

Павел Кудрявцев  
Олег Фиговский

# **Золь-гель технология пористых композитов**



**LAMBERT**  
Academic Publishing

Павел Кудрявцев  
Олег Фиговский

**Золь-гель технология пористых композитов**

**Павел Кудрявцев  
Олег Фиговский**

# **Золь-гель технология пористых КОМПОЗИТОВ**

**LAP LAMBERT Academic Publishing**

**Автор:** Павел Кудрявцев, Олег Фиговский

**ISBN:** 978-3-659-78529-0

**Год издания:** 2015

**Количество страниц:** 471

**Издательство:** LAP LAMBERT Academic Publishing

Проведён анализ методов получения, исследования свойств и применения золей оксидов металлов для получения неорганических композитов и керамики. В качестве практического приложения методов золь-гель технологии выбрано получение пористых материалов. Подобран состав, структура и свойства пористых материалов, проанализированы методы их получения. Предложен комплекс методов исследования состава, структуры, свойств золей и материалов на их основе. Разработаны методы получения кремне- и алюмозолей. Исследованы их свойства и предложены модели, описывающие поведение частиц золей. В золях исследован золь-гель переход реологическими методами, предложены описывающие его модели. На основе использования золей и управления процессом золь-гель перехода разработаны способы получения широкого спектра огнеупорных пористых материалов. Проведены испытания, разработаны технологические рекомендации для промышленного производства. Для широкого круга научных работников, технологов и специалистов-практиков, а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов технических вузов для углубленного изучения основ технологий нанокompозиционных материалов на силикатной основе.



## **Impressum / Выходные данные**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

**ISBN: 978-3-659-78529-0**

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2015 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2015

*Посвящаю эту книгу  
Моим сыновьям Илье и Николаю.  
Идея этой книги родилась практически вместе с ними.  
Но только сейчас, воплотившись в реальность.  
Надеюсь, материалы этой книги станут фундаментом их  
будущих свершений.*

Кудрявцев П.Г., профессор,  
академик РАЕН,  
академик МАНЭБ

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	9
Литература .....	13
1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	15
1.1. Основные типы пористых термостойких материалов .....	15
1.2. Химические вещества, обладающие наибольшей термостабильностью и огнеупорностью .....	21
1.3. Пористые термостойкие неорганические композиционные материалы .....	32
1.4. Физико-химические характеристики пористых огнеупорных материалов .....	34
1.5. Материалы с регулярной и квазирегулярной пористой структурой .....	40
1.6. Материалы с опаловой поровой структурой .....	48
Литература .....	53
2. СИСТЕМА ПОР В СТРУКТУРЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ .....	59
2.1. Упаковка сферических частиц .....	59
2.2. Упаковка волокнистых наночастиц наполнителя .....	75
2.3. Фрактальная и иерархическая структура пористых композиционных материалов .....	81
2.4. Характер структуры пеноподобных регулярных пористых материалов .....	89
Литература .....	96
3. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	99
3.1. Основные пути создания неорганических пористых композиционных материалов .....	99
3.2. Получение пористых материалов методом сверхглубокого проникновения .....	102
3.3. Методы получения сырья в производстве пористых неорганических композиционных материалов .....	115

3.4. Методы формования высокопористых огнеупорных материалов .....	116
3.5. Пористые нанокompозиты на основе аэрогелей .....	120
Литература .....	128
4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ, ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	133
4.1. Жидкое стекло .....	133
4.2. Полисиликаты щелочных металлов .....	134
4.3. Коллоидные растворы – кремнезоли .....	137
4.4. Коллоидные растворы – золи оксидов различных металлов .....	143
4.5. Алкоксиды металлов .....	148
4.6. Металлоорганические силоксаны .....	152
4.7. Неорганические связующие на основе различных соединений химических элементов .....	161
4.8. Растворимые силикаты, как прекурсоры в золь-гель технологии получения нанокompозитов .....	167
Литература .....	170
5. ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ И КЕРАМИКИ .....	177
5.1. Алкоксидный метод золь-гель синтеза .....	178
5.2. Негидролитический метод золь-гель синтеза .....	190
5.3. Коллоидный метод золь-гель синтеза .....	193
5.4. Методы получения зольей оксидов металлов .....	196
5.5. Влияние различных факторов на устойчивость зольей .....	200
5.6. Применение зольей для получения неорганических композитов и керамики .....	202
Литература .....	205
6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ .....	213

6.1. Определение химического состава вещества кремне- и алюмосолей .....	213
6.2. Исследование гранулометрического состава золей .....	215
6.2.1. Титриметрические методы определения удельной поверхности и среднего размера частиц в золях .....	215
6.2.2. Определение среднего размера частиц в золях методом ультрацентрифугирования .....	216
6.2.3. Исследования дисперсности частиц в золях методом электронной микроскопии .....	230
6.2.4. Оптико-электронные методы определения дисперсности частиц в золе .....	231
6.3. Реологические методы исследования золь-гель перехода ....	238
6.4. Исследование поровой структуры неорганических композиов методом ртутной порометрии .....	244
6.5. Определение мажущейся плотности гелей .....	249
Литература .....	251
7. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕЗОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ .....	253
7.1. Получение кремнезоля ионообменным способом .....	253
7.2. Математическое моделирование свойств и поведения индивидуальных частиц кремнезоля .....	264
7.3. Влияние состава жидкой фазы на устойчивость кремнезолей .....	271
Литература .....	274
8. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОЗОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ .....	279
8.1. Состояние ионов алюминия $Al^{3+}$ в водных растворах .....	279
8.2. Фазовые превращения в системах солей алюминия, гидратированных оксидов и оксидов .....	287
8.3. Получение алюмосоля методом осаждения— пептизации .....	294
8.4. Ионообменный синтез алюмосолей .....	302
8.5. Контролируемый гидролиз соединений алюминия .....	305

8.6. Взаимодействие кремне- и алюмосолей .....	310
8.7. Гомогенное осаждение гидратированного оксида алюминия .....	314
Литература .....	322
9. ОТВЕРЖДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ .....	331
9.1. Отверждение при обычных температурах за счет удаления влаги .....	331
9.2. Отверждение жидкого стекла реагентами .....	334
9.3. Гелирование кремнезоля .....	338
9.4. Исследование золь-гель перехода реологическими методами .....	341
9.5. Влияние характеристик кремнезоля на свойства получаемых ксерогелей .....	353
Литература .....	357
10. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ .....	361
10.1. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем .....	361
10.2. Статистический полимерный метод. Основные понятия, определения и уравнения .....	364
10.3. Образование поперечных связей .....	367
10.4. Термодинамические функции несшитых статистических полимеров. Неравновесное состояние .....	369
10.5. Сочетание методов статистического полимера и фрактальных методов .....	371
10.6. Описание состояния коллоидных растворов оксида кремния с точки зрения статистической физики .....	374
10.7. Анализ поведения кремнезоля с точки зрения распределения Максвелла-Больцмана .....	381
10.8. Средняя длина свободного пробега коллоидной частицы .....	388

10.9. Расчет количества частиц, способных преодолеть потенциальный барьер при столкновении .....	398
10.10. Основные подходы к моделированию кинетики процессов золь-гель перехода .....	403
10.11. Формально-кинетическое описание золь-гель процесса .....	413
10.12. Некоторые аспекты физико-химического описания и исследования золь-гель перехода при формировании тонких пленок при осаждении частиц гидратированного оксида алюминия на поверхности подложек .....	420
Литература .....	428
<b>11. СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ .....</b>	<b>431</b>
11.1. Анализ возможности применения различных связующих для формирования легковесных теплозащитных материалов .....	431
11.1.1. Применение гомогенно осажденного гидроксида алюминия в качестве связующего .....	431
11.1.2. Применение в качестве связующего оксида кремния, полученного химическим осаждением из силикатов натрия .....	433
11.1.3. Применение кремнезоля в качестве связующего .....	436
11.1.4. Применение алюмозоля как связующего .....	439
11.2. Исследование влияния технологических факторов на свойства получаемых волокнистых легковесных материалов .....	440
11.3. Разработка методов создания легковесных теплозащитных огнеупорных материалов на волокнистой основе с повышенной прочностью и плотностью $0,3\text{—}1,0\text{ г/см}^3$ .....	446
11.4. Исследование свойств легковесных теплозащитных материалов .....	450
11.4.1. Физико-механические свойства материалов на основе мулитокремнеземистого волокна и связующего на основе алюмозоля .....	450

11.4.2. Исследование свойств легковесных материалов на основе связующего из кремнезоля .....	451
11.4.3. Испытания неорганического волокнистого теплозащитного материала на основе муллитокремнезёмистых волокон и связующего $Al(OH)_3$ ....	457
11.5. Технологические рекомендации по получению легковесных теплозащитных материалов .....	458
Литература .....	462
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	465



## ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс в современных условиях в значительной степени обусловлен состоянием науки о материалах, и определяется достижениями в области разработки и освоения их промышленного выпуска. Это справедливо по отношению ко всем историческим этапам развития производства и сегодня обретает дополнительный смысл, поскольку в современном материаловедении доминирует тенденция к конструированию материалов в соответствии с самыми смелыми требованиями разработчиков новой техники. Современная материаловедческая наука совершила качественный скачок, от изучения и использования природных свойств элементов и их соединений, к формированию принципиально новых материалов и их рациональной структурной организации. Этот скачок осуществлен на основе фундаментальных исследований химических связей в различных веществах, сочетания в одном материале различных видов исходных компонентов, создания новых технологий производства и обработки сырья и получаемых материалов, с целью реализации потенциала, заложенного в материале.

Основное направление исследования и производства современных материалов — получение улучшенных конструкционных, электронных, функциональных, строительных и биомедицинских материалов, которые обеспечат принципиально новые качества изделий и конструкций. Движущими силами и предпосылками развития технологии новых материалов являются - различные промышленные, экономические, социальные и экологические требования. При этом важной задачей является обеспечение более высокой работоспособности и надежности разрабатываемых аппаратов и конструкций. Существует потребность в продукции с более высокой степенью чистоты; в увеличении эффективности производства и энергосбережения; в снижении веса и повышении удельной прочности конструкций; в увеличении

быстродействия и надежности электронных устройств и каналов связи; возрастание производительности действующих технологий; создание экологически чистых технологий и производств [1].

Очевидно, что прогресс в развитии материалов нельзя достичь без получения новых знаний о природе материи, с одной стороны, и удовлетворения требований промышленности и рынка, с другой. Успехи материаловедения, которые определяют научно-технический прогресс на современном этапе в целом и как область исследовательской деятельности в частности, зависят от связи фундаментальной науки и производственной практики, основываются на единстве действий исследователей и потребителей (промышленности), технологическом обеспечении реализации научных разработок в промышленном производстве, стимулируемом рынком [2].

Отдельную группу составляют композиционные материалы с керамической матрицей, которые не являются - хрупкими огнеупорными материалами и предназначены для применения в тяжелых условиях, часто сочетающих высокие температуры, высокие уровни различных воздействий и коррозионной атмосферы. По сравнению с другими конструкционными материалами они являются относительно новыми, еще в основном на стадии разработки, но с несколькими перспективными применениями в области различных высоких технологий. Мы описываем здесь основные черты этих новых материалов, а также пытаемся показать, какое влияние они имеют и могут иметь на развитие различных высокотехнологичных областей [3].

Композитов с неорганической матрицей представляют собой относительно новый класс квазипластичных керамических материалов. Они характеризуются стеклянными или керамическими волокнами, встроенными в неорганические оксидные матрицы со сравнительно низкой сил сцепления между волокнами и матрицей. Эти слабые взаимодействия, в сочетании с пористыми матрицами, в получаемых композиционных материалах, отличают их от других конструкционных или композитных материалов и демонстрируют некоторые исключительные свойства. Их деформация выше, чем в монолитной керамике и их низкая плотностью приводит к массе специфических свойств, которые являются непревзойденными для любого другого конструкционного материала за пределами 1300 К [4].

В последние годы все большее значение приобретают материалы с рабочей температурой выше 1800 К. Наибольший интерес и технологическую сложность среди подобных материалов представляют высокотемпературные теплозащитные материалы. Они используются как барьеры, разделяющие защищаемую конструкцию от воздействий внешней горячей среды, и выполняются в виде покрытий, облицовок, футеровок и более сложных теплозащитных систем. В отличие от органических теплозащитных материалов, неорганические материалы способны к длительной эксплуатации при высокой температуре, практически без существенного изменения свойств.

