. *Costa C. A. R., Valadares L. F., Galembeck F.* Stöber silica particle size effect on the hardness and brittleness of silica monoliths // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2007. V. 302. № 1–3. P. 371–376.

133. *Kamaker B., De G., Ganguli D.* Dence silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis // *J. Non. Cryst. Solids.* 2000. V. 272. P. 119–126.
134. *de Dood M. J. A. et al.* Acid-based synthesis of monodisperse rare-earth-doped colloidal SiO₂ spheres // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 7. P. 2849–2853.
135. *Sillivan E. C., Ward A. J. I., Budd T.* Obvious and Nonobvious influences of surfactants on the formation of nanosized particles // *Langmuir.* 1994. V. 10. P. 2985–2992.
136. *Wang W., Gu B., Liang L.* Effect of surfactants on the formation, morphology, and surface property of synthesized SiO₂ nanoparticles // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2004. V. 25. № 5. P. 593–601.
137. *Esumi K.* Interaction between surfactants and particles: dispersion, surface modification, and adsolubilization // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 241. P. 1–17.
138. *Popova M. V., Tchernyshev Y. S., Michel D.* Self-association processes of short-chain anionic surfactant in silica dispersions from ¹³C NMR // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. V. 243. P. 139–145.
139. *Lindberg R., Sjoblom J., Sundholm G.* Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1995. V. 99. P. 79–88.
140. *Hurd Ch. B., Miller P. S.* Studies of silicic acid gels. II. The Time of set as a function of the temperature // *J. Phys. Chem.* 1932. V. 36. P. 2194–2204.
141. *Hurd Ch. B., Barclay R. W.* Studies on silicic acid gels // *J. Phys. Chem.* 1940. V. 44. № 7. P. 847–851.
142. *Hurd Ch. B., Poton H. W.* Studies of silicic acid gels. IX. The effect of a change of pH upon the time of set of some acid gels // *J. Phys. Chem.* 1940. V. 44. № 1. P. 57–61.
143. *Hurd Ch. B., Marotla A. J.* Studies of silicic acid gels. XI. The time of set of acidic and basic mixtures containing phosphoric acid // *J. Amer. Chem. Soc.* 1940. V. 6. № 10. P. 2767–2770.
144. *Hurd Ch. B., Lawrence C. R., Miller P. S.* Studies of silicic acid gels. III. The effect of the addition of some solutes on the time of set // *J. Phys. Chem.* 1934. V. 38. № 5. P. 663–667.
145. *Hurd Ch. B.* Studies of silicic acid gels. VI. Influence of temperature and acid upon the time of set // *J. Phys. Chem.* 1936. V. 40. № 1. P. 21–26.

146. *Plank C. J.* Differences between silica and silica-alumina gels // *J. Colloid Sci.* 1947. V. 2. № 4. P. 413–427.
147. *Acker E. G.* The characterization of acid-set silica hydrosols, hydrogel and dried gel // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. V. 32. № 1. P. 41–54.
148. *Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.* Синерезис и изoeлектрическая точка кислых гидрогелей поликремниевой кислоты // *Укр. хим. журн.* 1970. Т. 36. № 7. С. 690–691.
149. *Высоцкий З. З. и др.* Строение первичных частиц, составляющих скелет гелей кремниевой кислоты // *Адсорбция и адсорбенты*. Вып. 1. Киев: Наукова думка, 1972. С. 63–67.
150. Химическое строение силикагеля и его адсорбционные свойства // *Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции*. М.: Изд-во МГУ, 1957. С. 90–128.
151. *Киселев А. В.* К вопросу строения гелей кремневой кислоты // *Коллоид. журн.* 1936. Т. 2. № 1. С. 17–25.
152. *Стрелко В. В., Мицюк Б. М., Казанцева А.И., Высоцкий З.З.* Ионные формы гидрогелей и строение глобул ксерогелей поликремниевой кислоты // *Докл. АН СССР*. 1968. Т. 179. № 6. С. 1392–1395.
153. *Киселев А. В. и др.* Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследование силиказолей и силикагелей // *Коллоид. журн.* 1958. Т. 20. № 1. С. 52–58.
154. *Карнаухова Т. М., Иванов Н. К., Захаров М. С.* Исследование структурообразования в золях кремнезема методом спектра мутности // *Коллоид. журн.* 1985. Т. 47. № 6. С. 1180–1183.
155. *Карнаухова Т. М.* Состав и строение агрегатов первичных частиц в золях и гелях кремнезема // *Коллоид. журн.* 1986. Т. 48. № 4. С. 686–691.
156. *Циленски С., Мындру И., Чакэрян Д.* Исследования в области коллоидной химии кремниевой кислоты. III. Сравнительное вискозиметрическое исследование кислых и щелочных зольей кремнекислоты // *Rev. Roumaine de chimie.* 1966. V. 11. P. 67–78.
157. *Лескин В. В.* Синтез и исследование свойств концентрированных гидрозолей SiO_2 : Дис. ... канд. хим. наук / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1977. 150 с.
158. *Вейлер С. Я., Ребиндер П. А.* Исследование упругопластических свойств и тиксотропии дисперсных систем // *Докл. АН СССР*. 1945. Т. 49. № 5. С. 354–357.

159. *Шабанова Н. А., Корнеева Т. В., Фролов Ю. Г.* Структурообразование в золях кремниевой кислоты // Получение и применение гидрозолей кремнезема: Тр. МХТИ. 1979. Вып. 107. С. 71–76.
160. *Конторович С. И., Чеканов М. И., Гегузин Я.Е., Щукин Е.Д.* Прибор для дилатометрических и динамометрических измерений процесса гелеобразования // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 3. С. 574–576.
161. *Beelen T. P. M. et al.* Small angle scattering study of silica gels and zeolites // J. De Physique. 1993. V. 3. P. 393–396.
162. *Titulaer M. K. et al.* Control of the porous structure of silica gel by the preparation pH and drying // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 170. P. 113–127.
163. *Wijnen P. W. J. G. et al.* Diffusion and reaction-limited aggregation of aqueous silicate solutions // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 136. P. 119–125.
164. *Kerch H. M., Cosandey F. and Gerhard R. A.* Imaging of fine porosity in colloidal silica: potassium silicate gel by defocus contrast microscopy // J. Non-Crystal. Solids. 1993. V. 152. P. 18–31.
165. *Bechtold M. F.* Polymerization and properties of dilute aqueous silicic acid from cation exchange // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 6. P. 532–541.
166. *Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.* Синерезис и изоэлектрическая точка кислых гидрогелей поликремниевой кислоты // Укр. хим. журн. 1970. Т. 36. № 1. С. 56–58.
167. *Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.* Застуднение и изоэлектрическая точка кислых гидрогелей поликремниевой кислоты // Укр. хим. журн. 1971. Т. 37. № 5. С. 433–436.
168. *Merril R. C., Spencer R. W.* Gelation of sodium silicate // J. Phys. Chem. 1950. V. 53. № 6. P. 806–812.
169. *Sen K. C., Ghosh R. N.* Studies of the gelation of silicic acid sols. Part III. Cationic and anionic effects on the time of gelation // J. Indian Chem. Soc. 1956. V. 3. № 3. P. 209–210.
170. *Шабанова Н. А. и др.* Закономерности влияния минеральных кислот на кинетику гелеобразования в коллоидном кремнеземе // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 145–151.
171. *Shabanova N. A., Silos I. V., Konovalov E. A., Golubeva E. V.* Boron-silicate reagents for drilling oil and gas wells In: Proceedings of the Fourth Symposium on Mining Chemistry. Kiev. The Ukraine. 1992. P. 119–128.

172. Шульгин Н. П., Петрова В. И., Зерицкова Д. В., Кочеткова Р. Д. Влияние добавок борной кислоты на выделение гидратированного кремнезема из исходных кислых растворов // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 183–185.
173. Тарасов Л. А., Анохин В. Н. Модифицирование структуры гранул кремнегеля химическими добавками // Гетерогенные каталитические процессы. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1975. С. 51.
174. Кострич Л. П. и др. Влияние фосфорной кислоты на структуру силикагелей // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 2. С. 337–340.
175. Munro L. A., Pearce J. A. The Effect of alcohols and pH on the heat activation // J. Phys. Chem. 1940. V. 44. № 9. P. 1024–1033.
176. Hurd Ch., Pomatty R. C., Spittle J. H., Alloys F. J. Studies on silicic acid gels. XIV. The effect of temperature upon the time of set of alkaline gel mixtures // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 3. P. 388–390.
177. Практикум по физической химии / Под ред. С. В. Горбачева. 3-е изд. М.: Высш. школа, 1974. 496 с.
178. Щукин Е. Д., Амелина Е. А., Конторович С. И. Физико-химические исследования закономерностей формирования дисперсных пористых структур / Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 5. С. 938–945.
179. Конторович С. И., Соколова Л. Н., Пономарева Т. П. Влияние температуры на кинетику поликонденсации кремниевой кислоты // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 127–132.
180. Пономарева Т. П., Конторович С. И., Чеканов М. И., Щукин Е. Д. Кинетика усадки при формировании структуры гидрогелей кремниевой кислоты // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 140–147.
181. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур: Сб. М.: Наука, 1966. С. 3–16.
182. Конторович С. И., Лаврова К. А., Кононенко В. Г., Щукин Е. Д. Исследование микронеоднородностей в гидрогелях кремниевой и алюмокремниевой кислот // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 5. С. 935–938.
183. Конторович С. И., Лаврова К. А., Кононенко В. Г., Щукин Е. Д. Изучение методами светорассеяния закономерностей агрегации твердой фазы в золях кремниевой и алюмокремниевой кислот // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 5. С. 1062–1066.

184. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции рассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 176 с.
185. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Савочкина Т. В. Кинетика образования и самопроизвольного диспергирования геля кремниевой кислоты // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 5. С. 1015–1018.
186. Шабанова Н. А., Савочкина Т. В., Фролов Ю. Г., Прищеп Е. Ю. Влияние электролитов и pH на структурообразование в гидрозолях кремнезема // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1984. Т. 27. № 7. С. 830–833.
187. Frolov Yi. G., Shabanova N. A. Factors of aggregative stability of silica hydrosols // *Langmuir*. 1987. V. 3. P. 640–644.
188. Hurd Ch. Studies on silicate gels. The action of sodium hydroxide on the gel // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. № 10. P. 914–915.
189. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Образование новых поверхностей при деформации и разрушении твердых тел в поверхностно-активной среде // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, № 5. С. 645–654.
190. Щукин Е. Д., Кочанова Л. А. Физико-химические основы получения микроэмульсий // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 726–736.
191. Фролов Ю. Г. Энтропийный фактор агрегативной устойчивости ионно-стабилизированных коллоидных систем // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 942–946.
192. Фролов Ю. Г. Основные соотношения термодинамической теории агрегативной устойчивости дисперсных систем // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 93–97.
193. Фролов Ю. Г. Поверхностные адсорбционные слои и термодинамическая агрегативная устойчивость дисперсных систем // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 247–251.
194. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Савочкина Т. В. Влияние электролитов на устойчивость и гелеобразование гидрозоля кремнезема // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 3. С. 509–514.
195. Iler R. K. Polymerization of silicic acid: retarding effect of chromate ion // *J. Phys. Chem.* 1956. V. 56. P. 678–679.
196. Шабанова Н. А., Кодинцева Е. Ю. Влияние начальных условий на кинетику гелеобразования в гидрозолях кремнезема // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 3. С. 553–558.
197. Кононенко В. Г., Конторович С. И., Щукин Е. Д. О закономерностях светорассеяния на начальной стадии гелеобразования

- в золях кремнезема // Коллоид. журн. 1977. Т. 43. № 3. С. 567–569.
198. Ланкин Я. И., Конторович С. И., Щукин Е. Д. Влияние pH на процесс срастания частиц в золях кремнезема // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 4. С. 653–656.
199. Конторович С. И. и др. Изменение прочности наполненных алюмосиликатных гидро- и ксерогелей при растворении частиц наполнителя // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 2. С. 276–278.
200. Шабанова Н. А., Силос И. В. Переход золь в гели в условиях электролитной коагуляции коллоидного кремнезема // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 266–271.
201. Гродский А. С., Шабанова Н. А., Александрова Е. М. Об обратимости коагуляции синтетических латексов // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 3. С. 416–421.
202. Александрова Е. М., Гродский А. С., Шабанова Н. А., Устинова З. М. Влияние дисперсности и адсорбционных слоев ПАВ на коагуляцию полистирольных латексов // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 3. С. 537–539.
203. Гродский А. С., Шабанова Н. А., Александрова Е. М. Об обратимости коагуляции синтетических латексов. 1. Влияние размеров частиц и адсорбционных слоев ПАВ на характер коагуляции синтетических латексов // Поверхностные силы в тонких пленках: Сб. М.: Наука, 1979. С. 45–50.
204. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 192 с.
205. Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature. San Francisco: W. H. Freeman and Co., 1982. 468 p.
206. Potanin A. A. On the model of colloid aggregates and aggregating colloids // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 12. P. 9191–9200.
207. Meakin P. Fractal aggregates // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. V. 28. P. 249–331.
208. Высоцкий В. В., Ролдугин В. И. Структура и перколяционные свойства проводящих пленочных материалов // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 6. С. 729–745.
209. Wijnen P. W. et al. Silica gel dissolution in aqueous alkali metal hydroxides studied by ^{29}Si -NMR // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 109. № 1. P. 85–94.
210. Wijnen P. W. et al. Silica gel from waterglass: A SAXS study of the formation and ageing of the fractal aggregates // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 759–764.

211. *Beelen T. P. M. et. al.* Aggregation, gelation and aging in silica // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 50. P. 23–37.
212. *Jullien R.* The fractal of colloidal aggregation // *Croat. Chem. Acta.* 1992. V. 65. № 2. P. 214–235.
213. *Молодцова Е. Д., Ролдугин В. И.* О влиянии термодинамического качества растворителя на седиментационную устойчивость дисперсий // *Коллоид. журн.* 1992. Т. 54. № 5. С. 102–108.
214. *Урьев Н. Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
215. *Wietten T. B., Sander L. M.* Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 1400–1403.
216. *Антонова А. С. и др.* Электрофизические свойства перколяционных систем. М.: ИВТАН, 1990. 118 с.
217. *Roggendorf H., Boschel D., Trempler J.* Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids // *J. Non-Cryst. Sol.* 2001. V. 293–295. P. 752–757.
218. *Knoblich B., Gerber Th.* Aggregation in SiO_2 sols from sodium silicate solutions // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 283. P. 109–113.
219. *Vail J. G.* Soluble Silicate. New York: Reinhold, 1952.
220. *Böschel D., Janich M., Roggendorf H.* Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 267. № 2. P. 360–368.
221. *Dietzel M., Usdowski E.* Depolymerization of soluble silicate in dilute aqueous solutions // *Colloid Polymer Sci.* 1995. V. 273. P. 590–597.
222. *McCarry M. A., Hazel J. F.* Electron microscopy of labile alkali silicate solutions // *J. Colloid Sci.* 1965. V. 20. P. 72–80.
223. *Шабанова Н. А., Сергеева М. Н.* Закономерности изменения коллоидно-химических свойств гидрозолей кремнезема при введении гидроксидов щелочных металлов // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. Вып. 5. С. 778–781.
224. *Шабанова Н. А., Айтжанова О. Г., Спорыхина В. И., Романова Н. Н.* Кинетика деполимеризации кремнезема при получении полисиликатов из гидрозолей // *Коллоид. журн.* 1998. Т. 60. № 5. С. 705–708.
225. *Шабанова Н. А., Айтжанова О. Г.* Влияние природы катионов щелочных гидроксидов на кинетику деполимеризации коллоидного кремнезема // *Коллоид. журн.* 1999. Т. 61. № 4. С. 567–671.

226. *Shabanova N. A., Tulaeva Yu. V., Aitzhanova O. G.* Kinetics of colloid silica depolymerization at polysilicate production // The 2nd International Conference on Carpathian Euroregion Ecology Proceedings. Hungary: Miskolc-Lillafured. 1997. P. 128–131.
227. *Shabanova N. A., Tulaeva Yu. V., Aitzhanova O. G.* The main problems of aggregative stability, coagulation and flocculation of colloid silica // The 2nd International Conference on Carpathian Euroregion Abstracts. Hungary: Miskolc-Lillafured. 1997. P. 98.
228. *Shabanova N. A., Aitzhanova O. G., Sporykhina V. I., Romanova N. N.* Kinetics of depolymerization and colloid chemical properties of silica in alkali media // Ibid. P. 99.
229. *Шабанова Н. А., Айтжанова О. Г.* Кинетика деполимеризации кремнезема при получении полисиликатов из гидрозолей кремнезема // Научная конф. стран СНГ «Коллоидная химия и физико-химическая механика природных дисперсных систем». Украина. Одесса: НПО ВОТУМ, 1997. С. 90–93.
230. *Айтжанова О. Г., Шабанова Н. А.* Кинетика деполимеризации в процессе перехода золя в полисиликат // Тез. докл. XI Междунар. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 1997. С. 133.
231. *Стрелко В. В.* О механизме растворения дисперсных кремнеземов // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 3. С. 359–364.
232. *Анацкий Ф. И., Ратинов В. Б.* Исследование механизма и кинетики взаимодействия активного кремнезема с гидроокисью щелочного металла // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. С. 1341–1345.
233. *Otterstedt J. E. A., Ghuzel M., Sterte J. P.* Colloidal components in solutions of alkali silikates // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 115. № 1. P. 95–103.
234. *Шаурман С. А., Окунев А. Г., Данилюк А. Ф., Аристов Ю. И.* Кинетическая модель растворения аэрогелей диоксида кремния в водном растворе NaOH // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 4. С. 561–568.
235. *Окунев А. Г. и др.* Кинетика растворения аэрогеля SiO₂ в водных растворах // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 3. С. 383–388.
236. *Стрелко В. В., Рубанюк С. К.* Характер связи Si–O и сорбционные свойства дисперсных кремнеземов // Адсорбция и адсорбенты. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1974. С. 82–85.
237. *Морачевский Ю. В., Приютко М. М.* О растворимости кремниевой кислоты // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1956. № 8. С. 894–900.

238. *Высоцкий З. З. и др.* О роли реакций полимеризации и деполимеризации кремниевой кислоты в процессах образования и перестройки скелета гелей // Адсорбция и адсорбенты. Вып. 3. Киев: Наукова думка, 1972. С. 46–55.
239. *Стрелко В. В.* О механизме дегидратации и регидратации поверхности дисперсных кремнеземов. Там же. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1974. С. 65–76.
240. *Рубаник С. К., Баран А. А., Стражеско А. И., Стрелко В. В.* Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля // Теор. эксп. хим. 1969. Т. 5. № 3. С. 361–369.
241. *Коттон Ф., Уилксон Дж.* Современная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1969. 260 с.
242. *Bërubëe Y. G., De Bruyn P. L.* Adsorption at the rutile-solution interface // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 27. P. 305–318.
243. *Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И.* Получение устойчивых кремнезольей // Коллоид. журн. 1976. Т. 38, № 6. С. 1205–1207.
244. *Pileni M. P.* The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals // Nat. Mater. 2003. № 2(3). P. 145–150.
245. *Фролов Ю. Г. и др.* Опытное производство гидрозоля кремнезема, предназначенного в качестве носителя катализатора // Получение и применение гидрозолей кремнезема / Под ред. Ю. Г. Фролова: Тр. МХТИ. 1979. Вып. 107. С. 21–25.
246. *Фролов Ю. Г. и др.* Синтез гидрозоля кремнезема, используемого в качестве носителя катализатора // Журн. хим. пром-ти. 1985. № 3. С. 160–162.
247. *Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Павлов А. И., Лескин В. В.* Влияние состава и структуры исходного силиката натрия на устойчивость кремнезольей, полученных из его растворов. М., 1976. 10 с. Деп. в ВИНТИ. 10.06.79. № 3703-75.
248. *Alexander G. B., Iler R. K.* Determination of particle sizes in colloidal silica // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 932–934.
249. *Coenen S., De Kruif C. G.* Synthesis and growth of colloidal silica particles // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 124. № 1. P. 104–110.
250. *Berd P. G.* Пат. США 2244325 (National Aluminate Co.). 1941.
251. *Bechtold M. F., Snyder O. E.* Пат. США 2574902 (Du Pont). 1951.
252. *Фролов Ю. Г. и др.* Концентрирование кремнезольей методом ультрафильтрации и свойства полимерных мембран // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 2. С. 393–396.

253. *Vladislavljević G. T., Milonjić S. K., Nikolić D., Pavasović V. Lj.* Influence of temperature on the ultrafiltration silica sol in a stirred cell // *J. Membrane Sci.* 1992. V. 66. P. 9–17.
254. *Iler R. K.* Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. V. 43. № 2. P. 399–408.
255. *Allen L. H., Matijević E.* Stability of colloidal silica. IV. The silica-alumina system // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 35. № 4. P. 560–568.
256. *Назаров В. В., Драгалова Е. К., Фролов Ю. Г.* Адсорбция алюминат-иона на гидрозоле диоксида кремния. М., 1981. 13 с. Деп. в ВИНТИ 21.07.81. № 3655-81.
257. *Iler R. K.* Adsorption of colloidal silica on alumina and colloidal alumina on silica // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. V. 47. № 4. P. 194–198.
258. *Валухов А. А., Назаров В. В., Фролов Ю. Г., Ермаков В. И.* Характеристика гидратного слоя частиц диоксида кремния по данным ядерной магнитной релаксации // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1985. Т. 28. № 10. С. 32–33.
259. *Козлова Н. В., Назаров В. В., Валухов А. А., Фролов Ю. Г.* Исследование взаимодействия молибдатов с поверхностью частиц гидрозоля диоксида кремния спектроскопическим методом // *Журн. неорган. химии.* 1985. Т. 30. № 10. С. 2549–2553.
260. *Назаров В. В., Валухов А. А., Фролов Ю. Г.* Агрегативная устойчивость гидрозолей диоксида кремния, модифицированных молибдатами // *Коллоид. журн.* 1985. Т. 47, № 5. С. 951–953.
261. *Карапетьянец М. Х., Дракин С. И.* Общая неорганическая химия. М.: Химия, 2002. 592 с.
262. *Ткаченко В. А. и др.* Освоение новой технологии пассивации горячеоцинкованной стали // *Металлург.* 1984. № 10. С. 33–34.
263. *Назаров В. В., Бобров М. Ф., Фролов Ю. Г.* Покрытия на основе коллоидного кремнезема для горячеоцинкованной стали. М., 1985. 16 с. Деп. в ВИНТИ 26.08.1985. № 6327.
264. *Песков Н. П.* Коллоиды. Физико-химические основы коллоидной науки. Иваново–Вознесенск: Основа, 1925. 295 с.
265. *Vold M. J.* The effect of adsorption on the van der Waals interaction of spherical colloidal particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1961. V. 16. № 1. P. 1–12.