Высокотемпературные теплозащитные материалы находят широкое применение в металлургии, литейном производстве, в авиации и космонавтике, в термоэлектрических преобразователях, в испытательных установках и машинах для исследования различных материалов и конструкций, в малоинерционных муфельных высокотемпературных печах и в ряде других отраслей техники. Можно ожидать в ближайшие годы более широкого распространения высокотемпературных теплозащитных материалов в различных областях техники: в нефтепереработке, химической технологии, атомной энергетике, в ракетном двигателестроении, космических летательных аппаратах, МГД—генераторах, плазменных установках, в производстве строительных материалов и в другой энергетически насыщенной технологии.

Интенсификация существующих и внедрение новых технологических процессов и новых материалов в отрасли промышленности, производящей строительные материалы, обуславливает возрастающие требования к качеству и ассортименту огнеупорных теплозащитных материалов. В связи с этим требуется качественно новый подход к решению всех вопросов, связанных с проблемой получения и применения этих материалов, заключающийся в увеличении объема работ по созданию новых огнеупорных теплозащитных материалов, способных надежно и длительное время работать в жестких условиях. Необходима разработка перспективных теплозащитных материалов с температурой службы более 1500 К, способных обеспечить надежную тепловую изоляцию агрегатов.

Важной задачей исследований является поиск и

совершенствование методов получения и воздействия на материалы в ходе технологического процесса для получения заданных структур, химического состава, технологических, физико-механических и теплофизических свойств. Одним из эффективных направлений для решения этих вопросов в области получения материалов для тепловой защиты и обеспечения высокотемпературных процессов в тепловых агрегатах является использование золь-гель процессов.

Золь-гель процессы позволяют создавать высокоогнеупорные материалы при достаточно низких температурах и регулируемого химического состава.

Целью данной работы является разработка термостойких, огнеупорных пористых материалов на основе золь-гель процессов для изделий ракетно-космической и авиационной отраслей, тепловых агрегатов различных химической, металлургической промышленности и производства строительных материалов.

Настоящая работа посвящена анализу методов получения пористых огнеупорных материалов, технологии получения коллоидных растворов высокоогнеупорных оксидов металлов и их применению в технологии получения пористых термостойких и огнеупорных материалов.

Особую группу пористых материалов составляют ячеистые твердые вещества - керамика, полимеры, металлы, которые обладают свойствами, зависящими как от топологии, так и от самого материала, из которого они изготовлены. Из этих трех классов пористых материалов, полимерные пены являются наиболее широко исследованными, и именно от этих исследований, происходит большая часть современного понимания структуры и свойств пористых материалов. Последние достижения в области методов получения таких материалов привели к их интенсивному изучению, расширяя наше понимание этого класса материалов. Из этих классов, керамические материалы достаточно хорошо описаны. Их быстро растущее значение в качестве фильтров, носителей катализаторов, мембран и каркасов для роста клеток стимулировало много недавних работ, делая эту книгу актуальной и своевременной.

Исследование материалов, развитие и инновации имеют стратегическое значение для потенциальных решений сложных социальных проблем, таких как безопасность, здравоохранение и энергетические проблемы, включая взаимосвязи между ними. Нет

простого решения этих проблем, поэтому страны во всем мире инвестируют в научно-исследовательские разработки, образование и инфраструктурные инициативы. Развитие науки о материалах и технологии материалов играют ведущую роль в преодолении этих проблем, но для того, чтобы это достичь, должен быть постоянный новый акцент на научные открытия и сотрудничество и способность адаптироваться к более динамичным условиям.

### **Литература**

1. National Science Board. 2008. Science and Engineering Indicators 2008. Two volumes. Arlington, VA: National Science Foundation (volume 1, NSB 08-01; volume 2, NSB 08-01A).
2. Czichos H. International Trends in Materials Research and Development: Current Status and Sectors Affected. Advanced Technology Alert System (ATAS). United Nations. N.Y. 1989. Bull. 6.
3. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы, Минск, Наука и техника, 1991, 255 с., ISBN.5-343-00818-6
4. Krenkel, W. (ed.) (2008) Front Matter, in Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527622412.fmatter



## **1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **1.1. Основные типы пористых термостойких материалов**

Строение пористых материалов оказывает большое влияние на все эксплуатационные характеристики получаемых из них изделий. Этот факт характерен для пористых материалов в значительно большей степени, чем для плотных материалов.

Пористыми материалами в широком смысле слова называются твердые тела, содержащие в достаточно большом количестве пустоты, размер которых значительно меньше размера самого тела. Структурными характеристиками пористых материалов являются: общая или истинная пористость; закрытая пористость; открытая, или кажущаяся, пористость; размер пор и их распределение по размерам; удельный объем пор, средний диаметр пор; удельная поверхность пор; степень анизотропности материала; проницаемость.

Для всех пористых материалов важнейшей характеристикой является размер и форма пор. Размер пор характеризуется средним диаметром. Форма пор в керамических телах очень разнообразна. По форме поры в твердых телах можно условно разделить на три основных группы:

- закрытые поры, имеющие преимущественно округлую форму;
- каналобразующие, открытые с обоих концов, сообщающиеся поры, которые могут быть прямолинейными, извилистыми, петлеобразными;
- тупиковые поры, открытые только с одного конца, они также могут быть прямолинейными, извилистыми и петлеобразными.

Поры могут иметь различное сечение, в том числе переменное сечение по длине. Такие поры еще имеют название – бутылкообразные поры.

В материалах различного назначения роль формы пор неодинакова. В проницаемых фильтрующих материалах активное поровое пространство образуют только сообщающиеся поры. В теплоизоляционных материалах все поры независимо от формы в той или иной степени являются барьером на пути распространения тепла. В сорбционном процессе и катализе активную роль играют открытые тупиковые и бутылкообразные поры.

Бутылкообразные поры с большими полостями различного эффективного радиуса и короткими узкими горлами начинают заполняться при определенном критическом эффективном радиусе цилиндрического мениска, и этот процесс продолжается до тех пор, пока не заполнится вся полость. Опорожнение таких пор происходит при низком относительном давлении. Это явление пользовалась ранее качественно для объяснения капиллярно-конденсационного гистерезиса. [1]

На характер формирования пористой структуры материалов большое влияние оказывает способ получения пористых материалов. Кроме того, изменяя технологические параметры производства изделий, можно регулировать как общую пористость, так и характер строения пористого материала.

При прессовании керамических огнеупорных изделий из дисперсных твердых частиц наибольшую пористость имеют те, при приготовлении которых использованы смеси с одинаковыми по размеру зернами шаровидной формы. Так, из теории упаковок известно, что при укладке одинаковых шаров пористость тела меняется от 25,95 (ромбоздрическая упаковка) до 47,64% (кубическая упаковка), при этом диаметр поры составляет соответственно 0,156 и 0,414 от диаметра шара. Однако получить такие зерна на практике довольно трудно, поэтому их используют только для получения металлокерамических пористых изделий. В технологии огнеупоров имеют дело с зернами различных размеров и имеющих форму, значительно отклоняющуюся от формы шара. Тем не менее, при укладке реальных частиц пористость упаковки остается довольно высокой. Сохранить же полученную высокую пористость в изделиях не удастся, так как масса при прессовании уплотняется, причем тем



больше, чем выше давление прессования. Поэтому пористые массы стремятся прессовать при малом удельном давлении, обычно не превышающем 30 МПа

При более высоком давлении происходит не только сближение частиц, но также их деформация и раздавливание и, следовательно, увеличение плотности получаемых изделий.

Важным фактором, влияющим на пористость материала и размер пор, является соединение частиц материала связующим материалом. Связующее облегчает прессование и обеспечивает упрочнение материала при трамбовке, одновременно, оно заполняет поры, уменьшая его пористость. Поэтому при получении материалов стремятся вводить связующие компоненты в небольшом количестве, однако, достаточном для обеспечения заполнения пространства в зонах контактов частиц наполнителя и обеспечения необходимой прочности изделия.

Для получения наиболее огнеупорных материалов из чистых оксидов, когда требуются однородный химический состав и высокая химическая стойкость, в них в качестве связующего вводят 10÷20% тонкомолотого порошка того же оксида, а для облегчения прессования 0,5÷2% органического пластификатора, выгорающего при обжиге. При использовании пористых зерен основного материала в качестве заполнителя существенно меняется строение получаемых изделий. Наряду с пористыми зёрнами можно применять микрозерна с микропорами. Таким образом, при прессовании получают материалы с пористостью 45÷60% с хорошими теплозащитными свойствами, мелкопористым строением и высокой удельной поверхностью пор, до 50 м<sup>2</sup>/г.

Методы классической керамической технологии широко используются при получении ячеистых пористых материалов. При этом ячеистые пористые материалы с регулярной структурой могут быть получены прямой экструзией сырой керамической массы через поры специальной формы [2]. При этом получают материалы макроячеистой структурой, представленной на рисунке 1.1.

Другим типом пористых материалов, являются материалы с выгорающими добавками. Структура материала с выгорающими добавками формируется в ходе обжига в результате выгорания органических частиц. При этом неизбежно происходит разрыв контактов, образование пустот и в целом неравномерной «рыхлой»

структуры, при которой практически все поры сообщаются друг с другом. В таком случае одна часть зерен заполнителя разобщена порами, образованными вследствие выгорания добавки, другая связана относительно плотной спекшейся минеральной связкой. С увеличением содержания выгорающих добавок неравномерное строение материала проявляется более резко. Применение выгорающих добавок монофракционного состава несколько улучшает однородность строения материала, однако добиться этого достаточно трудно.



Рисунок 1.1. Керамический блок с сотовой ячеистой структурой.

Использование в качестве выгорающей добавки полимерных частиц правильной сферической формы дает возможность изменить строение и пористость получаемого материала. В этом случае правильная шаровидная форма частиц добавки обеспечивает пористость изделия (за счет ее выгорания) до 85%. Таким образом, строение и пористость изделий с выгорающими добавками, при прочих равных условиях, регулируются следующими факторами: количеством выгорающих добавок, их видом, размером и конфигурацией зерен добавок.

Другим путем создания пористых материалов является пеновый способ. Характерной особенностью пенового способа порообразования является создание высокопористой ячеистой структуры непосредственно в сырце, а при сушке и обжиге материала происходит ее упрочнение. При этом размер образующихся сферических пор зависит от размера ячеек пены, что определяется особенностями пенообразователя.

В результате изучения влияния различных факторов на строение пенных масс из самых различных огнеупорных материалов установлено, что структура готовых изделий при одном и том же пенообразователе может изменяться довольно сильно в зависимости от многих технологических факторов: дисперсности основного материала, значения pH шликера, влагосодержания шликера, вязкости пеномассы и т.д. Наиболее мелкопористое строение характерно для пенных масс на основе вязких шликерных масс с оптимальным содержанием пены, которое устанавливается в каждом отдельном случае для конкретного огнеупорного сырья экспериментально с учетом заданной пористости материала.

Пенная технология огнеупорных легковесных материалов требует высокой влажности пенной массы, что обуславливает значительную усадку изделий, которая тем больше, чем выше влажность исходной массы и дисперсность исходного огнеупорного материала. При обжиге усадка изделий зависит от их пористости и степени замкнутости пор. Крупные сферические пустоты на спекание и усадку материала значительного влияния не оказывают. Доля пустот, образованных ячейками пены, от общей пористости в ходе обжига практически остается постоянной, спекание осуществляется только в результате исчезновения внутренних перемычек пор. Сплошность каркаса зависит от количества твердой фазы, необходимой для покрытия всех пленок введенной пены. Чем выше содержание пены в массе, тем больше шансов для образования разрывов в каркасе, при этом поры соединяются между собой и с атмосферой. В сплошном ячеистом пенном каркасе значительная часть ячеек полностью изолирована. Чем выше кажущаяся плотность пенокерамики, тем значительнее доля замкнутых пор.

Другой тип пенокерамики получается при использовании готовых полиуретановых губчатых пен, при их пропитке шликерной керамической массой, с последующим испарением полиуретанового каркаса и спеканием получаемой пенной массы [3]. Внешний вид таких материалов представлен на рисунке 1.2.

Для строения пористых материалов на волокнистой основе характерно то, что каркас материала представляет собой хаотическое переплетение тончайших минеральных волокон различной длины. При таком строении каркаса замкнутых и тупиковых пор в материале нет. Пористость волокнистых материалов достигает 96%. Основные

эксплуатационные свойства волокнистых материалов зависят как от диаметра и длины волокон, так и от химического и минералогического состава волокна. Свойства жестких и полужестких формованных изделий из минерального волокна зависят от вида и количества связки.

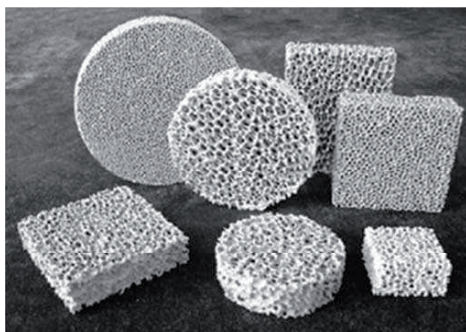


Рисунок 1.2. Пористые керамические материалы, полученные на основе полиуретановых пен.

По характеру структуры пористые материалы можно классифицировать по следующим типам.

1. Ячеистая огнеупорная керамика со спекшимся каркасом. Она характеризуется наличием непористых спекшихся перемычек и сферических пустот. Степень сплошности, неразрывности каркаса и соотношение замкнутых и сообщающихся пор зависят от содержания твердой фазы в единице объема материала, т.е. от истинной пористости материала

Керамика этого типа обладает высокой пористостью и прочностью, в том числе под нагрузкой при нагревании, относительно высокой теплопроводностью, низкой газопроницаемостью, невысокой термической стойкостью.

2. Ячеистая керамика, не имеющая спекшегося каркаса. Она обладает пористыми перегородками и сферическими пустотами. Характеризуется высокой и сверхвысокой пористостью, поскольку усадка при обжиге незначительна или вообще отсутствует, невысокой прочностью, явно пониженной теплопроводностью, умеренной газопроницаемостью, высокой термостойкостью.

Для двух типов указанных структур, в идеальном случае, при равномерном распределении твердой фазы в процессе формования, непрерывной является твердая фаза. Дискретной фазой является —

газовая фаза, разделенная перемычками каркаса. Такая структура позволяет получать материалы с пористостью до 85÷90%.

3. Пористая керамика зернистого строения обладает каркасом, создаваемым зернами заполнителя, сцементированными связкой. Характеризуется порами неправильной формы, закрытые поры отсутствуют. При этом газовая фаза является непрерывной, а твердая фаза — дискретной. При использовании полидисперсного заполнителя максимальная пористость не превышает 25%, при введении монодисперсного заполнителя она увеличивается до 35÷40%, одновременно пористость становится более равномерной.

Керамика этого типа обладает невысокой пористостью, значительной прочностью, умеренной теплопроводностью и газопроницаемостью, хорошей термостойкостью.

Разновидностью такой структуры является структура материала с выгорающими добавками, которые разрыхляют материал, уменьшают количество контактных участков между твердыми частицами компонентов. Материал характеризуется достаточно высокой пористостью, до 60÷68%, низкой прочностью, пониженной прочностью под нагрузкой при высоких температурах, резко сниженной теплопроводностью, максимальной газопроницаемостью, удовлетворительной термостойкостью.

К керамике со структурой этого типа относятся изделия на волокнистой основе, как на керамических связках, так и без них. Непрерывными являются как газовая, так и твердая фазы. В результате высокой пористости материалов проницаемость его резко повышена, теплопроводность низкая, прочность незначительная, термостойкость очень высокая.

Возможно также комбинированное строение материала с элементами пенокерамики в сочетании с зернистым заполнителем.

## **1.2. Химические вещества, обладающие наибольшей термостабильностью и огнеупорностью**

Существует несколько понятий, которые характеризуют поведение материалов при высоких температурах: Огнеупорность, Термостойкость, Теплостойкость, Жаростойкость, Жаропрочность.

Огнеупорность — техническая характеристика материала. Огнеупорностью называют свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность материала определяют как температуру деформации образца — пироскопа определённых размеров при определённых условиях нагревания. Существуют различные определения огнеупорности:

*Огнеупорность* — свойство материалов и изделий противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность выражают через температуру ( $^{\circ}\text{C}$ ), при которой образец из данного материала (трёхгранная усечённая пирамида высотой 30 мм со сторонами оснований 8 и 2 мм), наклоняясь в результате размягчения, касается своей верхней частью поверхности подставки. Это изделие называется пироскоп — термоиндикатор. Они еще называются конусами Зегера, и являются одноразовыми изделиями, предназначенными для измерения температуры в диапазоне от 600 до 2000  $^{\circ}\text{C}$ .

*Огнеупорность* — свойство материала противостоять длительному воздействию высоких температур. По *Огнеупорности* строительные материалы делятся на огнеупорные, выдерживающие температуры 1530 и выше (шамот, динас); тугоплавкие — 1350—1580  $^{\circ}\text{C}$  (огнеупорный кирпич); легкоплавкие — ниже 1350  $^{\circ}\text{C}$  (кирпич глиняный обыкновенный).

При нагревании материала происходит накопление в нём жидкой фазы (расплава), а также снижается вязкость этого расплава и эффективная вязкость всего материала, при определённой температуре происходит его деформация, эта температура и называется его температурой огнеупорности или просто огнеупорностью.

При определении огнеупорности по ГОСТ 4069-69, температуре огнеупорности приблизительно соответствует эффективная вязкость материала, равная 1000 Па·с.

*Термостойкость*, термическая стойкость — свойство материалов противостоять, не разрушаясь, напряжениям, вызванным изменением температуры. *Термостойкость* рассчитывается на основе многих влияющих на неё факторов, в том числе:

- коэффициента термического расширения материала
- теплопроводности материала
- упругих свойств материала

- формы и размеров изделия.

*Термостойкость* может оцениваться:

- числом циклов нагрева и охлаждения до частичного или полного разрушения

- температурным градиентом, при котором появляются трещины.

Как правило, *термостойкость* рассматривают у огнеупорных и хрупких материалов.

*Теплостойкость* — способность материалов сохранять жёсткость и другие эксплуатационные свойства при повышенных температурах. Потеря жёсткости вызывается плавлением кристаллических структур, или переходом аморфных тел в высокоэластичное состояние. Чаще всего понятие теплостойкости используется по отношению к полимерам.

Теплостойкость - измеряется методом Мартенса и методом Вика. В методе Мартенса образец изгибается, и при этом повышается температура. Фиксируется температура, при которой образец изгибается на заданный угол. В методе Вика при повышении температуры на образец оказывается давление. Фиксируется температура, при которой достигается заданная глубина вдавливания. Теплостойкость по Виду всегда выше.

В случае непродолжительного нагрева материалы могут сохранять жёсткость при температурах на несколько десятков градусов выше, чем при длительном воздействии тепла.

*Жаростойкость* (окалиностойкость) — относится только к металлическим материалам, и представляет собой сопротивление металла окислению при высоких температурах. Начальная стадия окисления — чисто химический процесс, однако, дальнейшее течение окисления — уже сложный процесс, заключающийся не только в химическом соединении кислорода и металла, но и диффузии атомов кислорода и металла через многофазный окисленный слой. При плотной плёнке скорость нарастания окалины определяется скоростью диффузии атомов сквозь толщину окалины, что в свою очередь зависит от температуры и строения оксидной плёнки. Повышение жаростойкости достигается главным образом введением в сталь хрома, а также алюминия и кремния, то есть элементов, находящихся в твёрдом растворе и образующих в процессе нагрева защитные плёнки оксидов. [4,5].

*Жаропрочность* — способность конструкционных материалов работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Для количественной оценки жаропрочности проводятся механические испытания на ползучесть и длительную прочность, из которых определяются такие характеристики как:

- предел длительной прочности — наибольшее механическое напряжение, которое выдерживает материал без разрушения, при заданной температуре, длительности испытания и определенной рабочей атмосфере;
- предел ползучести — напряжение, которое вызывает заданную скорость деформации за некоторое принятое время при данной температуре;
- время до разрушения при заданном напряжении, температуре и определенной рабочей атмосфере.

Понятие жаропрочности является сложным, органически связанным с фундаментальными физическими и химическими понятиями, и включает в себя признаки тугоплавкости, прочности, сопротивления ползучести, высокой длительной прочности, механической усталости, которые сами по себе, не являются простыми понятиями и составляют предмет теоретического исследования [4].

Благодаря успехам физики твердого тела сейчас известно, что все свойства металлов и химических соединений, кроме ядерных, при данном уровне дефектов определяются распределением электронов в поле положительно заряженных ионов. Но указать сколько-нибудь надежные критерии сохранения прочности при высоких температурах, основанные на электронном строении, пока не представляется возможным.

Жаропрочными сплавами могут быть сплавы на основе мономорфных металлов. Поскольку количество тугоплавких металлических элементов в Периодической системе ограничено, то выходом является поиск таких металлических и химических соединений, на основе которых могли бы быть созданы жаропрочные материалы.

Если же учитывать самые разнообразные характеристики, например, сохранение не только прочности, но и магнитных, электрических, полупроводниковых, оптических, тепловых и других



свойств, то граница оцениваемой критической температуры сохранения свойств отодвигается ниже и может не удовлетворять эксплуатационным требованиям к материалу, несущему механические нагрузки и выполняющему роль физического или химического элемента конструкции. Поэтому проблема жаропрочности не может решаться изолировано от проблемы сохранения технологических и эксплуатационных свойств.

Существующие огнеупорные материалы можно разделить на шесть основных классов в соответствии с их химическим составом: простые вещества, оксиды, карбиды, бориды, нитриды и силициды.

Наибольшими температурами плавления обладают **d**- и **f**-элементы. Среди **p**-элементов, к термостойким веществам относятся только бор и углерод. Последний имеет температуру плавления 3500 °С. Наиболее представительным классом огнеупоров, является класс оксидов. В нем рекорд термостойкости имеет оксид тория  $\text{ThO}_2$  —  $t_{\text{пл}} = 3350$  °С. Однако, наиболее термостойкими соединениями являются карбиды переходных металлов и, среди них, наиболее термостоек карбид тантала  $\text{TaC}$  —  $t_{\text{пл}} = 3950$  °С.

Помимо высокой термостойкости, бинарные соединения **d**- и **f**-элементов обладают экстремальными физическими свойствами — твердостью, механической прочностью и т.д. Эти соединения находят широкое применение в различных областях техники. Например, нитрид бора является высокотемпературным изолятором, карбид титана — отличный абразив, карбонитрид ниобия обладает сверхпроводящими свойствами и т.д. Эти, и другие аналогичные, соединения используют для создания материалов, работающих в экстремальных условиях — при высокой температуре и нагрузке, в потоках агрессивных сред, в глубоком вакууме и т.д.

Примером использования материалов в максимально экстремальных условиях, является, разработанный еще в СССР, ядерный ракетный двигатель РД-0410. В настоящее время ядерную энергодвигательную установку создают в Государственном космическом научно-производственном центре имени М.В. Хруничева, Воронежском конструкторское бюро химавтоматики и Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежалея (АО "НИКИЭТ"). В РД-0410 был применён гетерогенный реактор на тепловых нейтронах, замедлителем служил гидрид циркония, отражатели нейтронов — из

бериллия, ядерное топливо — материал на основе карбидов урана и вольфрама, с обогащением по изотопу  $^{235}\text{U}$  около 80 %. Конструкция включала в себя 37 тепловыделяющих сборок, покрытых теплоизоляцией, отделявшей их от замедлителя. Максимально достигнутая температура рабочего тела, 3100 К.

Для синтеза этих материалов используют методы порошковой металлургии. Однако, эти традиционные методы малопроизводительны и энергоемки, так как получение в печах качественного продукта дело весьма не простое, и первое место в этом занимает загрязнение продуктов материалом тигля.