266. *Deppasse J., Wattillon A.* The stability of amorphous colloidal silica // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. V. 33. № 3. P. 430–438.
267. *Carman P. C.* Constitution of colloidal silica // *Trans. Faraday Soc.* 1940. V. 36. № 9. P. 964–973.
269. *Разин В. Л., Милонич С. К., Фролов Ю. Г.* Потенциометрическое исследование поверхностного заряда и устойчивости гидрозоль аморфного кремнезема в присутствии солей четвертичных алкил-аммониевых оснований / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1978. 13 с. Деп. в ВИНТИ 10.06.1978. № 2286-78.
270. *Алексеева И. П., Душина А. П., Алесковский В. Б.* О связи процесса сорбции ионов металлов силикагелем с растворимостью образующихся сорбционных соединений. I. К теории взаимодействия поликремниевой кислоты с ионами металлов в водных растворах // *Журн. общ. химии.* 1968. Т. 38. С. 1419–1427.
271. *Depasse J.* Simple experiments to emphasize the main characteristics of the coagulation of silica hydrosols by alkaline cations: application to the analysis of the model of Colic // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 220. № 1. P. 174–176.
272. *Park G. A.* The isoelectric points of solid oxides and aqueous hydroxo complex systems // *Chem. Rev.* 1965. V. 65. № 1. P. 177–198.
273. *Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А.* Метод определения адсорбционных потенциалов ионов на границе раздела раствор–твердая фаза // *Коллоид. журн.* 1977. Т. 39. № 6. С. 1109–1111.
274. *Бондаренко А. В., Киселев В. Ф., Красильников К. Г.* О термической дегидратации кремнезема и некоторых свойствах его поверхности // *Докл. АН СССР.* 1959. Т. 125. № 3. С. 573–576.
275. *Агзамходжаев А. А., Журавлев Л. Т., Киселев А. В.* Исследование содержания гидроксильных групп на поверхности и в объеме частиц аэросилов (методом дейтерообмена) // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1968. Т. 6. С. 1186–1191.
276. *Давыдов В. А., Киселев А. В., Кузнецов Б. В.* Спектральные и энергетические проявления взаимодействия гидроксильных групп поверхности кремнезема с молекулами триэтиламина, тридина, диоксана, и фурана // *Журн. физ. химии.* 1970, Т. 44, № 1. С. 1–8.
277. *Lange K. R.* The characterization of molecular water on silica surfaces // *J. Colloid Sci.* 1965. V. 20. № 1. P. 231–240.
278. *Савочкина Т. В.* Структурообразование в гидрозолях кремнезема: Дис. ... канд. хим. наук / МХТИ им. Д. И. Менделеева М., 1981. 145 с.

279. Ваишман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 155 с.
280. Назаров В. В., Валухов А. А., Ермаков В. И., Фролов Ю. Г. Исследование влияния поверхности гидрозоля диоксида кремния на структуру дисперсионной среды в граничном слое методом спинного эха // Коллоид. журн. 1985. Т. 28. № 4. С. 660–665.
281. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Молодчикова С. И. Закономерности изменения вязкости гидрозолей кремнезема // Коллоид. журн. 1983. Т. 45, № 5. С. 970–975.
282. Greenberg S. A., Chang T. N., Jarnutowski R. J. The behavior of polysilicic acid. I. Surface charge effects // J. Polymer Sci. 1962. V. 58. № 16. P. 147–184.
283. Greenberg S. A., Jarnitowski R. J., Chang T. N. The behavior of polysilicic acid. II. The rheology of silica suspensions // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. № 1. P. 20–43.
284. Honig E. P., Punt W. F. J., Offermans P. H. G. The primary electroviscous effect: measurements on silica sols // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 134. № 1. P. 169–173.
285. Vand V. Viscosity of solutions and suspensions // J. Phys. Colloid Chem. 1948. V. 52. № 2. P. 300–321.
286. Kunch G. J. The effective viscosity of suspensions of spherical particles // Proc. Roy. Soc. (London). 1956. A. 237. № 1208. P. 90–116.
287. Manley R. St. J., Mason S. G. The viscosity of suspensions of spheres: a note of the particle interaction coefficient // Can. J. Chem. 1954. V. 32. № 9. P. 763–767.
288. Simha R. A Treatment of the viscosity of concentrated suspensions // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. № 9. P. 1020–1024.
289. Huggins M. L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 11. P. 2716–2718.
290. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир. 1967. 398 с.
291. Iler R. K., Dalton R. L. Degree of hydration of particles of colloidal silica in aqueous solution // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 7. P. 955–957.
292. Saunders F. L. Rheological properties of monodisperse latex systems. 1. Concentration dependence of relative viscosity // J. Colloid Interface Sci. 1961. V. 16. № 1. P. 13–22.
293. Шабанова Н. А., Молодчикова С. И., Фролов Ю. Г. Вязкость и агрегативная устойчивость гидрозолей кремнезема // Тез.

- докл. II Республ. конф. по физико-хим. механике дисперсных материалов. Одесса. 1983. Ч. 1. С. 29–30.
294. *Kosmulski M.* The electrokinetic behavior of amorphous silica (Ludox) in KCl solutions // *Journal of Colloid Interface Sci.* 2001. V. 242. P. 277.
295. *Laven J., Stein H. N.* The electroviscous behavior of aqueous dispersions of amorphous silica (Ludox) // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 238. P. 8–15.
296. *Фролов Ю. Г., Милонич С. К., Разин В. Л.* Адсорбционная способность и устойчивость гидрозолей кремнезема // *Получение и применение гидрозолей кремнезема: Тр. МХТИ. М., 1979. Вып. 107. С. 65–70.*
297. *Милонич С. К., Разин В. Л., Фролов Ю. Г.* Коагуляция коллоидного кремнезема электролитами // *Коллоид. журн.* 1980. Т. 41, № 1. С. 147–151.
298. *Фролов Ю. Г., Милонич С. К., Разин В. Л.* Адсорбция щелочных и щелочноземельных катионов на коллоидном кремнеземе // *Коллоид. журн.* 1979. Т. 40. № 3. С. 516–522.
299. *Allen L. H., Matijevic E.* Stability of colloidal silica: I. Effect of simple electrolytes // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. V. 31. P. 287–296.
300. *Наука о коллоидах / Под ред. Г. Р. Кройта. М.: Издательский центр, 1955. Т. 1. 538 с.*
301. *Allen L. H., Matijevic E.* Stability of colloidal silica. II. Ion exchange // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. V. 33. № 3. P. 420–429.
302. *Allen L. H., Matijevic E.* III. Effect of hydrolyzed cations // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 35. № 1. P. 66–76.
303. *Allen L. H., Matijevic E.* Exchange of Na^+ for the silanolic protons of silica // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 33. P. 1293–1299.
304. *Rubio J., Goldfarb J.* Stability of colloidal silica in the presence of quaternary ammonium salts // *J. Colloid Interface Sci.* V. 36. № 2. P. 289–291.
305. *Цуканова В. М., Тихомолова К. П.* Взаимодействия аква- и гидроксидных комплексов свинца(II) с поверхностью кварца в водных растворах с различными значениями pH // *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57. № 6. С. 878–883.
306. *O'Melia C. R., Stumm W.* Aggregation of silica dispersions by Iron(III) // *J. Colloid Interface Sci.* 1967. V. 23. № 3. P. 437–447.
307. *Ottevill R. H., Rastogi H. C., Wattanabe. A.* The stability of hydrophobic sols in the presence of surface active subjects. Part 1.

- Theoretical treatment // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. № 6. P. 854–866.
308. Манк В. В., Баран А. А., Янковская Г. Ф. Изучение состояния гидроксильных групп в силикагелях методом ЯМР высокого разрешения // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 9. С. 939–941.
309. Киселев А. В., Муттик Г. Г. Адсорбция паров воды кремнеземом и гидратация его поверхности // Коллоид. журн. 1957. Т. 19, № 5. С. 562–571.
310. Горелик Р. Л. и др. Исследование содержания гидроксильных групп на поверхности макропор и в ультрапорах пористых стекол // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 5. С. 677–684.
311. Агзамходжаев А. А., Журавлев Л. Т., Киселев А. В., Шенгелия К. Я. Регидроксилирование поверхности аморфных кремнеземов // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 6. С. 1145–1148.
312. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984. 160 с.
313. Vigil G., Xu Z., Steinberg S., Israelachvili J. Interactions of Silica Surfaces // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 165. P. 367–385.
314. Adler J. J., Rabinovich Y. I., Mouldgil B. M. Origins of the Non-DLVO Force between Glass Surfaces in Aqueous Solution // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 237. P. 249–258.
315. Сидорова М. П., Ликлема Дж., Фридрихсберг Д. А. О потенциалах двойного электрического слоя в растворах потенциалопределяющих ионов // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 4. С. 716–721.
316. Lyklema J. The structure of the electrical double layer on porous surfaces // J. Electroanal. Chem. 1968. V. 18. № 4. P. 341–348.
317. Tadros Th. F., Lyklema J. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations // Electroanal. Chem. 1968. V. 17. № 3–4. P. 267–275.
318. Сидорова М. П., Семина Л. А., Фазилова М., Фридрихсберг Д. А. Исследование электрокинетического потенциала на модельных системах из кварца в растворах потенциалопределяющих ионов // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 4. С. 722–725.
319. Yates D. E., Levine S., Healy T. W. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1974. V. 70. № 10. P. 1807–1818.
320. Дерягин Б. В. Устойчивость коллоидных систем // Успехи химии. 1979. Т. 49. № 4. С. 675–721.

321. Чураев Н. В. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 2. С. 302–313.
322. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
323. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. К вопросу об определении понятия расклинивающего давления и его роли в равновесии и течении тонких пленок // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 438–448.
324. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 2. С. 302–313.
325. Churaev N. V., Derjagin B. V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 103. № 2. P. 542–553.
326. Чураев Н. В. Развитие исследований поверхностных сил // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 5. С. 581–589.
327. Дерягин Б. В., Старов В. М., Чураев Н. В. Адсорбционная составляющая расклинивающего давления при высоких энергиях адсорбции // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 449–453.
328. Bostrom M., Deniz V., Franks G. V., Ninham B. W. Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions // Advances in Colloid Interface Sci. 2006. V. 123–126. P. 5–15.
329. Хеннер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Пер. с англ. ; Под ред. Ю. С. Липатова. М.: Мир, 1986. 487 с.
330. Hamaker H. C. The London-van der Waals attraction between spherical particles // Physica. 1937. V. 4. № 10. P. 1058–1070.
331. Hogg R., Yang K. C. Secondary coagulation // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. № 3. P. 573–576.
332. Голикова Е. В., Чернобережский Ю. М., Иогансон О. М. О корреляции агрегативной устойчивости и интегральных электроповерхностных характеристик дисперсных оксидов // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 5. С. 590–595.
333. Vigil G., Xi Zh., Steiberg S., Israelachvili J. Interaction of Silica Surfaces // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 165. № 2. P. 367–385.
334. Аконова О. В., Еременко Б. В. Устойчивость водных суспензий кварца в растворах электролитов // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 5. С. 19–23.
335. Стрелецкий А. Н., Леонов А. В., Бутягин П. Ю. Аморфизация кремния при механической обработке порошков. Кинетика процесса // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 5. С. 690–694.

336. *Белюстин А. А.* Современные представления о строении поверхностных слоев щелочносиликатных стекол, взаимодействующих с растворами // Физика и химия силикатов. Л.: Наука, 1987. 223 с.
337. *Taran E., Kanda Y., Vakarelski I. U., Higashitani K.* Nonlinear friction characteristics between silica surfaces in high pH solution // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 307. P. 425–432.
338. *Kobayashi M. et al.* Effects of heat treatment on the aggregation and charging of Stüber-type silica // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 292. P. 139–147.
339. *Barany S., Cohen Stuart M. A., Fleer G. J.* Coagulation rate of silica dispersions investigated by single-particle optical sizing // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 106. № 2–3. P. 213–221.
340. *Harding R. D.* Stability of silica dispersion // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 35. № 1. P. 172–174.
341. *Debye P., Nauman R. V.* A light scattering study of the aggregations of acidified sodium silicate solutions // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 1. P. 10–19.
342. *Baxter S., Bryant K. C.* Silica sols. Part III // J. Chem. Soc. 1952. V. 19. № 8. P. 3024–3027.
343. Sol-Gel Formation of Bulk Glasses in Sol-gel science and technology. Processing Characterization and Applications / Ed. *S. Sakka*. Kluwer Academic Publishers. 2005. V. 1. P. 129–148.
344. *Подденежный Е. Н., Бойко А. А.* Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: Учреждение образования ГГТУ им. П. О. Сухого, 2002. 210 с.
345. *Yamane M., Aso S., Okano S., Sakaino T.* Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. № 3. P. 607–611.
346. *Susa K., Matsuyama I., Satoh S., Suganuma T.* New optical fibre fabrication method // Electronics Lett. 1982. V. 18. № 12. P. 499–500.
347. *Zarzycki J., Prassas M., Phalippou J.* Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. № 11. P. 3371–3379.
348. *Scherer G. W., Luong J. C.* Glasses from colloids // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 63. № 1–2, P. 163–172.
349. *MacChesney J. B. et al.* Optical fibers by a hybrid process using sol-gel silica overcladding tubes // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 226. № 3. P. 232–238.

350. *Adachi T., Sakka S.* Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. № 12. P. 4407–4410.
351. *Kirkbir E. et al.* Drying and sintering of sol-gel derived large SiO₂ monoliths // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1996. V. 6. P. 203–217.
352. *Shoup R. D.* Properties of silicate gels and their sintered fused silica glasses. In *ultrastructure processing of advanced materials*. D. R. Uhlmann, D. R. Ulrich et al. New York: John Wiley & Sons, 1992. P. 291–302.
353. *Toki M. et al.* A large-size silica glass produced by a new sol-gel process // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 100. № 1–3. P. 479–482.
354. *Mori T. et al.* Silica glass tubes by new sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 100. № 1–3. P. 523–525.
355. *Einarsrud M. A. et al.* Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 285. № 1–3. P. 1–7.
356. *Kozuka H., Sakka S.* Formation of particulate opaque silica gels from highly acidic solutions of tetramethoxysilane // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. P. 398–404.
357. *Nocun M., Leja E., Jedliński J., Najman J.* Structure and optical properties of hybrid glasses based on tetraethylorthosilicate–trimethoxyoctylsilane and tetraethylorthosilicate–tetraethylorthotitanate–trimethoxyoctylsilane systems // *J. Molecular Structure.* 2005. V. 744–747. P. 597–602.
358. *Nakanishi K., Soga N.* Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 139. P. 1–13.
359. *Shibata S., Kitagawa T., Hanawa F., Horiguchi M.* Fabrication of SiO₂-GeO₂ core optical fibers by the sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1986. V. 88. № 2–3. P. 345–354.
360. *Grandi S., Mustarelli P., Gallorini M., Rizzio E.* Synthesis of GeO₂-doped SiO₂ aerogels and xerogels // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. V. 303. № 2. P. 208–217.
361. *Heqing Yang, Ruili Yang, Xiuqin Wan, Wenliang Wan.* Structure and photoluminescence of Ge nanoparticles with different sizes embedded in SiO₂ glasses fabricated by a sol-gel method // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 261. № 4. P. 549–556.
362. *Sakka S., Kamiya K.* Glasses from metal alcoholates // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980. V. 42. № 1–3. P. 403–421.
363. *Chen A., James P. F.* Amorphous phase separation and crystallization in a lithium silicate glass prepared by the sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 100. № 1–3. P. 353–358.

364. *Nogami M., Abe Y.* Sol-gel processing of Sm^{2+} -doped glass and its spectral hole burning at room temperature // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1997. V. 8. № 1–3. P. 867–870.
365. *Fujiyama T., Hori M., Sasaki M.* Preparation of Nd-doped silica glasses by the sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1990. V. 121. № 1–3. P. 273–278.
366. *Lines M. E. et al.* Calcium aluminate glasses as potential ultralow-loss optical materials at 1.5–1.9 μm // *J. Non-Cryst. Solids.* 1989. V. 107. № 2–3. P. 251–260.
367. *Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S. N.* Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO_2 binary and ternary bioactive glasses // *Vibrational Spectroscopy.* 2008. V. 48. № 1. P. 118–125.
368. *Shabanova N. A., Tulaeva Yu. V., Aitzhanova O. G.* Kinetics of colloid silica depolymerization at polysilicate production // *The 2nd International Conference on Carpathian Euroregion Ecology Proceedings.* Hungary: Miskolc-Lillafured. 1997. P. 128–131.
369. *Yang J.-S., Sakka S., Yoko T., Kozuka H.* Preparation of lithium aluminosilicate glass-ceramic monolith from metal alkoxide solution // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. № 7. P. 1827–1833.
370. *Nogami M., Hayakawa T.* Room temperature persistent spectral hole-burning in sol-gel-derived glasses doped with Eu^{3+} Ions // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2003. V. 26. № 1–3. P. 1001–1004.
371. *Chen M., James P. E., Lee W. E.* Densification and crystallisation of celsian glass derived from alkoxide gel // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1994. V. 2. № 1–3. P. 233–237.
372. *Chen M., James P. E., Lee W. E.* Synthesis of monoclinic celsian from seeded alkoxide gels // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1994. V. 1. № 2. P. 99–111.
373. *Loureiro S. M., Ramos M. L., Manoharan M.* High temperature nanocomposite through engineered synthesis of hafnia nano-dispersoids in hexagonal mesoporous silica // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 4. P. 1072–1075.
374. *Shimamura A., Hubert Th., Thust H.* Characterization of sol-gel derived glass composite thin films // *Surface and Interface Anal.* 2004. V. 36. № 8. P. 1207–1209.
375. *Uskokovic V., Drofenik M., Uskoković V., Drofenik M.* Reverse micelles: Inert nanoreactors or physico-chemically active guides of the capped reactions // *Advances in Colloid Interface Science.* 2007. V. 133. P. 23–34.

376. *Chatterjee M., Naskar M. K., Ganguli D.* Sol-emulsion-gel synthesis of shaped powders in the system BaO-TiO₂ // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1999. V. 16. № 1–2. P. 143–149.
377. *Barbe C. et al.* Silica Particles: A Novel Drug-Delivery System // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 21. P. 1959–1966.
378. *Liu J., Ikushima Y., Shervani Z.* Environmentally benign preparation of metal nanoparticles by using water-in-CO₂ microemulsions technology // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2003. V. 7. № 3. P. 255–261.
379. *Eastoe J., Gold S.* Self-assembly in green solvents // *Phys. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 7. P. 1352–1362.
380. *Schulman J. H., Stockenius W., Princ I. M.* Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy // *J. Phys. Chem.* 1959. V. 63. P. 1677–1680.
381. *Eastoe J., Hollamby M. J., Hudson L.* Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles // *Advances in Colloid and Interface Science* 2006. V. 128–130. P. 5–15.
382. *Ekwel P., Mandell L., Solyom P.* The solution phase with reversed micelles in the cetyl trimethylammonium bromide-hexanol-water system // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 35. P. 266–272.
383. *Fletcher P. D. I., Howe A. M., Robinson B. H.* The kinetics of solubilisation exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1987. V. 83. № 4. P. 985–1006.
384. *Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Gilbert M.* The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions // *Colloids and Surfaces.* 1982. V. 5. P. 209–225.
385. *Abarkan I., Doussineau T., Smaïhi M.* Tailored macro/microstructural properties of colloidal silica nanoparticles via microemulsion preparation // *Polyhedron.* 2006. V. 25. № 8. P. 1763–1770.
386. *Destrée C., Nagy J. B.* Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions // *Advances in Colloid and Interface Science* 2006. V. 123–126. P. 353–367.
387. *Chaghi R. et al.* Interactions of phenol with cationic micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide studied by titration calorimetry, conductimetry, and ¹H NMR in the range of low additive and surfactant concentrations // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 326. P. 227–234.
388. *Peña A. A., Miller C. A.* Solubilization rates of oils in surfactant solutions and their relationship to mass transport in emulsions // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2006. V. 123–126. P. 241–257.

389. *Lopez-Quintela M. A. et al.* Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 9. P. 264–278.
390. *Tao C., Li J. B.* Morphosynthesis of microskelatal silica spheres templated by W/O microemulsion // *Colloids Surf. A.* 2005. V. 256. P. 57–60.
391. *Jafelicci M., Davolos M. R., Dos Santos F. J., de Andrade S. J.* Hollow silica particles from microemulsion // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 247. P. 98–102.
392. *Jang J., Yoon H.* Novel fabrication of size-tunable silica nanotubes using a reverse-microemulsion-mediated sol–gel method // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 799–802.
393. *Arriagada F. J., Osseo-Asare K.* Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: a statistical model of silica nucleation // *Colloid Surf.* 1999. V. 154. P. 311–326.
394. *Panda A. K., Moulik S. P., Bhowmik B. B., Das A. R.* Dispersed molecular aggregates: ii. synthesis and characterization of nanoparticles of tungstic acid in H₂O/(TX-100+Alkanol)/*n*-heptane w/o microemulsion media // *Langmuir.* 2001. V. 235. P. 218–226.
395. *Yao L., Xu G., Dou W., Bai Y.* The control of size and morphology of nanosized silica in Triton X-100 based reverse micelle // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. V. 831. P. 8–14.
396. *Pileni M. P.* Nanosized particles made in colloidal assemblies nanosized particles made in colloidal assemblies // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 3266–3276.
397. *Pileni M. P.* Reverse micelles as microreactors. Reverse micelles as microreactors // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 6961–6973.
398. *Hirari T., Sato H., Komasaawa I.* Mechanism of formation of titanium dioxide ultrafine particles in reverse micelles by hydrolysis of titanium tetrabutoxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. № 12. P. 3014–3019.
399. *Kurihara K.* Nanostructuring of liquids at solid–liquid interfaces // *Progr. Colloid Polymer Sci.* 2002. V. 121. P. 49–56.
400. *Sedgwick M. A., Crans D. C., Levinger N. E.* What is inside a nonionic reverse micelle? probing the interior of igepal reverse micelles using decavanadate // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 10. P. 5496–5503.
401. *Zhong Q., Steinhurst D. F., Carpenter E. E., Owrutsky J. C.* Fourier transform infrared spectroscopy of azide ion in reverse micelles // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 7401–7408.