Среди всех известных огнеупорных веществ наиболее широким кругом химических свойств обладают оксиды металлов. Это разнообразие позволяет в широких пределах варьировать методы получения и формы нахождения в технологическом процессе. В таблице 1 представлены индивидуальные оксидные материалы, имеющие температуры плавления выше 1500 °С.

Основные исследования в области оксидных огнеупоров могут быть направлены на разработку способов получения конкретных материалов, на основе приведенных в таблице 1.1 оксидов и оксидных систем.

Для создания легкого пористого огнеупорного материала, предназначенного, например, для использования в качестве теплоизоляционного материала, можно сформулировать следующие требования к основным его компонентам:

1. Составляющие его компоненты должны обладать по возможности низким атомным весом.
2. Для получения минимальной теплопроводности при высоких температурах и максимальной отражательной способности используемые оксиды должны иметь белый цвет, то есть образующие их химические элементы должны находиться в высших степенях окисления.
3. Оксиды должны обладать максимальной химической стойкостью.
4. Используемые материалы должны, по возможности, иметь низкую стоимость и большую доступность.
5. Используемые оксиды не должны обладать высокой токсичностью и быть не радиоактивными.

Таблица 1.1

Температуры плавления некоторых оксидных соединений [6,7,8]

Вещество	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	Вещество	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1565	36,3	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	2320	
$\text{SiO}_2$	1610	970	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2335	
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	1725		$\text{Gd}_2\text{O}_3$	2350	
$\text{CoO}$	1830		$\text{RuO}_2$	2390	
$\text{MnO}$	1842		$\text{Dy}_2\text{O}_3$	2400	
$\text{TiO}_2$	1870	245	$\text{CeO}_2$	2400	
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1870		$\text{Y}_2\text{O}_3$	2430	
$\text{In}_2\text{O}_3$	1910		$\text{Sc}_2\text{O}_3$	2450	1876,3
$\text{NiO}$	1955		$\text{NbO}_2$	2560	
$\text{V}_2\text{O}_5$	1970		$\text{BeO}$	2580	782,0
$\text{ZnO}$	1975		$\text{CaO}$	2630	220,0
$\text{SnO}$	2000		$\text{SrO}$	2650	
$\text{BaO}$	2020		$\text{ZrO}_2$	2706	2058,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050		$\text{HfO}_2$	2780	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	2080		$\text{MgO}$	2825	1372,0
$\text{Am}_2\text{O}_3$	2200		$\text{UO}_2$	2850	960,4
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	2270	13,72	$\text{ThO}_2$	3350	1372,0
$\text{La}_2\text{O}_3$	2280				

На основе выше изложенного, можно выделить следующую группу оксидов:  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{MgO}$ . Эти оксиды обладают высокой термостойкостью, химической устойчивостью, а также могут использоваться в виде индивидуальных компонентов высокотемпературных термостойких материалов.

На основе данных оксидов могут быть созданы бинарные системы, также обладающие высокой тугоплавкостью:  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2\text{—MgO}$ ;  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ ;  $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ .

Существенным недостатком систем содержащих оксид титана  $\text{TiO}_2$ , является то, что они отличаются глубокими эвтектиками, приводящими к значительному снижению термостойкости. Так в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  наблюдается эвтектика при  $10,51 \pm 0,03$  масс. %  $\text{TiO}_2$  с температурой плавления  $1550 \pm 4$  °C [9,10]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рисунке 1.3. В системе  $\text{MgO—SiO}_2$  наблюдается 3 эвтектики при температуре 1543,5 °C, 1723

°C и 1890 °C [11]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рисунке 1.4. В системе MgO—TiO<sub>2</sub> две эвтектики при содержании 75,5 и 86,1 масс. % TiO<sub>2</sub>, имеющие температуры плавления 1605 и 1630 °C соответственно [12]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рисунке 1.5.

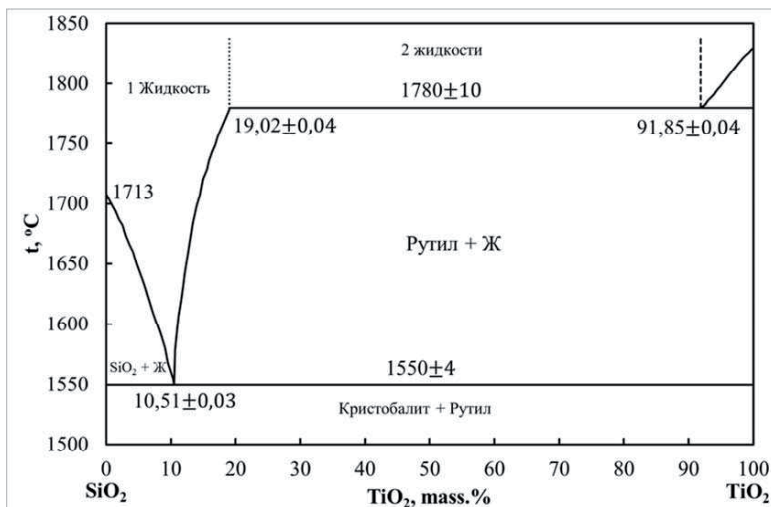


Рисунок. 1.3. Диаграмма фазового равновесия системы SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> [9,15].

Система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> является более термостойкой, одна эвтектика находится при 1705 °C и 20 масс. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вторая при 1840 °C и 39,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рисунке 1.6. В системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO наблюдается 3 эвтектики при 1994 °C и содержании 88,6 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1991 °C и содержании 83,6 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1996 °C и содержании 30,2 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. Кроме того эта система интересна тем, что в ней, кроме шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется широкий спектр твердых растворов, как MgO в шпинели, так и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шпинели. Кроме того в системе существует область в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения MgO в структуре шпинели. Вид диаграммы состояния этой системы представлен на рисунке 1.7.

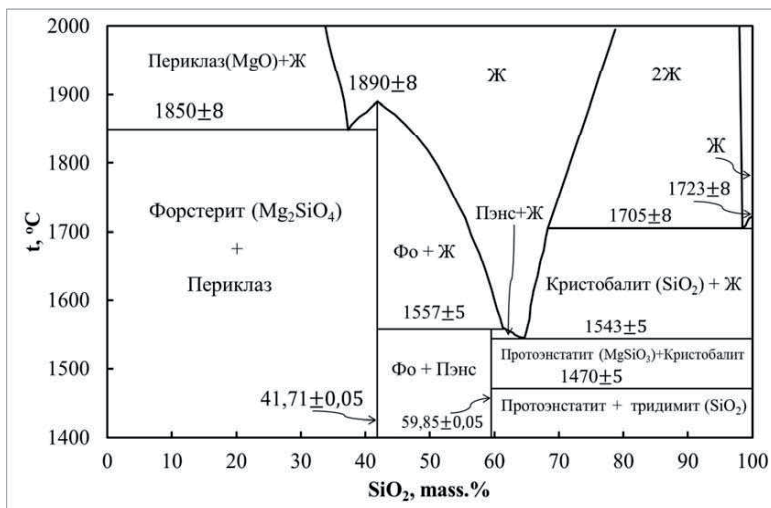


Рисунок. 1.4. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$  [10].

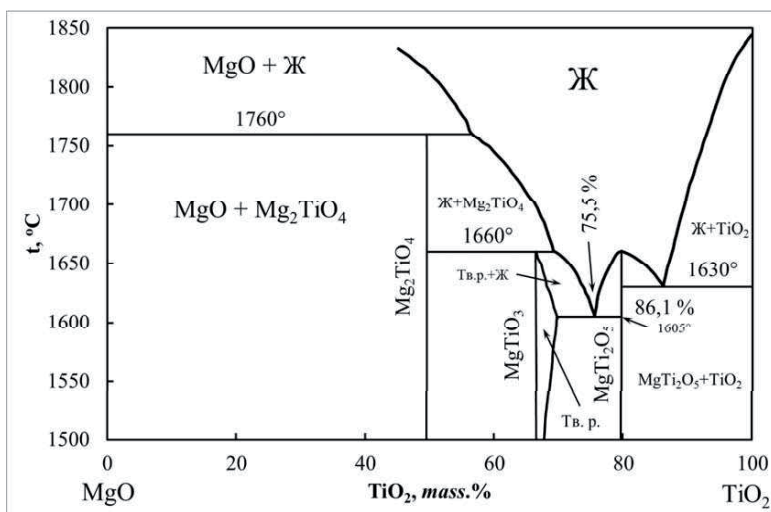


Рисунок. 1.5. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{MgO}$ — $\text{TiO}_2$  [14]

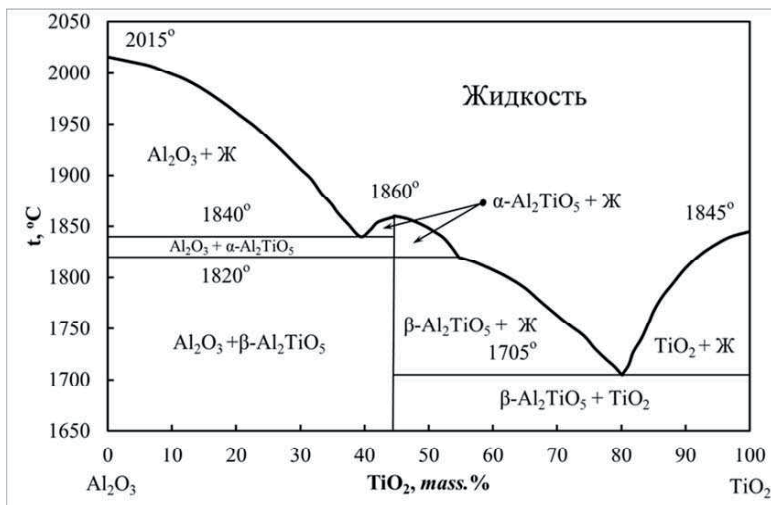


Рисунок. 1.6. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  [16]

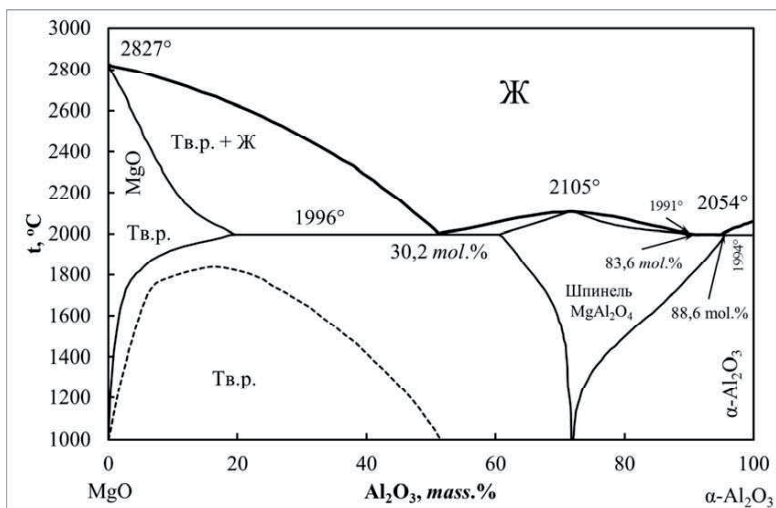


Рисунок. 1.7. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO}$  [17]

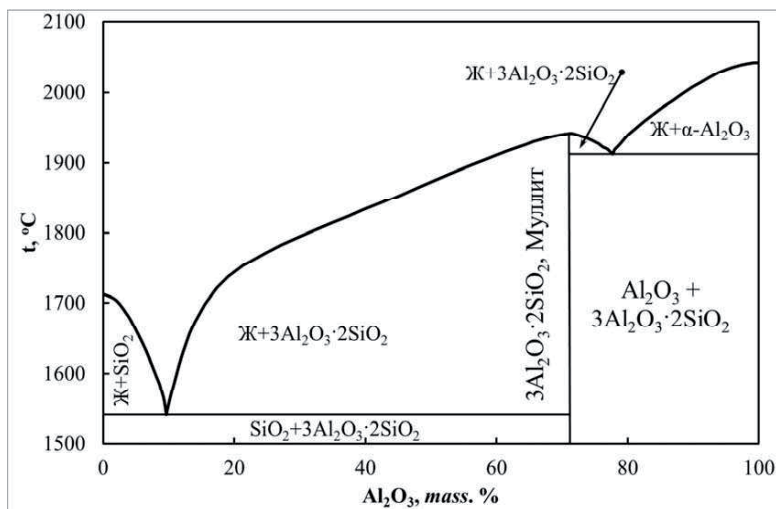


Рисунок 1.8. Диаграмма плоскости в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18]

Таким образом, наибольший интерес могут представлять системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наибольшей термостойкостью обладает система  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ , самая низкая эвтектика в ней имеет состав 88,6 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и температуру плавления 1991  $^\circ\text{C}$ . Образующаяся в этой системе шпинель обладает еще большей, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термостойкостью и плавится при 2105  $^\circ\text{C}$  [11,13,14]. Хотя данная система и является достаточно распространенной в природе, промышленное производство продуктов на ее основе освоено не достаточно.