402. *Nagy J. B., Yuan Y., Jao T.-C., Fendler, J. H.* Solubilize reorganization in reversed micelles // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 2. P. 863–867.
403. *Jain T. K., Varshney M., Maitra A.* Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 7409.
404. *Jain T. K., Roy I., De T. K., Maitra A.* Nanometer silica particles encapsulating active compounds: a novel ceramic drug carrier // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 11092–11095.
405. *Wen Li-X., Ding H.-M., Wang J.-X., Chen J.-F.* Porous hollow silica nanoparticles as carriers for controlled delivery of ibuprofen to small intestine // *J. Nanosci. and Nanotechnol.* 2006. V. 6. P. 3139–3144.
406. *Tojo C., Blanco M. C., Lopez-Quintela M. A.* A computer simulation on the synthesis of nanoparticles in microemulsions // *Curr. Top. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 4. P. 103–112.
407. *Lopez-Quintela M. A.* Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control // *Current Opinion Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 137–144.
408. *Qiu S., Dong J., Cheng G.* Preparation of Cu Nanoparticles from Water-in-Oil Microemulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 216. P. 230–234.
409. *Chen D.-H., Wu S.-H.* Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 1354–1360.
410. *Wang C. C., Chen D.-H., Huang T. C.* Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions // *Colloids and Surfaces. A.* 2001. V. 189. P. 145–154.
411. *Qiu S., Dong J., Cheng G.* Synthesis of CeF_3 nanoparticles from water-in-oil microemulsions // *Powder Technol.* 2000. V. 113. № 1–2. P. 9–13.
412. *Osseo-Asare K., Arriagada F. J.* Growth kinetics of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: a reverse micellar pseudophase reaction model // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 218. P. 68–76.
413. *Mummel K. Л.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Пер. с англ. М. Г. Гольдфельда; под ред. В. Н. Измайловой. М.: Мир, 1980. 597 с.
414. *Andrade S. M., Costa S. M. B., Pansu R.* Structural changes in w/o Triton X-100/Cyclohexane-Hexanol/Water microemulsions probed by a fluorescent drug piroxicam // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 226. P. 260–268.

415. *Eastoe J., Sharpe D., Richard K., Egelhaaf H. S.* Rigidities of Cationic Surfactant Films in Microemulsions // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 944–948.
416. *Wang J. et al.* Budded, mesoporous silica hollow spheres: hierarchical structure controlled by kinetic self-assembly // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 24. P. 3284–3288.
417. *Finnie K. S., Bartlett J. R., Barbe C. J. A., Kong L.* Formation of Silica Nanoparticles in Microemulsions // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 3017–3024.
418. *Park J. H. et al.* Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 266. P. 107–114.
419. *Arriagada F. J., Osseo-Asare K.* Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 211. P. 210–220.
420. *Arriagada F. J., Osseo-Asare K.* Synthesis of nanosize silica in aerosol OT reverse microemulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 170. P. 8–17.
421. *Eastoe J., Warne B.* Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 1. P. 800–805.
422. *Szleifer I., Kramer D., Gelbart A. W. M., Safran S. A.* Molecular theory of curvature elasticity in surfactant films // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. № 11. P. 6800–6817.
423. *Eastoe J., Sharpe D.* Energetics of micellization of aerosol-OT in binary mixtures of eucalyptus oil with butanol and cinnamic alcohol properties of phosphocholine microemulsions and the film rigidity model // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 3289–3288.
424. *Petit C., Lixonf P., Pileni M.-P.* *In situ* synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 12974–12983.
425. *Cason J. P., Miller M. E., Thompson J. B., Roberts C. B.* Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 2297–2302.
426. *Salabat A., Eastoe J., Mutch K. J., Tabor R. F.* Tuning aggregation of microemulsion droplets and silica nanoparticles using solvent mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* V. 2008. № 318. P. 244–251.
427. *Malmsten M., Linse P., Cosgrove T.* Adsorption of PEO-PPO-PEO block copolymers at silica // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 9. P. 2474–2481.

428. *Rehor A., Hubbell J. A., Tirelli N.* Oxidation-sensitive polymeric nanoparticle // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 411–417.
429. *Zhu De Min, Schelly Z. A.* Investigation of the microenvironment in Triton X-100 reverse micelles in cyclohexane, using methyl orange as a probe // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 1. P. 48–50.
430. *Cellesi F., Tirelli N.* Sol–gel synthesis at neutral pH in W/O microemulsion: A method for enzyme nanoencapsulation in silica gel nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. V. 288. P. 52–61.
431. *Xian Y., Liu F., Xian Y., Zhou Y., Jin L.* Preparation of methylene blue-doped silica nanoparticle and its application to electroanalysis heme proteins // *Electrochim. acta*. 2006. V. 51. № 28. P. 6527–6532.
432. *Bae D. S., Han K. S., Adair J. H.* Synthesis and microstructure of Pd/SiO₂ nanosized particles by reverse micelle and sol–gel processing // *J. Mater. Chem*. 2002. V. 12. P. 3117–3120.
433. *Kizling J., Kronberg B., Eriksson J. C.* On the formation and stability of high internal phase O/W emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. V. 123–126. P. 295–302.
434. *Тарасевич Ю. И., Трофимчук А. К., Легенчук А. В., Иванова З. Г.* Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и *n*-гексана // *Коллоидн. журн.* 2004. Т. 66. С. 88–94.
435. *Che G. et al.* Grafting polymerization of polyacetal onto nanosilica surface via bridging isocyanate // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. P. 4578–4584.
436. *Yan Y. et al.* Design and Characterization of Interconnected, Microporous Hybrid Thin Films by a Sol–Gel Process // *Chem. Matter*. 1997. V. 9. P. 2583–2587.
437. *Li Y. S., Li B., Han N. Y., Xu B. J.* Studies on a poly-(styrene-divinylbenzene)-encapsulated sub-micrometer sized organic–inorganic hybrid silica packing, its synthesis, some of its characteristics and applications // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1021. P. 183–189.
438. *Takai C., Fuji M., Takhashi M.* A novel surface designed technique to disperse silica nanoparticle into polymer // *Colloids Surf. A*. 2007. V. 29. P. 279–282.
439. *Vansant E. F., Van Der Voort P., Vrancken K. C.* Characterization and chemical modification of the silica surface. Amsterdam: Elsevier, 1995. 556 p.

440. *Liu P., Tian J., Liu W., Xue Q.* Surface graft polymerization of styrene onto nano-sized silica with a one-pot method // *Polym. J.* 2003. V. 35. № 4. P. 379–383.
441. *Musto P., Ragosta G., Scarinzi G., Mascia L.* Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 1697–1706.
442. *Kang S. et al.* Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process // *Polymer.* 2001. V. 42. № 3. P. 879–887.
443. *Ding X. et al.* Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and *in situ* emulsion polymerization // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. P. 3126–3130.
444. *Lami E. B., Lang J.* encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 2. Effect of silica size and concentration on the morphology of silica–polystyrene composite particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 210. P. 281–289.
445. *Corcos F., Bourgeat-Lami E., Novat C., Lang J.* Poly-(styrene-ethylene oxide) copolymers as stabilizers for the synthesis of silica–polystyrene core–shell particles // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. № 12. P. 1142–1151.
446. *Gu S., Kondo T., Konno M.* Preparation of silica–polystyrene core–shell particles up to micron sizes // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 272. P. 314–320.
447. *Marini M., Pourabbas B., Pilati F., Fabbri P.* Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis // *Colloids Surf. A.* 2008. V. 317. P. 473–481.
448. *Cheng Yao-Yi, Chuang Kun-Chang.* Preparation and characterization of polyimide-silica nanocomposites by sol-gel process // *Solid State Phenom.* 2006. № 111. P. 111–114.
449. *Wang L., Tian Y., Ding H., Li J.* Microstructure and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid films // *European Polym. J.* 2006. V. 42. P. 2921–2930.
450. *Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H.* Production of hollow microspheres from nanostructured composite particles // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3309–3314.
451. *Caruso R. A., Susha A., Caruso F.* Multilayered titania, silica, and laponite nanoparticle coatings on polystyrene colloidal templates and resulting inorganic hollow spheres // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 400–409.

452. Trotter H., Zaman A. A., Partch R. Preparation and characterization of polymer composite multilayers on SiO_2 // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 233–238.
453. Sharma P. et al. Nanoparticles for biomaging // Advances in Colloid Interface Science. 2006. V. 123–126. P. 471–485.
454. Beeby A. et al. Lanthanide-containing reversed micelles: A structural and luminescence study // Langmuir. 1997. V. 13. № 22. P. 5816–5819.
455. Peng B. et al. Fabrication of hollow silica spheres using droplet templates derived from a miniemulsion technique // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 321. P. 67–73.
456. Mitchell D. J., Ninham B. W. Curvature elasticity of charged membranes // Langmuir. 1989. V. 5. P. 1121–1123.
457. Qhobosheane M., Santra S., Zhang P., Tan W. Biochemically functionalized silica nanoparticles // Analyst. 2001. V. 126. № 8. P. 1274–1278.
458. Andrade S. M., Costa S. M. B., Pansu R. Structural changes in w/o Triton X-100/cyclohexane-hexanol/water microemulsions probed by a fluorescent drug Piroxicam // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 226. № 2. P. 260–268.
459. Bourgeat-Lami E., Lang J. Encapsulation of Inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 197. № 2. P. 293–308.
460. Brambilla R., Pires G. P., dos Santos J. H. Z., Miranda M. S. L. Octadecylsilane hybrid silicas prepared by the sol–gel method: Morphological and textural aspects // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 312. P. 326–332.
461. Lai Y. H., Kuo M. C., Huang J. C., Chen M. On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 458. P. 158–169.
462. Chapman R., Mulvaney P. Electro-optical shifts in silver nanoparticle films // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 349. № 5–6. P. 358–362.
463. Tong X., Tang T., Huang B. Polymer/silica nanoscale hybrids through sol-gel method involving emulsion polymers. I. Morphology of poly(butyl methacrylate)/ SiO_2 // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 2. P. 446–454.
464. Ma J. Zh., Hu J., Zhang Zh. J. Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol–gel process // European Polymer J. 2007. V. 43. № 11. P. 4169–4177.

465. Bourgeat-Lami E., Espiard Ph., Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica // *Polymer*. 1995. V. 36. P. 4385–4389.
466. Schmidt G., Malwitz M. M. Properties of polymer–nanoparticle composites // *Current Opinion Colloid Interface Science*. 2003. V. 8. P. 103–108.
467. Amalvy J. I., Percy M. J., Armes S. P. Synthesis and characterization of novel film-forming vinyl polymer/silica colloidal nanocomposites // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 4770–4778.
468. Yang Z. Z., Qiu D., Li J. Waterborne dispersions of a polymer-encapsulated inorganic particle nanocomposite by phase-inversion emulsification // *Macromol. Rapid Commun*. 2002. V. 23. № 8. P. 479–483.
469. Taniguchi Y. et al. Postgrafting of vinyl polymers onto hyperbranched poly(amidoamine) grafted nanosized silica surfaces // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 2541–2547.
470. Daoud W. A., Xin J. H., Tao X. Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites // *Applied Surface Science*. 2006. V. 25. P. 5368–5371.
471. Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B. K. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2008. V. 140. P. 77–94.
472. Yao T. et al. Preparation of SiO₂–polystyrene–polypyrrole sandwich composites and hollow polypyrrole capsules with movable SiO₂ spheres inside // *J. Colloid Interface Sci*. 2007. V. 315. P. 434–438.
473. Zhang K. et al. Hollow Titania spheres with movable silica spheres inside // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 11312–11314.
474. Wen N., Tang Q., Chen M., Wu L. Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci*. 2008. V. 320. P. 152–158.
475. Lu Y., McLellan J., Xia Y. Synthesis and crystallization of hybrid spherical colloids composed of polystyrene cores and silica shells // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 3464–3470.
476. Watanabe M., Tamai T. Sol–gel reaction in acrylic polymer emulsions: the effect of particle surface charge // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 3062–3066.
477. Luna-Xavier J.-L., Guyot A., Bourgeat-Lami E. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite

- latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 250. P. 82–92.
478. *Graft C., Vossen D. L. J., Imhot A., Van Blaaderen A.* A general method to coat colloidal particles with silica // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 6693–6700.
479. *Hannisdal A., Ese M.-H., Hemmingsen P. V., Sjoblom J.* Particle-stabilized emulsions: effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids // *Colloids and Surfaces. A*. 2006. V. 276. P. 45–58.
480. *Ow H. et al.* Bright and stable core-shell fluorescent silica nanoparticles // *Nano Lett.* 2005. V. 5. № 1. P. 113–117.
481. *Lu Y., Yin Y., Li Z.-Y., Xia Y.* Synthesis and self-assembly of Au-SiO₂ core-shell colloids // *Nano Lett.* 2002. V. 2. P. 785–788.
482. *Ung T., Liz-Marzan L. M., Mulvaney P.* Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions // *Langmuir*. 1998. V. 14. P. 3740–3748.
483. *Kobayashi Y. et al.* Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stober method // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 283. P. 392–396.
484. *Lee J. M. et al.* Facile and novel route for preparation of silica/silver heterogeneous composite particles with hollow structure // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 301. P. 48–54.
485. *Yi D. K., Lee S. S., Papaefthymiou G. C., Ying J. Y.* Nanoparticle architectures templated by SiO₂/Fe₂O₃ Nanocomposites // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 614–619.
486. *Lu Y., Yin Y., Mayers B. T., Xia Y.* Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach // *Nano Lett.* 2002. V. 3. P. 183–186.
487. *Santra S. et al.* Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of nonionic surfactants // *Langmuir*. 2001 V. 17. P. 2900–2906.
488. *Grasset F. et al.* Synthesis and magnetic characterization of zinc ferrite nanoparticles with different environments: powder, colloidal solution, and zinc ferrite-silica core-shell nanoparticles // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 8209–8216.
489. *Fu X., Qutubuddin S.* Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using a nonionic water-in-oil microemulsion // *Colloids Surf. A*. 2001. V. 179. P. 65–70.
490. *Aubert T. et al.* Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 341. № 2. P. 201–208.

491. *Pu Y. et al.* Microemulsion synthesis of nanosized $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ particles and their photocatalytic activity // *Chin. J. Catal.* 2007. V. 28. № 3. P. 251–256.
492. *Matijevich E.* Interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion, microflotation) // *Pure Appl. Chem.* 1981. V. 53. № 11. P. 2167–2179.
493. *Maroto J. A., de las Nieves F. J.* Optimization of the heterocoagulation process of polymer colloids with different particle size // *Colloids Surf. A.* 1995. V. 96. P. 121–133.
494. *Kihira H., Matijevic E.* Kinetics of heterocoagulation. 3. Analysis of effects causing the discrepancy between the theory and experiment // *Langmuir.* 1992. V. 8. P. 2855–2862.
495. *Vincent B., Young C. A., Tadros T. F.* Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part 1. Adsorption isotherms // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1980. V. 76. P. 665–673.
496. *Vincent B., Jafelicci M., Luckham P. F., Tadros Th. F.* Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part 2. Adsorption equilibrium and kinetics as a function of temperature // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1980. V. 76. P. 674–682.
497. *Furusawa K., Anzai C.* Heterocoagulation behaviour of polymer latices with spherical silica // *Colloid Surf.* 1992. V. 63. P. 103–111.
498. *Furusawa K., Anzai C.* Preparation of composite fine particles by heterocoagulation // *Colloid Polym. Sci.* 1987. V. 265. № 10. P. 882–888.
499. *Li H., Han J., Panioukhine A., Kumacheva E.* Heterocoagulated colloids to core-shell particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 255. P. 119–128.
500. *Tangboriboonrat P., Buranabunya U.* Composite natural rubber-polychloroprene latex particles produced by the heterocoagulation technique // *Colloid Polym. Sci.* 2001. V. 279. P. 615–620.
501. *Ottewil R. H., Schofield A. B., Waters J. A., Williams N. St.* Preparation of core-shell polymer colloid particles by encapsulation // *Colloid Polym. Sci.* 1997. V. 275. № 3. P. 274–283.
502. *Hömola A., James R. O.* Preparation and characterization of amphoteric polystyrene latices // *J. Colloid Interface Sci.* 1977. V. 59. P. 123–134.

503. *Furusawa K., Nagashima K., Anzai C.* Synthetic process to control the total size and component distribution of multilayer magnetic composite particles // *Colloid Polym. Sci.* 1994. V. 272. № 9. P. 1104–1110.
504. *Okubo M., Lu Y., Wang Z.* Analysis of stepwise heterocoagulation for the preparation of soft core/hard shell composite polymer particles // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 77–82.
505. *Okubo M., Ishikawa K., Tsijihiro M., He Y.* Production of anomalous polymer microspheres having uneven surfaces by “stepwise” heterocoagulation technique // *Colloid Polym. Sci.* 1990. V. 268. № 9. P. 791–796.
506. *Bleir A., Matievic E.* Interaction of polyvinyl chloride latex with HS silica. Part 3 // *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 1978. V. 74. P. 1346–1359.
507. *Ho C. C., Lee K. C., Yeap E. B.* The effect of electrolytes, pH and surfactant on the adsorption of natural rubber latex on tin tailings slimes // *Colloids Surf.* 1993. V. 81. P. 83–91.
508. *Uricanu V., Eastman J. R., Vincent B.* Stability in colloidal mixtures containing particles with a large disparity in size // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 233. P. 1–11.
509. *Шабанова Н. А., Сергеева М. Н.* Агрегативная устойчивость и структурообразование в бинарных системах синтетического латекса и гидрозоля кремнезема // *Журнал прикладной химии.* 2011. Т. 51. № 8. С. 1360–1363.
510. *Вережников В. Н., Сергеева М. Н., Шабанова Н. А., Пояркова Т. Н.* Исследование агрегативной устойчивости смесей полистирольного латекса и гидрозоля кремнезема методом фотонной корреляционной спектроскопии // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. № 9. С. 56–58.
511. *Shabanova N. A., Sergeeva M. N., Verezhnikov V. N., Poyarkova T. N.* Aggregative stability of mixtures containing colloidal silica and polystyrene latex // *Conference programme and book of abstracts XIII International conference “SURFACE FORCES”.* Moscow, 2006. P. 80.
512. *Okubo M., Wang Y. H., Ishikawa K.* Analysis of stepwise heterocoagulation process of small cationic polymer particles onto large anionic polymer particles using dynamic light scattering // *Colloid Polym. Sci.* 1991. V. 269. P. 125–130.
513. *Okubo M., Miyachi N., Lu Y.* Variation of surface unevenness of anomalous composite polymer particles onto large particle by heat treatment // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 272. P. 270–275.

514. Voorn D. J. et al. Controlled heterocoagulation of platelets and spheres // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 6950–6956.
515. Lim K. T., Hwang H. S., Ryoo W., Johnston K. P. Synthesis of TiO_2 nanoparticles utilizing hydrated reverse micelles in CO_2 // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 2466–2471.
516. Frieberg S., Sjoblom J. The microemulsion gel method. In: Solans C., Kunieda H. (ed.) *Industrial applications of microemulsions*. New York: Marcel Dekker Inc, 1997. P. 267–277.
517. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
518. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
519. Киселев А. В. О структуре некоторых ксерогелей, пор и частиц // Докл. АН СССР. 1953. Т. 98. № 3. С. 431–434.
520. Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е. О механизме формирования пористой структуры силикагеля под влиянием фтористоводородной кислоты на стадии старения гидрогеля // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 1. С. 104–109.
521. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б. Влияние катионов и pH гидрогеля кремневой кислоты на структуру сухого силикагеля // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 2. С. 219–226.
522. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. О влиянии промывной жидкости на процесс формирования структуры силикагеля // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 49–50.
523. Колосенцев С. Д., Белоцерковский Г. М. Получение гидрозолей и гидрогелей кремневой кислоты и изучение их свойств // Получение и применение гидрозолей кремнезема / Тр. МХТИ. 1979. Вып. 107. С. 44–51.
524. Дударко О. А. и др. Получение полисилоксановых ксерогелей, содержащих в поверхностном слое амидные производные фосфоновой и тиофосфоновой кислот // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 1. С. 72–80.
525. Добрянская Г. И. и др. Синтез и структурно-адсорбционные характеристики бифункциональных полисилоксановых ксерогелей, содержащих метильные и 3-меркаптопропильные группы // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 601–611.
526. Добрянская Г. И. и др. Влияние соотношения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ на структурно-адсорбционные характеристики ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1071–1077.