Наиболее изученной и освоенной в производстве является система  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ . Согласно диаграмме (рисунок 1.8.), построенной методом кривых нагревания и охлаждения [6,9], в данной системе существует единственное химическое соединение — муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Муллит плавится конгруэнтно при 1934  $^\circ\text{C}$ . Эвтектика в системе муллит — располагается рядом с точкой плавления чистого муллита, а в существенно не равновесных условиях может вообще отсутствовать [10]. Самая низкоплавкая эвтектика в этой системе находится при 91 масс. %  $\text{SiO}_2$  и соответствует 1500  $^\circ\text{C}$ . Таким образом, система  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$  представляет наибольший интерес и широко освоена в промышленном производстве керамических материалов.

### 1.3. Пористые термостойкие неорганические композиционные материалы

К настоящему времени разработано множество различных типов пористых огнеупорных материалов.

Выпускаемые промышленностью теплозащитные материалы [19-22] классифицируются по объемной массе на марки в диапазоне  $15 \div 700 \text{ кг/м}^3$ . Коэффициент теплопроводности для высокоэффективных материалов находится в пределах  $0,01 \div 0,15 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ , для низкоэффективных материалов верхний предел его величины поднимается до  $0,25 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ .

Большую группу среди них занимает пенообразные материалы, получаемые за счет введения в исходную шихту порообразователей [23-25] или выжигания одного из компонентов шихты [22,26,27]. Все эти материалы отличаются достаточно высокой плотностью от 0,5 до  $1,5 \text{ г/см}^3$  и соответственно низкой пористостью и высокой теплопроводностью. Известен широкий класс материалов, получаемый путем сжигания сферичных порошков огнеупорных оксидов, в котором пористость достигается путем регулирования характера контактов и плотностью упаковки частиц в материале. Однако, таким образом, получаются плотные композиции с удельным весом  $1 \div 2 \text{ г/см}^3$  [9]. При этом получение сферических порошков является сложной проблемой требующей применения низкотемпературной плазмы.

Более высокими показателями, по сравнению с данными материалами, обладают материалы на основе различных неорганических микросфер и минеральных волокон. Для композиций на основе микросфер характерно наличие достаточно высокой прочности, до  $100 \text{ кг/см}^2$  при плотности равной  $0,35 \text{—} 0,40 \text{ г/см}^3$  [28,29]. Однако сложной является методика получения пустотелых микросфер, требующая использования процесса раздува расплава формируемого оксида в строго определенных гидродинамических параметрах.

Наиболее перспективными в плане получения являются волокнистые материалы, так как на их основе создаются высокопористые композиции. Известен способ изготовления огнеупорной теплоизоляции из волокон, которые обрабатывают водными растворами солей хрома  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  и  $\text{CrCl}_3$  использованием



осадителей NaOH и KOH [30]. К недостаткам этого материала следует отнести наличие в его структуре ионов щелочных металлов, приводящих к значительному снижению термостойкости в результате образования легкоплавких эвтектик.

Так на Сухоложском огнеупорном производстве Богдановичского огнеупорного завода выпускается три вида легковесных теплоизоляционных огнеупорных изделий ШЛ—1,3; ШЛ—1,0; ШЛ—0,4. Кроме этих изделий здесь организовано производство огнеупорного теплоизоляционного стекловолокнистого муллито-кремнеземистого материала марки МКРР—130 [31]. На основе его выпускаются муллито-кремнеземистые плиты на органической связке марки МКРП—340 и марки МКРМ—500 на глинистом связующем [31]. Но у этих материалов есть недостаток - наличие органического связующего приводит к значительному снижению их термостойкости и появлению большого объема продуктов разложения органического вещества при эксплуатации.

Наибольшие успехи в области получения легковесных огнеупорных материалов были достигнуты в США в результате разработки производства и летных испытаний системы теплозащиты многоразового воздушно—космического аппарата «Space shuttle». Фирмой «Rockwell International» были изготовлены плитки из керамического волокна двух типов LI—900 с плотностью  $0,144 \text{ г/см}^3$  [32]. Фирмой «Lockheed» для космических кораблей «Аполлон» был разработан теплозащитный материал LI—1500 с плотностью  $0,24 \text{ г/см}^3$ . В дальнейшем, в результате исследований по улучшению характеристик материала LI—1500 основное внимание уделялось химическому составу волокна, что привело к созданию волокон диоксида кремния с высокой степенью чистоты и повышению термостойкости материала LI—1500. Благодаря новым волокнам и усовершенствованным методам обработки, изменившим их ориентацию, размещение связующего компонента в структуре композита, был создан новый теплозащитный материал LI—900.

На основе алюмоборосиликатного (АВС) волокна Некстель 312 и микрокварца научно-исследовательским центром им. Эймса был разработан новый материал FRCI с целым рядом новых свойств [33].

## 1.4. Физико-химические характеристики пористых огнеупорных материалов

Наиболее подробно физико-химические характеристики высокопористых огнеупорных материалов изучены для материала FRCI, разработанного фирмой «Lockheed» и лабораторией им. Эймса [29]. Материал FRCI создан на базе двух типов волокон. Волокно первого типа — алюмоборосиликатное Некстель 312 фирмы «Manning» диаметром 11 мкм и длиной 0,31 см. Волокно второго типа — микрокварца фирмы «Johns Manville» диаметром 1÷3 мкм. Относительная прочность материала FRCI, характеризуемая пределом прочности при изгибе в направлениях параллельном или перпендикулярном ориентации волокон представлена на рисунке 1.9.

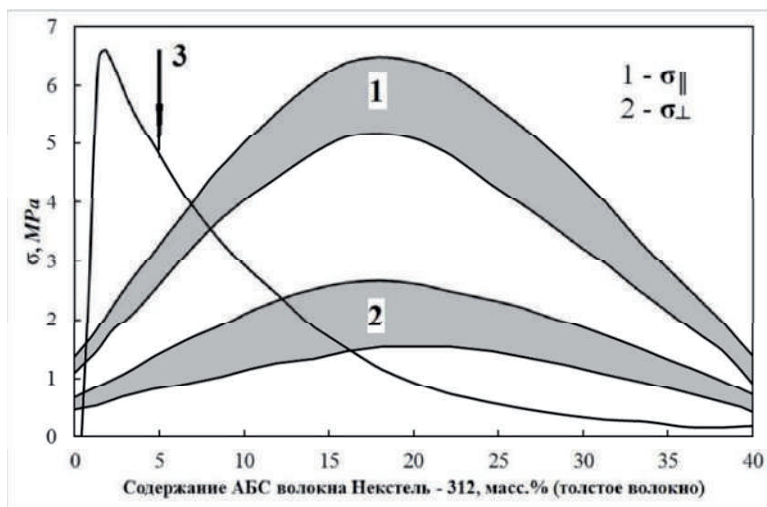


Рисунок 1.9. Зависимость предела прочности на изгиб FRCI ( $\rho = 0,32 \text{ г/см}^3$ ).  
3 — содержание кристобалита (%).

Максимальная прочность достигается при 20% содержании алюмоборосиликатного волокна Некстель 312. На рисунке 1.9 показана также устойчивость морфологии структуры полученного материала, характеризуемая содержанием кристобалита после выдержки при 1370 °C в течение 4 часов.

На рисунке 1.10 представлена зависимость предела прочности при растяжении от величины плотности для материала FRCI—20. При

плотности  $0,19 \text{ г/см}^3$  предел прочности при растяжении в направлении наибольшей прочности или ориентации волокон составляет  $18,5 \div 17,6 \text{ кг/см}^2$  и при растяжении в направлении наименьшей прочности или перпендикулярно ориентации волокон  $5,0 \div 9,8 \text{ кг/см}^2$  (рисунок 1.11). Удлинение при разрушении составляет соответственно  $0,38 \div 0,53 \%$  при растяжении параллельно ориентации волокон и  $0,7 \div 0,9 \%$  при растяжении перпендикулярно ориентации волокон (рисунок 1.11) [29].

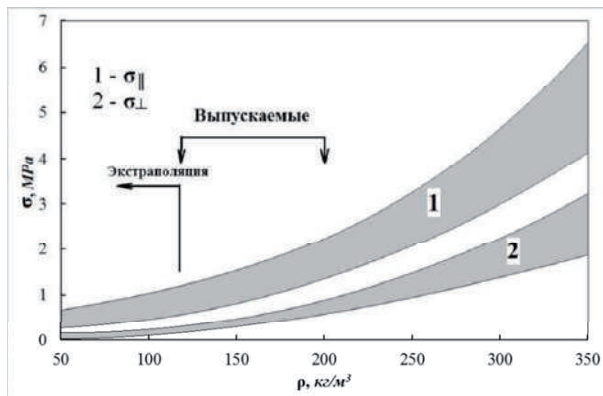


Рисунок 1.10. Зависимость предела прочности FRCI-20 на разрыв от плотности

Материал FRCI—20 был исследован в институте проблем прочности НАН Украины [34]. Были получены диаграммы зависимости напряжения от деформации, прочностные и упругие характеристики материала в широком температурном интервале от 20 до 1000 °C при различных видах нагружения. На рисунке 1.12 представлены примеры диаграмм нагружения.

Из этих примеров видно, что при нагружении образцов в большей или меньшей степени наблюдаются срывы нагрузок с дальнейшим ее возрастанием. Видимо при испытании разрушение материала происходит не одновременно, а последовательно, путем разрыва отдельных связей между отдельными связями. То есть внешняя нагрузка, прикладываемая ко всему сечению образца, компенсируется сопротивлением не всего сечения одновременно, а отдельным связям, отдельным волокнам, отдельным слоям материала. И так продолжается до тех пор, пока не разрушатся все волокна связи волоком в образце.

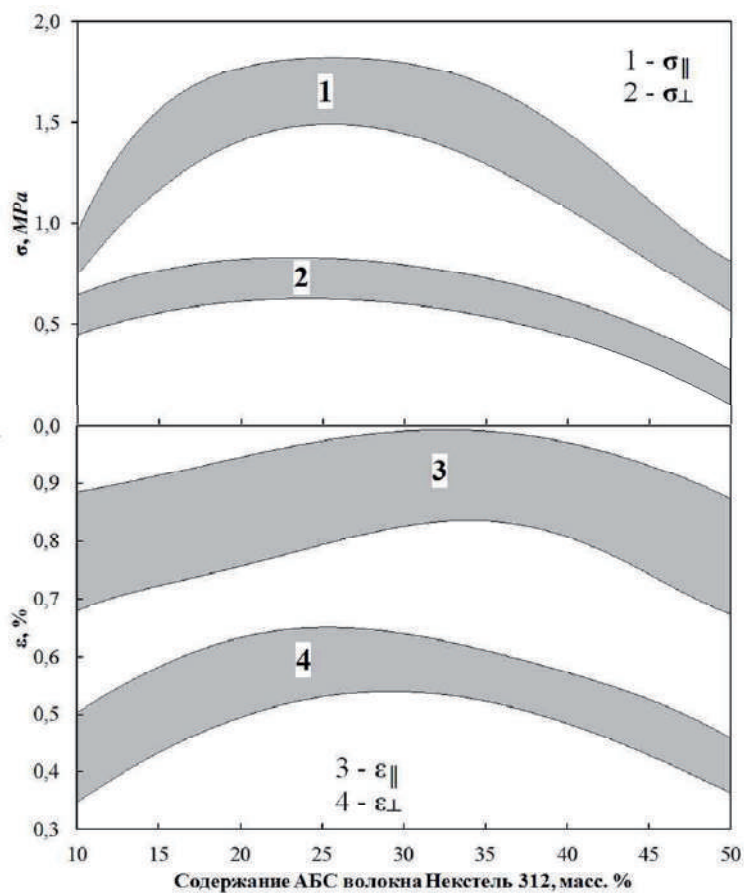


Рисунок 1.11. Зависимость предела прочности и минимального относительного удлинения при растяжении ( $\rho = 0,19 \text{ г/см}^3$ )