527. Мельник И. В., Столярчук Н. В., Зуб Ю. Л., Дабровский А. Полисилоксановые ксерогели, содержащие арочно-закрепленные карбаматные группы // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 992–997.
528. Дударко О. А. и др. Темплатный синтез мезопористых кремнеземов, содержащих в поверхностном слое производные фосфоновой кислоты // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 413–420.
529. Белоцерковская Н. Г. и др. Зависимость структуры силикагеля от состава исходного силиката натрия // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 1. С. 112–115.
530. Smith D. M., Scherer G. W., Anderson J. M. Shrinkage during drying of silica gel // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 188. № 3. P. 191–206.
531. Titulaer M. K., Jansen J. B. H., Geus J. W. Fluid composition on silica gel aging // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 170. P. 11–20.
532. Шабанова Н. А., Труханова Н. В. Процесс перехода золя в гель и ксерогель в коллоидном кремнеземе // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 6. С. 1157–1163.
533. Конторович С. И. и др. О срастании частиц в золях кремнезема // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 4. С. 639–643.
534. Конторович С. И., Ланкин Я. И., Амелина Е. А., Щукин Е. Д. Влияние спиртов на срастание частиц кремнезема в золе кремниевой кислоты // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 771–772.
535. Конторович С. И., Кононенко В. Г., Щукин Е. Д. Об эффекте увеличения размеров рассеивающих центров в золях кремневой и алюмокремневой кислоты // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 3. С. 569–570.
536. Wijnen P. W. J. G. et al. The molecular basis of aging of aqueous silica gel // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 145. № 1. P. 17–32.
537. Ru Y., Guangyan Z., Min L., Nan J. Получение и свойства порошкообразного SiO₂ в виде наночастиц, приготовленных сушкой в надкритических условиях // J. Chin. Ceram. Soc. 2005. V. 33. № 3. С. 281–286.
538. Edler K., White W. Further improvements in the long-range order of MCM-41 materials // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 5. P. 1226–1233.
539. Beck J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 27. P. 10834–10843.
540. Ohkubo T., Ogura T., Sakai H., Abe M. Synthesis of highly-ordered mesoporous silica particles using mixed cationic

- and anionic surfactants as templates // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 312. P. 42–46.
541. *Kim J. H. et al.* Synthesis of monodisperse silica spheres with solid core and mesoporous shell: Morphological control of mesopores // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2008. V. 313–314. P. 77–81; *Firouzi A. et al.* Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies // *Science*. 1995. V. 267. № 5201. P. 1138–1143.
542. *Suzuki K., Ikari K., Imai H.* Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system // *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 2. P. 462–463.
543. *Grün M., Lauer I., Unger K. K.* The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41 // *Adv. Mater* 1997. V. 9. № 3. P. 254–257.
544. *Yang H. et al.* Synthesis of mesoporous silica spheres under quiescent aqueous acidic conditions // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 743–750.
545. *Gun W. P., Goh D. C., Zhao X. S.* Synthesis of super-microporous organosilica microspheres through *in situ* self-assembly of nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 38. P. 4112–4114.
546. *Qi L. M., Ma J. M., Chang H. M., Zhao Z. G.* Micrometer-sized mesoporous silica spheres grown under static conditions // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 6. P. 1623–1626.
547. *Zhao D. Y., San J. Y., Li Q. Z., Stucky G. D.* Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 275–279.
548. *Nemoto T., Kumahara M.* Dynamic light scattering of CTAB/sodium salicylate long threadlike micelles in the semidilute regime: applicability of the dynamic scaling law // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 2. P. 419–423.
549. *Ma Y. et al.* Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. V. 229. P. 1–8.
550. *Eiden-Assmann S., Lindlar B., Maret G.* Synthesis and characterization of colloidal fluorescent mesoporous silica particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 271. P. 120–123.
551. *Allouche J., Dupin J. C., Gonbeau D.* Generation of a mesoporous silica MSU shell onto solid core silica nanoparticles using a simple

- two-step sol-gel process // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 7476–7478.
552. *Yoon S. B. et al.* Synthesis of monodisperse spherical silica particles with solid core and mesoporous shell: mesopore channels perpendicular to the surface // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1758–1761.
553. *Chen F., Song F., Li Q.* Mixed cationic–anionic templating route to Al-MCM-48 // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. № 3. P. 305–310.
554. *Naik S. P., Sokolov I.* Room temperature synthesis of nanoporous silica spheres and their formation mechanism // Solid State Communications. 2007. V. 144. № 10–11. P. 437–440.
555. *Mesa M., Sierra L., Guth J. J.* Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous silica type SBA-3 // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 102. P. 70–79.
556. *Tan B. et al.* Controlling nanopore size and shape by fluorosurfactant templating of silica // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 4. P. 916–925.
557. *Ho G., Zhu W., Wang H., Forde G. M.* Mesoporous silica spheres from colloids // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 308. P. 374–380.
558. *Zhang L., Chen H., Sun J., Shen J.* Layer-by-layer deposition of poly(diallyldimethylammonium chloride) and sodium silicate multilayers on silica-sphere-coated substrate—facile method to prepare a superhydrophobic surface // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 948–953.
559. *Corma A.* From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 6. P. 2373–2420.
560. *Kresge C. T. et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. V. 359. P. 710–712.
561. *Patarin J. L., Lebeau B., Zana R.* Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 2002. V. 7. P. 107–115.
562. *Agreen P. et al.* Kinetics of cosurfactant–surfactant–silicate phase behavior. 1. Short-chain alcohols // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 29. P. 5943–5948.
563. *Frasch J. et al.* *In situ* investigations on cetyltrimethylammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials // Langmuir. 2000. V. 16. № 23. P. 9049–9057.

564. *Tan B. et al.* Large- and small-nanopore silica prepared with a short-chain cationic fluorinated surfactant // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. № 7. P. 502–507.
565. *Zukal A., Thommes M., Čejk J.* Synthesis of highly ordered MCM-41 silica with spherical particles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2007. V. 10. P. 52–58.
566. *Zhang I., Goldfarb D.* *In situ* investigations of the formation mechanism of mesoporous materials via the dynamics and ordering of spin-probes – pH and Si/surfactant effect // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. V. 48. P. 143–149.
567. *Zhang J., Luz Z., Zimmermann H., Goldfarb D.* The Formation of the mesoporous material MCM-41 as studied by EPR line shape analysis of spin probes // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 2. P. 279–285.
568. *Zana R. et al.* Fluorescence probing investigations of the mechanism of formation of organized mesoporous silica *Langmuir*. 1999. V. 15. № 8. P. 2603–2606.
569. *Galarneau A. et al.* Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 201. P. 105–117.
570. *Boissiere C. et al.* A Study of the assembly mechanism of the mesoporous MSU-X silica two-step synthesis // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3580–3586.
571. *Bloch E. et al.* Direct synthesis of mesoporous silica presenting large and tunable pores using BAB triblock copolymers: Influence of each copolymer block on the porous structure // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 112. P. 612–620.
572. *Lin C. F. et al.* Periodic mesoporous silicas via templating of new triblock amphiphilic copolymers // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. V. 91. P. 151–155.
573. *Kao C. P., Lin H. P., Moy C. Y.* Synthesis of elastic macrospheres of silica–surfactant nanocomposites // *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. V. 62. P. 1555–1559.
574. *Wang C. et al.* Design and synthesis of ordered mesoporous silica materials with high degree of silica condensation at high temperature from a mixture of polymer surfactant with small organic ammonium // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 319. P. 370–373.
575. *Rubio J., Kitchener J. A.* The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica // *J. Colloid Interface Sci.* 1976. V. 57. P. 132–142.

576. *Agren P., Rosenholm J. D.* Phase behavior and structural changes in tetraethylorthosilicate-derived gels in the presence of polyethylene glycol, studied by rheological techniques and visual observations // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 204. P. 45–52.
577. *Kobayashi K., Huang C., Lodge T. P.* Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 7070–7077.
578. *Li L. et al.* Thermally induced association and dissociation of methylcellulose in aqueous solutions // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 7291–7298.
579. *Xu Y., Li L.* Thermoreversible and salt-sensitive turbidity of methylcellulose in aqueous solution // *Polymer.* 2005. V. 46. № 18. P. 7410–7417.
580. *Wang H. T., Holmberg B. A., Yan Y. S.* Synthesis of template-free zeolite nanocrystals by using *in situ* thermoreversible polymer hydrogels // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 9928–9929.
581. *Zhang Zh. et al.* Morphology controlling of micrometer-sized mesoporous silica spheres assisted by polymers of polyethylene glycol and methyl cellulose // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008. V. 115. № 3. P. 447–453.
582. *Chen H., He J.* Rapid evaporation-induced synthesis of monodisperse budded silica spheres // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 316. P. 211–215.
583. *Liu X., He J.* Hierarchically structured superhydrophilic coatings fabricated by self-assembling raspberry-like silica nanospheres // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 314. P. 341–345.
584. *Prokešova P. et al.* Porosity of micro/mesoporous composites // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2006. V. 92. №. 1–3. P. 154–160.
585. *Luo J. T., Wen H. C., Chang Y. M., Wu W. F.* Mesoporous silica reinforced by silica nanoparticles to enhance mechanical performance // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 305. P. 275–279.
586. *Nandiyanto A. B. D., Kim S-G, Iskandar F., Okuyama K.* Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2009. V. 120. № 3. P. 447–453.
587. *Tian B. et al.* Microwave assisted template removal of siliceous porous materials // *Chem. Commun.* 2002. № 11. P. 1186–1187.
588. *Fedeyko J. M., Vlachos D. G., Lobo R. F.* Understanding the differences between microporous and mesoporous synthesis

- through the phase behavior of silica // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. V. 90. P. 102–111.
589. *Fan H., Van Smol F., Lu Y., Brinker C. J.* Multiphased assembly of nanoporous silica particles // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 285. № 1–3. P. 71–78.
590. *Boissiere C., Larbot A., Prouzet C. E.* Synthesis of mesoporous MSU-X materials using inexpensive silica sources // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1937–1940.
591. *Fujita S. et al.* Preparation of hierarchical porous silica and its optical property // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. V. 96. P. 205–209.
592. *Taguchi A., Schüth F.* Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous Mesoporous Mater. 2005. V. 77. № 1. P. 1–45.
593. *Gallis K. W. et al.* The Use of msoporous silica in liquid chromatography // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 17. P. 1452–1455.
594. *Schneider H., Merwin L., Sebald A.* Mullite formation from non-crystalline precursors // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. № 3. P. 805–812.
595. *Ghate B. B., Hasselman D. P. H., Spriggs R. M.* Synthesis and characterization of high purity, fine grained mullite // Am. Ceram. Soc. Bull. 1973. V. 52. № 9. P. 670–672.
596. *Sacks M. D., Pask J. A.* Sintering of mullite-containing materials: II. Effect of agglomeration // J. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. № 2. P. 70–77.
597. *Mizino M., Saito H.* Preparation of highly pure fine mullite powder // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 3. P. 377–382.
598. *Davis R. J., Liu Z.* Titania-silica: A model binary oxide catalyst system // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2311–2324.
599. *Klein S., Thorimbert S., Maier W. F.* Amorphous microporous titania-silica mixed oxides: preparation, characterization, and catalytic redox properties // J. Catal. 1996. V. 163. № 2. P. 476–488.
600. *Jiao J., Xu Q., Li L.* Porous TiO₂/SiO₂ composite prepared using PEG as template direction reagent with assistance of supercritical CO₂ // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. P. 596–603.
601. *Павленко А. Н., Янишпольский В. В., Тертых В. А.* Синтез нанопористых титанокремнеземов в кислых и щелочных средах // Наносист., наноматер., нанотехнол. 2004. Т. 2. № 3. С. 901–910.
602. *Seok S. I., Kim J. H.* TiO₂ nanoparticles formed in silica sol-gel matrix // Mater. Chem. and Phys. 2004. V. 86. № 1. P. 176–179.