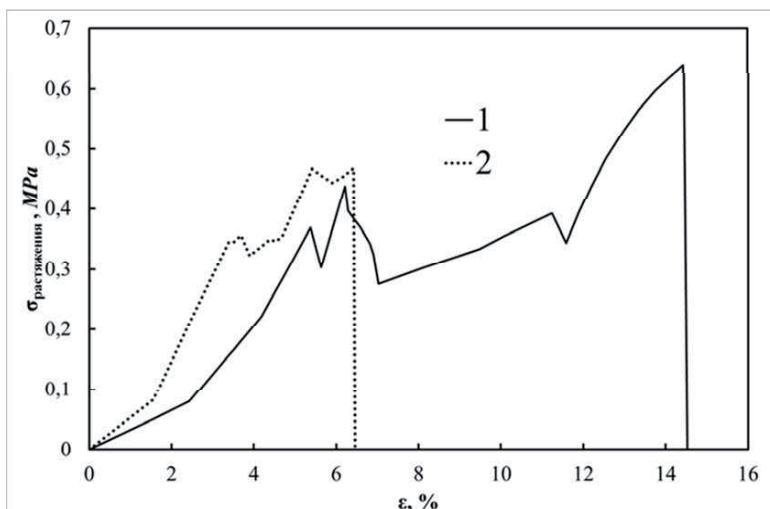


Рисунок 1.12. Диаграммы  $\sigma$  —  $\varepsilon$  при испытании материала на разрыв.

1 – температура испытаний 800 °C;

2 – температура испытаний 1000 °C.

На рисунок 1.13 приведена диаграмма зависимости прочности материала FRCI от температуры испытаний на разрыв [34]. Она показывает, что при повышении температуры испытаний наблюдается тенденция к росту прочности материала. С повышением температуры усиливается реакция сваривания волокон в местах их контакта, усиливается количество таких прочных связей. И кроме этого, происходит самозалечивание дефектов самих волокон, что также увеличивает их прочностные свойства.

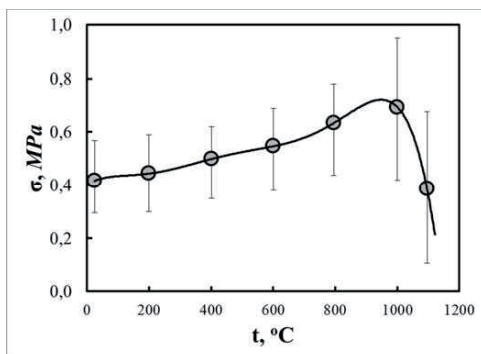


Рисунок 1.13. Зависимость прочности на разрыв FRCI от температуры испытаний

При испытании материала на сжатие диаграмма деформирования имела вид рисунок 1.14. По виду диаграммы можно заключить, что под действием напряжений происходит перегрузка блока волокон, они разрушаются — на диаграмме происходит спад нагрузки. Затем нагрузка продолжает расти и цикл повторяется до полного разрушения. Подбор теплозащитных материалов производится обычно по значениям их теплопроводности.

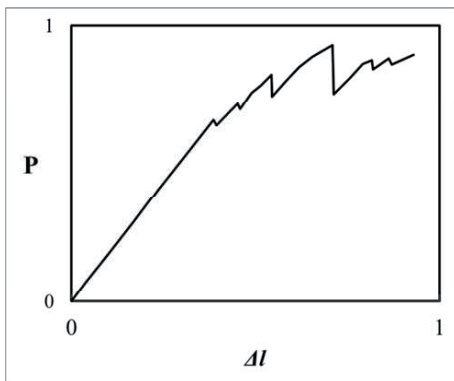


Рисунок 1.14. Типичная диаграмма деформирования материала FRCI при сжатии

Изменяемая теплопроводность является функцией таких параметров как температура, объемная масса, пористость, размер пор, радиационные свойства материала, состав твердой фазы, состав газовой фазы и т.д.

Зависимость от объемной массы проходит, как известно, через минимум [35]. Относительная ее величина увеличивается с ростом температуры. Это справедливо для любых видов материалов, так ячеистых, так и волокнистых.

Зависимость теплопроводности от величины и вида пор с уменьшением величины пор понижается также изменяемая теплопроводность. На теплофизические свойства материалов оказывает влияние характер рассеивания и поглощения частицами, находящимися внутри структуры материала. Радиационные свойства материалов зависят от химического и минералогического состава, строения материала, от характера контакта частиц, их морфологии. Например, положительное влияние на снижение теплопроводности в системах  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  при повышенных температурах оказывает большое содержание  $\text{SiO}_2$ .

Теплофизические характеристики теплозащитных материалов многократного применения, разработанные в рамках программы «Space shuttle» представлены в таблице 2 [21,36].

Таблица 1.2

Теплофизические характеристики теплозащитных материалов многократного применения типа FRCI [36].

Характеристики	Теплозащитный материал	
	на основе SiO <sub>2</sub>	на основе муллита
Коэффициент теплового расширения, $K^{-1}$ теплозащитные плитки защитные покрытия	$0,5 \times 10^{-6}$ $0,7 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$ $5,0 \times 10^{-6}$
Удельная массовая теплоемкость $кал/г \cdot K$	0,24	0,25
Коэффициент полного отражения защитного покрытия	0,9	0,7÷0,85
Температурный предел, при котором достигается нулевая прочность, °C теплозащитная плитка защитное покрытие	1260 1100	1260 750÷1240

При возрастании тепловых напряжений сохранность теплозащитного материала может быть обеспечена за счет соответствующего коэффициента теплового расширения. В этом плане материалы на основе муллитов могут подвергаться значительно более большим нагрузкам, чем материалы на основе SiO<sub>2</sub>.

Наиболее критичным параметром теплозащитного материала является теплопроводность. Значение коэффициентов теплопроводности материалов теплозащиты FRCI находятся в пределах от 0,2 до 1,5 Вт/м·К. Причем с уменьшением диаметра волокна коэффициент теплопроводности снижается. Волокна меньшего диаметра способствуют образованию в материале существенно меньших пор, что приводит к уменьшению конвективного и лучистого теплообмена.

### **1.5. Материалы с регулярной и квазирегулярной пористой структурой**

К материалам с регулярной или квазирегулярной пористой структурой, относятся так называемые ячеистые, клеточные или «решеточные» материалы.

Примером таких материалов является пенокерамика — спеченный материал на минеральной основе с пеноячеистой структурой. Структура материала состоит из пузырьков воздуха (или другого газа), окруженных тонкими оболочками, образующими своеобразный каркас. Пенокерамика обычно получается на основе высокодисперсных минеральных порошков и жидких пен. Такие пены представляют собой коллоидные системы с жидкой поверхностью раздела, дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой газ в виде пузырьков, отделенных друг от друга пленками жидкости.

Структура этих материалов представляет собой решетку из связанной сети стоек. На языке строительной техники, решетчатая ферма или пространственная рама, означает массив стоек, сочлененных и жестко связанных между собой, как правило, из одного из традиционных строительных материалов: дерева, стали, или алюминия. Их назначение заключается в создании жесткой, прочной несущей конструкции, используя по возможности как можно меньше материала, и обеспечивая при этом ее минимальный вес. Слово «решеточные» используется и в других контекстах: на языке кристаллографии, например, решетка гипотетическая сетка связанных линий с трехмерной трансляционной симметрией. Пересечения линий определяют атомные объекты в кристалле; элементарная ячейка и элементы симметрии решетки характеризуют класс кристаллов.

Здесь мы имеем дело с решеточными, ячеистыми или клеточными материалами. Как инженерные фермы и рамы, они состоят из связанного массива распорок или пластин, и, как в кристаллической решетке, они характеризуются типичной ячейкой с определенными элементами симметрии; некоторые из которых, но не все, имеют трансляционную симметрию. Но решеточные материалы отличаются от инженерных решеток в одном важном отношении, а именно в масштабе. Элементарные ячейки решетчатых материалов измеряются в миллиметрах или микрометрах, и именно это позволяет



им рассматриваться как в качестве структуры, так и в качестве материала. С одной стороны, они могут быть проанализированы с помощью классических методов механики, так же, как анализируется любая пространственная рама. Но с другой стороны, необходимо думать о решетке не только как наборе связанных стоек, но и как о «материале» самом по себе, со своим набором конкретных свойств. Это позволяет непосредственно сравнивать его с такими же, но уже монолитными материалами.

Исторически сложилось так, что пены представляют собой определенное подмножество решеточно-структурированных материалов, и они были изучены задолго до этого, однако внимание было сосредоточено на решетках других типов. Ранние исследования предполагали, что свойства пены линейно зависят от относительной плотности  $\bar{\rho}/\rho_s$  (т.е., объемной доли твердого вещества, в материале), но для большинства пен это не так. Четкое понимание их механических свойств пен стало появляться после 1970 года, после появления с работ [37,38]. С тех пор было достигнуто достаточно полное понимание механических, тепловых и электрических свойств пен. Эти идеи были с успехом применены для керамической пены [39-48]. Последние достижения в этой области были отражены в обобщенной монографии [49].

Одним из ключевых фактов является то, что деформации в большинстве пен, будь то с открытыми или закрытыми порами, изгибно-доминирующие - термин, который объясняется более подробно ниже. Следствием этого является то, что их жесткость и прочность (при заданной относительной плотности) падает значительно ниже уровней, которые следовало бы ожидать для структур с преобладанием растягивающих напряжений, типичным представителем которых являются полностью триангулированные решетки. Чтобы дать представление о том, в чем разница, сравним решетки с низким уровнем связности, типичным примером которой являются пены, с относительной плотностью 0,1 (это означает, что твердые стенки ячеек занимают 10% от объема). Такие структуры являются менее жесткими, чем структуры с преобладанием растягивающих напряжений, которыми являются триангулированные решетки, с той же относительной плотностью.

В этом разделе мы рассмотрим существенные черты обоих структур, как с преобладанием напряжений изгиба, так и напряжений

растяжения, используя размерные методы, чтобы прийти к простым приближенным законам подобия для механических, тепловых и электрических свойств.

На рисунке 1.15 представлено изображение керамической пены с открытыми порами. Оно представляет один из классов решеточно-структурированных материалов. Он состоит из стоек, соединенных в узлах. Для этого класса является характерной низкая связность узлов (среднее количество стоек которые соединяются в одном узле).

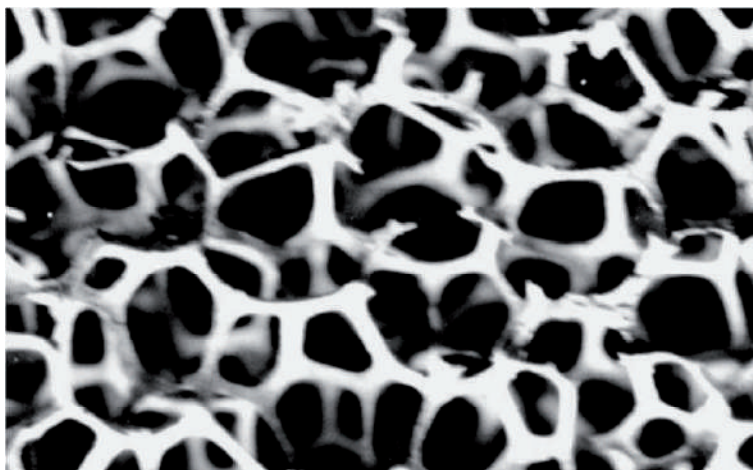


Рисунок 1.15. Увеличенное изображение типичной клеточной структуры, представленной на рисунке 1.2. Топология ячеек построена так, что заставляет изгибаться клеточные края, при наличии внешней нагрузки на структуру. Даже тогда, когда ячейки закрыты, преимущественно наблюдаются деформации изгиба, это связано с тем, что тонкие грани ячеек, гнуться достаточно легко.

На рисунке 1.16 представлена идеализация элементарной ячейки подобной структуры. Она состоит из твердых перемычек, окружающих пустое пространство, содержащее газ или жидкость. Решеточно-структурированные материалы часто называются клеточными твердыми веществами.

Они характеризуются относительной плотностью, которая для структуры, показанной здесь, имеет вид, также показана ее асимптотика при малой величине толщины краев ячейки  $t \ll L$ :

$$\frac{\tilde{\rho}_o}{\rho_s} = \frac{7}{4} \left( \frac{t}{L} \right)^2 - \left( \frac{t}{L} \right)^3 \propto \left( \frac{t}{L} \right)^2 \quad (1.1)$$

где  $\tilde{\rho}_o$  представляет собой плотность пены,  $\rho_s$  - плотность твердого вещества, из которого она сделана,  $L$  - размер ячейки и  $t$  - толщина краев ячейки. Роль кубического члена в выражении (1.1) становится существенно при  $\frac{t}{L} > 0,15$ . Да и сама эта модель имеет жесткие ограничения, и несет физический смысл только в диапазоне  $\frac{t}{L} < 0,5$ . То есть, когда толщина перемычки меньше с половиной длины кубической части ячейки. Зависимость относительной плотности  $\frac{\tilde{\rho}_o}{\rho_s}$  от отношения  $\frac{t}{L}$  представлена на рисунке 1.16. Для сравнения на этом рисунке приведен график квадратичного члена уравнения (1.1).

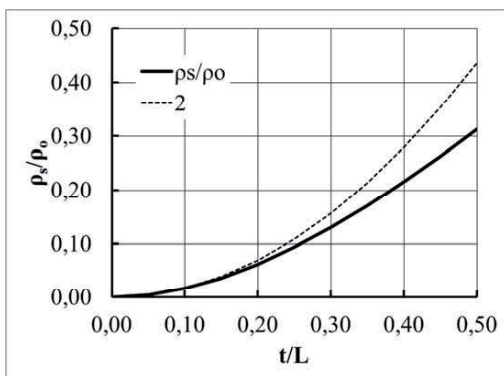


Рисунок 1.16. Зависимость относительной плотности  $\frac{\tilde{\rho}_o}{\rho_s}$  от отношения  $\frac{t}{L}$  и величина квадратичного члена уравнения (1).

Материалы с решетчатой структурой, в которой имеется низкая связность стоек, как это изображено на рисунках 1.15 и 1.17, имеют низкую жесткость, поскольку конфигурация краев их ячейки позволяет им изгибаться. Возможно наличие других конфигураций, в которых края ячейки выполнены таким образом, чтобы вместо изгиба, в их структуре наблюдалось растяжение. Это предположение приводит к идее решетчатых конструкций, построенных из микро-форм.

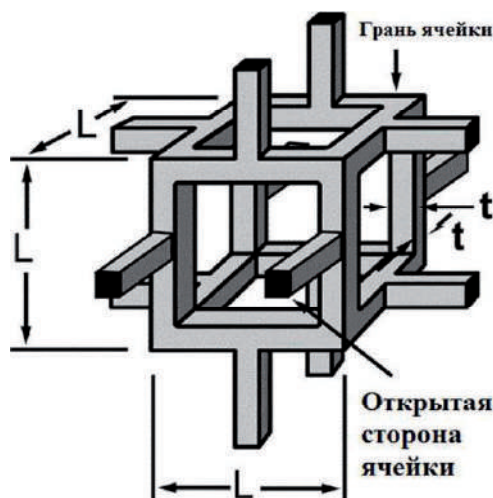


Рисунок 1.17. Идеализированные ячейки в пене с открытыми порами.

Чтобы понять это, необходимо использовать критерий устойчивости Максвелла, который представляет собой простое, но глубоко фундаментальное правило [50]. Как следует из законов механики, для определения устойчивости системы балок и фермы, они должны быть как статически, так и кинематически определимыми хотя бы в двух измерениях.

Это означает: быть жесткой и не складывающейся, будучи нагруженной. Таким условием, для фермы с узловыми соединениями (т.е. которые закреплены шарнирно в своих узлах), состоящей из  $b$  стоек и  $j$  узлов без трения, таких как те, что представлены на рисунок 1.18, является выражение:

$$M = b - 2j + 3 = 0 \quad (1.2)$$

Для случая трех измерений эквивалентное уравнение представляет собой:

$$M = b - 3j + 6 = 0 \quad (1.3)$$

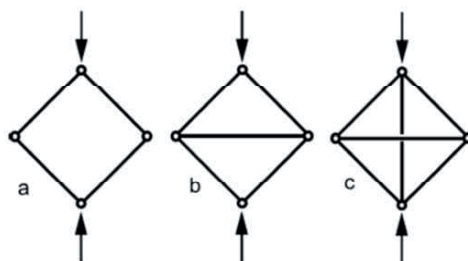


Рисунок 1.18. а) Шарнирно-сочлененная рама, которая складывается при нагрузке, представляет собой механизм. Если его соединения жесткие, свариваются вместе, происходит изгиб стоек (как на рисунке 1.19) - она становится изгибно-доминирующей структурой.

б) Жесткая триангулированная рама в случае нагружения, так как поперечная распорка испытывает напряжение - это структура с преобладанием растягивающих напряжений.

в) Рамка с дополнительным ограничением; если горизонтальная полоса укорачивается, то в вертикальной полосе возникает напряжение, даже если отсутствуют какие либо внешние нагрузки (дает состояние внутреннего напряжения).

Если  $M < 0$ , как изображено на рисунке 1.18 а, рама представляет собой механизм, который имеет одну или несколько степеней свободы в тех направлениях, которые позволяют соответствующие смещения, при этом она не имеет жесткости или прочности. Если ее узлы заблокированы (поскольку мы рассматриваем решетчатые конструкции) прутья рамы изгибаются, когда структура загружается, как показано на рисунке 1.19.

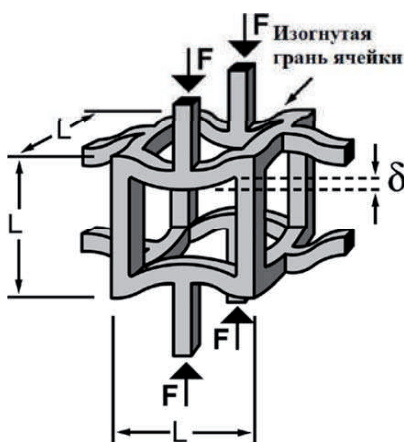


Рисунок 1.19. Схематическое поведение нагруженной структуры с низкой связностью. Наблюдается изгиб края ячейки, обеспечивая, таким образом, низкий модуль упругости.  $\delta$  – величина деформации ячейки.

Если  $M = 0$ , как показано на рисунке 1.18 b, рамка перестает быть механизмом. Если он будет нагружен, его элементы испытывают напряжения растяжения или сжатия (такая ситуация наблюдается даже в случае шарнирного сочленения), и она становится структурой с преобладанием растягивающих напряжений. Блокировка сочленений в данном случае мало что меняет, потому что ажурные структуры гораздо жестче при растяжении, чем при изгибе. Здесь действует основной принцип: структурная эффективность структур с преобладанием растягивающих напряжений - высока; в свою очередь для изгибно-доминирующих структур она является низкой.

Для понимания механического поведения подобных структур в работе [49] введена дополнительная концепция, внутреннего напряженного состояния, представленная на рисунке 1.18 c. Это структура с  $M > 0$ . Если вертикальная стойка сокращается, она тянет другие стойки в состояние сжатия, которое уравнивается натяжением, которое в ней возникает.

Стойки имеют напряжение, даже если нет никаких внешних нагрузок на всю конструкцию. Критерии уравнений (1.2) и (1.3), являются необходимыми условиями для жесткости конструкции, но не являются в целом достаточными условиями, так как они не учитывают возможности состояний внутреннего напряжения и состояния механизма. Обобщение правило Максвелла в трех измерениях дается в работе [51]:

$$M = b - 3j + 6 = s - m \quad (1.4)$$

где  $s$  и  $m$  - число состояний внутренних напряжений и механизмов, соответственно. Каждое из них может быть определено путем нахождения ранга равновесной матрицы, описывающей рамку в полном структурном анализе [52]. Просто - жесткая рамка (для решетки, которая является статически и кинематически определимой) имеет  $s = m = 0$ . Характер правила Максвелла как необходимого, но не достаточного условия понятен, из анализа уравнения (1.4). Нуль с левой стороны, означает только то, что в данной системе количество механизмов равно количеству состояний внутреннего напряжения, а не то, что каждый из них равен нулю.

Критерий Максвелла дает представление о дизайне решетчатых материалов, и показывает, почему пены почти всегда дают материалы

с преобладанием напряжений изгиба [53,54,55]. Примеры некоторых идеализированных форм ячейки, показаны на рисунке 1.20.

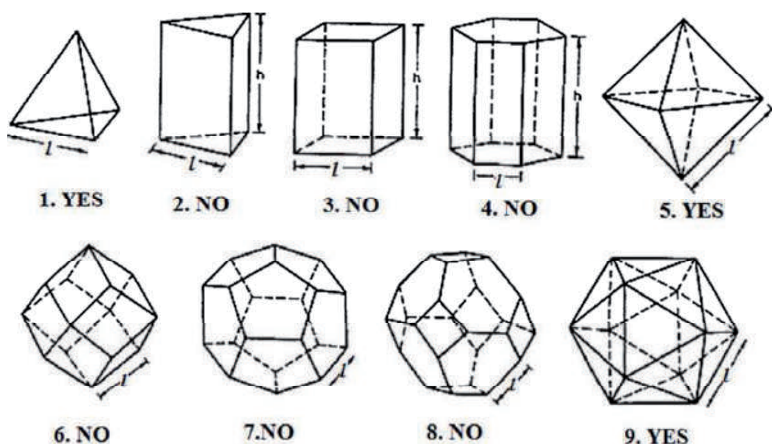


Рисунок 1.20. Полиэдрические ячейки. Ячейки, которые при заполнении пространства имеют  $M < 0$  (2-4, 6-8), представляют собой структуры с преобладанием напряжений изгиба [49].

Изолированные клетки, которые удовлетворяют критерию Максвелла и являются жестким, помечены «YES», в то время как «NO» означает, что условие Максвелл не выполняется, и что данная ячейка является механизмом. При этом, как правило, предполагается, что подходящая модель для ячейки в пене, соответствует приближительному заполнению объема материала ячейками данной пространственной формы. Тем не менее, структуры, получаемые при заполнении пространства формами, обозначены цифрами 2, 3, 4, 6 и 8, не являются жесткими.

Кроме того, ни одна из представленных ячеек, в форме многогранников заполняющих пространство, не имеет  $M \geq 0$ . Среди форм ячеек, заполняющих пространство, существуют такие комбинации, у которых  $M = 0$ ; например, тетраэдр и октаэдр, которые в комбинации друг с другом, во время заполнения пространства, и позволяют сформировать жесткую основу.

Критерий Максвелла дает аналитический подход проектирования решеток с преобладанием растягивающих усилий в их структуре.

## 1.6. Материалы с опаловой поровой структурой

Еще одним представителем материалов с регулярной поровой структурой являются опалы. Опал - один из наиболее известных ювелирных камней. Его название происходит от латинского «*opalus*» - драгоценный камень. Опалы характеризуются разнообразной игрой цвета, в связи с чем, выделяют ряд разновидностей благородного опала. Опал представляет собой гидрогель диоксида кремния  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с переменным содержанием воды. Иногда в опалах присутствуют примеси органического вещества. Опалы могут быть бесцветными или окрашенными в белый, желтый, зеленый, красный, коричневый и черный цвета. Для опалов характерен блеск, а также опалесценция. Твердость опала составляет  $5,5 \div 6$  по шкале Мооса, но он очень хрупок. Показатель преломления  $1,44 \div 1,46$ . Плотность  $1,8 \div 2,3 \text{ г/см}^3$  [66].

Развитие методов электронной микроскопии позволило установить, что благородные опалы состоят из однородных по размеру сферических частиц  $\text{SiO}_2$  диаметром  $150 \div 250 \text{ нм}$ , которые, в свою очередь, образованы из более мелких глобулярных структур диаметром  $5 \div 50 \text{ нм}$  (рисунки 1.21 и 1.22).