603. *Zelenak V. et al.* Mesoporous silica modified with titania: structure and thermal stability // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 14. P. 3184–3191.
604. *Liu G., Hong G.* Synthesis of $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$: Eu core-shell materials and hollow spheres // *J. Solids State Chemistry.* 2005. V. 178. P. 1647–1651.
605. *Park J. S., Ho H. Y.* Nano size BaTiO_3 powder coated with silica // *Ceram. Int.* 2005. V. 31. № 6. P. 777–782.
606. *Liu Z. et al.* Self-assembly of copper borate– SiO_2 rods // *Colloids Surfaces A: Physicochem., Eng. Aspects.* 2008. V. 318. P. 122–124.
607. *Valentin C., Munoz M. C., Alarcon J.* Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrSiO_4 solid solutions from gels // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. V. 15. № 3. P. 221–230.
608. *Casula M. F., Corrias A., Paschina G.* Iron oxide–silica aerogel and xerogel nanocomposite materials // *J. Non. Cryst. Solids.* 2001. V. 293–295. P. 25–31.
609. *Cannos C. et al.* Structural and magnetic properties of Fe_2O_3 nanoparticles dispersed over a silica matrix // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 40. P. 7721–7726.
610. *Moriguchi T., Yano K., Tahara M., Yaguchi K.* Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water // *J. Colloid Int. Sci.* 2005. V. 283. P. 300–310.
611. *Grosshans-Vieles S. et al.* Direct synthesis of mesoporous silica containing cobalt: A new strategy using a cobalt soap as a co-templat // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 106. № 1–3. P. 17–27.
612. *Roggenbuck J., Waitz Th., Tiemann M.* Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication: Strategies of impregnating porous matrices with metal salts // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 113. P. 575–582.
613. *Zhao D. et al.* Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024–6036.
614. *Eliseev A. A. et al.* Preparation and magnetic properties of ordered iron nanowires in mesoporous silica matrix // *Physica E.* 2008. V. 40. № 7. P. 2531–2534.
615. *Eustis S. et al.* Using silica films and powders modified with benzophenone to photoreduce silver nanoparticles // *J. Photochemistry Photobiology A: Chemistry.* 2006. V. 181. № 2–3. P. 385–393.

616. *Napolsky K. S. et al.* Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix // *Mat. Sci. Eng. C.* 2003. V. 23. № 1–2. P. 151–154.
617. *Kelberg E. A. et al.* SANS study of new magnetic nanocomposites embedded into the mesoporous silica // *Physica B.* 2003. V. 335. P. 123–126.
618. *Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А.* Синтез функциональных нанокомполитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 9. С. 974–998.
619. *Горожанкин Д. Ф. и др.* Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния // *ДАН.* 2004. Т. 396, № 6. С. 784–787.
620. *Heinrich B., Noville F., Pirard J.-P.* Pd/SiO₂-cogelled aerogel catalysts and impregnated aerogel and xerogel catalysts: synthesis and characterization // *J. Catal.* 1997. V. 170. P. 366–376.
621. *Матвеевская Н. А., Семиноженко В. П., Толмачев А. В.* Коллоидные системы наночастиц SiO₂/Au и их оптические свойства // *Материаловедение.* 2006. № 7. С. 39–42.
622. *Chen Y., Qiu J., Wang X., Xiu J.* Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds // *J. Catal.* 2006. V. 242. P. 227–230.
623. *Дубровина Л. В., Огенко В. М., Голдун О. В., Волков С. В.* Пористые композиты на основе высокодисперсного диоксида кремния как матрицы для получения наноматериалов // *Наносист., наноматер., нанотехнол.* 2005. Вып. 3. № 3. С. 645–652.
624. *Brown A. S. et al.* Mesoporous silicate film growth at the air–water interface. Direct observation by X-ray reflectivity // *Langmuir.* 1997. V. 13. № 24. P. 6363–6365.
625. *Huang L., Kawi S., Hidajat K., Ng S. C.* Preparation of M41S family mesoporous silica thin films on porous oxides // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2005. V. 82. P. 87–97.
626. *Fuertes A. B., Sevilla M., Alvarez S., Valdes-Solis T.* Control of the structural properties of mesoporous polymers synthesized using porous silica materials as templates // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 112. № 1–3. P. 319–326.
627. *Guo X., Liu X., Xu B., Dou T.* Synthesis and characterization of carbon sphere-silica core-shell structure and hollow silica spheres // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 2009. V. 345. № 1–3. P. 141–146.

628. *Mathur S., Moudgul B. M.* Adsorption mechanism(s) of poly-(ethylene oxide) on oxide surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 196. P. 92–98.
629. *Zhang Ch. et al.* Preparation of silica and titanium-containing silica hollow spheres at supercritical CO₂/H₂O interface // *J. Supercritical Fluids.* 2007. V. 42. P. 142–149.
630. *Ding H., Wen L., Chen J.* Porous silica nano-tube as host for enzyme immobilization // *China Particuology.* 2004. V. 2. № 6. P. 270–273.
631. *Miyazaki M. et al.* Simple method for preparation of nanostructure on microchannel surface and its usage for enzyme-immobilization // *Chem. Commun.* 2003. № 5. P. 648–649.
632. *Wannerberger K., Arnebrant T.* Adsorption of lipase to silica and methylated silica surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 177. P. 316–448.
633. *Xiao Q. G., Tao X., Zhang J., Chen J. F.* Hollow silica nanotubes for immobilization of penicillin G acylase enzyme // *J. Molecular Catalysis. B: Enzymatic.* 2006. V. 42. № 1–2. P. 14–19.
634. *Кирик С. Д., Парфенов В. А.* Гидротермальная устойчивость мезоструктурированного силиката MCM-41 с точки зрения траектории его формирования // *J. Siberian Federal University. Chemistry* 2011. V. 4. P. 50–72.
635. *Han Y., Jeong G., Lee S. Y., Kim H. K.* Hematite template route to hollow-type silica spheres // *J. Solid State Chemistry.* 2007. V. 180. P. 2978–2985.
636. *Sadasivan S., Sukhorukov G. B.* Fabrication of hollow multifunctional spheres containing MCM-41 nanoparticles and magnetite nanoparticles using layer-by-layer method // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 304. P. 437–441.
637. *Yasuhiko A. et al.* Synthesis of nano silica particles for polishing prepared by sol–gel method // *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 2004. V. 32. № 1–3. P. 79–83.
638. *Han Y.-Su et al.* Synthesis of cubic type hollow silica particles // *Materials Letters.* 2009. V. 63. № 15. P. 1278–1280.
639. *Sjöblom J.* Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol–gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics // *Adv. Colloid Interface Science.* 2006. V. 123–126. P. 17–32.
640. *Mulvaney P.* Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 788–800.

641. *Huang L., Kawi S., Hidajat K., Ng S. C.* Formation of mesoporous silica thin films on oxide substrates by casting // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. V. 88. P. 254–265.
642. *Fu X., He X., Wang Y.* Facile preparation of silica hollow microspheres by precipitation-phase separation method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. V. 380. № 1–3. P. 241–249.
643. *Guo W., Luo G. S., Wang Y. J.* A new emulsion method to synthesize well-defined mesoporous particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 271. P. 400–406.
644. *Guo W. et al.* Interaction of PEG with ionic surfactant SDS to form template for mesoporous material // *Colloids Surf. A*. 2005. V. 252. P. 71–77.
645. *Li F. et al.* Porous silicon carbide/carbon composite microspherules for methane storage // *J. Natural Gas Chemistry*. 2007. V. 16. № 4. P. 363–370.
646. *Grund S. et al.* Monolithic silica with bimodal pore size distribution fabricated by self-separated sol–gel composite materials // *Microporous and Mesoporous Materials* 2006. V. 95. P. 206–212.
647. *Yang L. M. et al.* Synthesis of micrometer-sized hard silica spheres with uniform mesopore size and textural pores // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 299. P. 823–830.
648. *Wang W., Gu B., Liang L.* Effect of anionic surfactants on synthesis and self-assembly of silica colloidal nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 313. P. 169–173.
649. *Yin Y., Nishinari K., Zhang H., Funami T.* A novel liquid-crystalline phase in dilute aqueous solutions of methylcellulose // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. № 12. P. 971–975.
650. *Polymer nanocomposite research advances / Thomas S., Zaikov G. E. (eds).* N.-Y.: Nova Science Publishers. 2008. 394 p.
651. *Chen J. F. et al.* Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 948–954.
652. *Chen J.-F. et al.* Synthesis of porous silica structures with hollow interiors by templating nanosized calcium carbonate // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7. № 3. P. 447–449.

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Научное электронное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Шабанова Надежда Антоновна

Саркисов Павел Джигбраелович

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ.
НАНОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор канд. биол. наук *Т. Е. Толстихина*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Корректор *Л. Н. Макарова*

Компьютерная верстка: *Е. А. Голубова*

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНOM. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

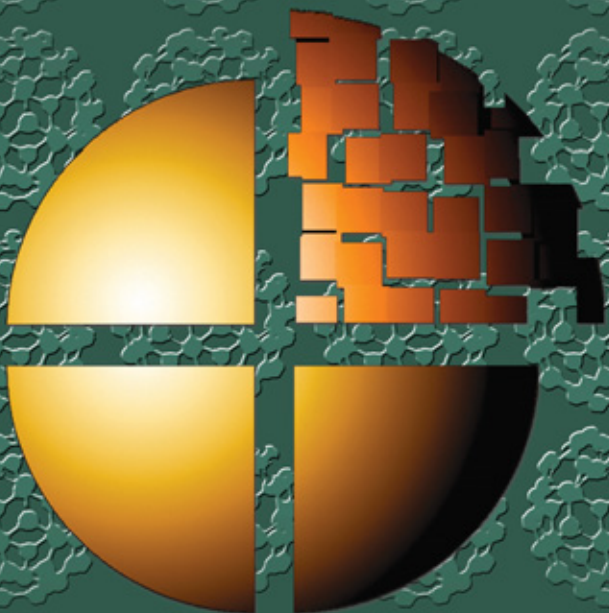
Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

●●● НАНОТЕХНОЛОГИИ ●●●

Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ НАНОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

Задача авторов книги известных российских ученых – ввести читателя в круг вопросов, проблем и возможностей золь-гель технологий наноматериалов на примере кремнезема, при этом уберечь неопытных исследователей от ошибок, вызванных примитивными представлениями об этом методе получения наноструктур. Как образуются наночастицы, что с ними происходит? От каких факторов зависит размер наночастиц? Как формируются гели, пористые тела, гибридные наночастицы? В этой монографии даются ответы на эти и многие другие актуальные вопросы, касающиеся условий формирования наночастиц, управления их структурой и свойствами, особенностей поведения, механизмов взаимодействия с окружающей средой, а также методов исследования, выбора направлений синтеза. Теоретический и экспериментальный материал изложены таким образом, чтобы читатель не только мог оценить современное состояние проблемы, но и наметить возможности использования полученных знаний при организации собственных исследований.

Книга предназначена для широкого круга научных работников, специалистов-практиков различных отраслей промышленности, студентов и аспирантов, занимающихся синтезом наносистем.