Пустоты упаковки сфер  $\text{SiO}_2$  заполнены аморфным оксидом кремния. Интенсивность дифрагированного света определяется "идеальностью" упаковки микросфер и различием в показателях преломления кристаллического и аморфного оксида кремния. Наиболее заметная иризация наблюдается для черных опалов, различие в показателях преломления для которых составляет  $0,02$ . Образование опала в природе связано с гидротермальными процессами или выветриванием. Благородные опалы встречаются крайне редко. Даже в весьма богатых месторождениях Австралии благородные разновидности опала составляют не более 1%.

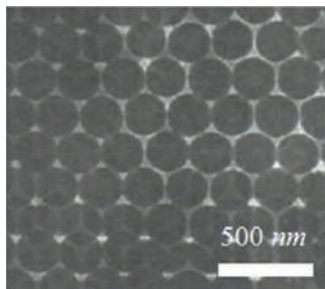


Рисунок 1.21. Электронно-микроскопический снимок опала, полученный в просвечивающем режиме.



Синтетические опалы являются модельными объектами для исследования и конструирования, при создании новых пространственно-периодических структур, обладающих нелинейными оптическими свойствами. К таким структурам относятся композиты на основе опалов, в которых поры заполнены различными диэлектрическими, полупроводниковыми или металлическими соединениями, а также инвертированные опалы. Оптические свойства этих систем определяются размером плотноупакованных частиц, а также диэлектрическими проницаемостями компонентов.

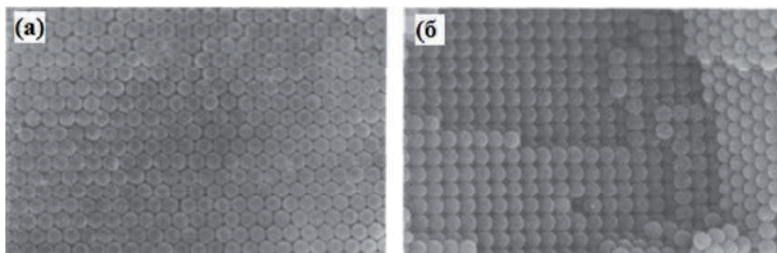


Рисунок 1.22. Микрофотографии синтетического опала, полученные методом сканирующей электронной микроскопии [66].  
а - Грани (111), б - (100)

Исследование таких материалов активизировалось больше десяти лет назад, когда теоретически было предсказано, что фотонные кристаллы, активные в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, будет обладать разнообразными захватывающими оптическими свойствами [56-58]. Так термин «кристалл» предполагает, эти образцы должны состоять из высокосовершенных упорядоченных массивов твердых тел. Однако, в отличие от обычных кристаллов, которые обладают порядком по длине шкалы в несколько ангстрем, фотонные кристаллы должны иметь порядок длины в субмикронной шкале.

Эти системы, называемые коллоидные кристаллы, и состоят либо из диоксида кремния или полимерных коллоидов; подобно природному драгоценному камню опалу, который они напоминают, они преломляют видимый и ближний инфракрасный свет, как результат субмикронных диаметров коллоидов.

В коллоидных кристаллах из диоксида кремния нет полной фотонной запрещенной зоны. Сильнее фотонное поведение может быть реализовано, если диэлектрический контраст этих систем увеличивается при использовании коллоидных кристаллов в качестве

шаблонов для структурирования твердых веществ с более высокими коэффициентами преломления. Полученные в результате макропористые образцы, обычно называемые обратные опал, обладают массивами воздушных пустот внутри встроенных твердых веществ с высоким показателем преломления, таких как керамика или металлы. В этих перевернутых структурах, полная фотонная запрещенная зона может быть достигнута, если контраст показателей преломления между сферами и междоузельными областями превышает 2,8 [59-61].

Наиболее часто в качестве исходных матриц для создания фотонных кристаллов используют синтетические опалы, структура которых имеет трехмерную подрешетку взаимосвязанных наноразмерных пор, образующихся между плотноупакованными шарами диоксида кремния. Размеры пор варьируются в пределах сотен нанометров, размеры связывающих поры каналов достигают десятков нанометров. Опалы характеризуются открытой пористостью а, следовательно, подрешетка пор в них доступна для заполнения другими веществами. Основным требованием к формированию нанокомпозитов на основе фотонных кристаллов является полнота заполнения пористой структуры, что накладывает существенные ограничения на выбор метода синтеза. Для заполнения пористой структуры обычно используют расплавные методы (пропитка расплавами или метод внедрения из раствора в расплаве), пропитку сильно концентрированными растворами с последующим выпариванием растворителя, заполнение фотонного кристалла коллоидным раствором наночастиц, внедрение соединений в гидротермальных и сверхкритических условиях и т.д.

Формирование макропористых полимеров из коллоидных пленок обеспечивает самую простую иллюстрацию общей методологии, используемой для преобразования опалов в перевернутые опалы [62,63]. Процесс начинается с плотноупакованного коллоидного кристалла, или нормального опала, в котором 24% объема занимает воздух. Жидкий мономер вводится в поры опала, как правило, через капиллярное взаимодействие. Подходящий мономер затем фотохимически или термически полимеризуют вокруг частиц. Для удаления коллоидов затем используют либо химическое травление, в случае кремнезема, или термическое разложение, в случае полистирола. Что результаты, они являются точной копией опала,

которая теперь состоит из 76% воздуха в виде сферических пустот в первоначальных местах коллоидов (Рисунок 1.23 а).

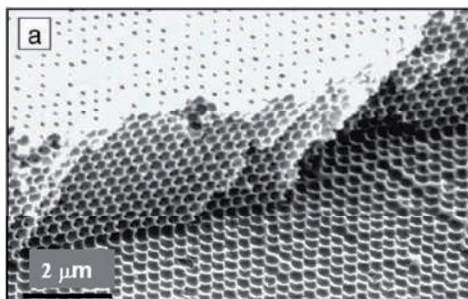
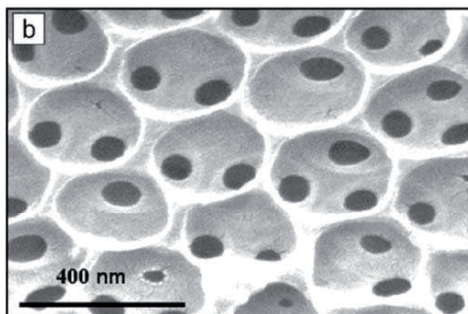


Рисунок 1.23. СЭМ микрофотография обратного опала, изготовленного из полистирола. (а) После удаления шаблона кремнезема путем химического травления, образец содержит большую долю свободного объема. (б) увеличенный вид пористой структуры. [62].



Сферические пустоты расположены в том же месте, что и исходные коллоиды диоксида кремния. Важной особенностью перевернутых опалов является создание небольших "окон", наблюдаемых между крупными пустотами (Рисунок 1.23 б); они являются результатом образования шейки между первоначальными коллоидами. Увеличенный вид пористой структуры, показывает малые отверстия, которые связывают сферические пустоты. Эти формы образуются вокруг шеек, которые имеются между кремнеземными коллоидами и обеспечивают взаимосвязанную сеть каналов для процесса химического травления. Их диаметр достаточно равномерен (дисперсия значений  $\sigma \sim 6\%$ ), и их средний размер можно варьировать путем регулирования вязкости раствора мономера. Без этой сети небольших пустот, процедуре химического травления, используемой для удаления диоксида кремния, не удалось бы открыть весь объем образца. Эти шейки могут оказать заметное влияние на оптические свойства, в том, что они представляют собой небольшой

отход от идеализированной ГЦК решетки воздушных шаров, которые едва касаются своих соседей [61].

Таким образом, было изготовлено широкое разнообразие макропористых полимеров; за исключением проводящих полимеров [64], контраст их показателей преломления аналогичен их первоначальным системам диоксида кремния и воздуха. Для формирования более сильных фотонных кристаллов, перевернутые опалы должны быть получены из материалов с более высокими показателями преломления.

В качестве внедряемых веществ перспективно использовать полупроводниковые или диэлектрические материалы с высокими показателями преломления, такие как GaP, SnO, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> и др. При этом контроль степени заполнения пор веществом позволяет изменять среднюю диэлектрическую проницаемость композита и таким образом "перестраивать" положение фотонной запрещенной зоны опала. Дальнейшего увеличения диэлектрического контраста можно достигнуть с помощью селективного вытравливания SiO<sub>2</sub> из композита. Пространственно-упорядоченные наноструктуры, полученные таким образом, называют обращенными или инвертированными опалами (рисунок 124).

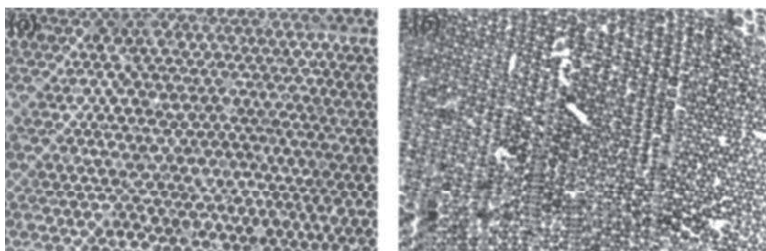


Рисунок 1.24. Микрофотография инвертированных опалов SiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>. [60,61]

В этих перевернутых структурах, может быть достигнута полная фотонная запрещенная зона, если контраст показателей преломления между сферами и междоузельными областями превышает 2,8 [60,61]. Для междоузельных материалов, таких как кремний (с коэффициентом преломления  $\sim 3,4$ ), этот разрыв происходит на длине волны составляющей  $\sim 3,5$  раза радиуса сфер, образующих данную структуру [60,65].

## Литература

1. Андерсон Д.Н. Структура металлических катализаторов, М., Химия, 1978, 488 с.
2. Кетов А.А., Иоффе Я.В., Фазлеев М.П. Способ получения пористых носителей для катализаторов, АС СССР №1680305, В 01 J 37/02, 1991.
3. Кетов А.А., Фазлеев М.П., Кудрявцев П.Г., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. Способ получения оксидных катализаторов, АС СССР №1615945, 29.12.1988.
4. Гуляев А.П. Металловедение, М., «Металлургия» 1977.
5. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение, М., «Машиностроение» 1990.
6. Савицкий Е.М., Грибуля В.Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ, М.: Наука, 1977, 238 с.
7. Самсонов Г.В. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник, М.: Metallurgia, 1978, 472 с.
8. Steinits R., Fundamental of Refractory, Plenum Press, NY, 1968, 155 p.
9. Галахов Ф.Я., Арешев М.П., Вавилонова В.Г., Аверьянова В.П. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1974, т. 10. с. 179-180.
10. DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F. Trans. British Ceram. Soc., 1954, 53, 9, p. 531
11. Huang W.M., Hillert M., and Wang X.Z. Thermodynamic assessment of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system, Metall. Mater. Trans. 1995, A, Vol. 26A, 9, pp. 2293-2310, DOI: 10.1007/BF02671244
12. Jsamu Sh. Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: The system MgO-TiO<sub>2</sub>, Journal of Crystal Growth, 1980, Vol. 50, 4, P. 839-851, ISSN 0022-0248, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90146-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(80)90146-3)
13. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов, Справочник, вып. 15, Двойные системы, т. 1, Л.: Наука, 1985, 284 с.
14. Hallstedt, B. Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of the American Ceramic Society, (1992), Vol. 75, 6, 1497-1507. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x
15. DeCapitani C., Kirschen M., A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, Vol. 62, 23-24, p. 3753-3763, doi:10.1016/S0016-7037(98)00319-6

16. Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.C., Coutures J.P. Immiscible silicate liquids in the system  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Eur. J. Mineral., 1999, Vol. 11, 3, p. 427-440.
17. Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jonsson S., Sundman B., and Taylor J.R. The compound energy model for ionic solutions with applications to solid oxides, Journal of Phase Equilibria, 1992, Vol. 13, 5, p. 459-475.
18. Li L., Tang Z.J., Sun W.Y., Wang P.L., Phase Diagram Prediction of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , System. J. Mater. Sci. Technol., 1999, 15, 05, p. 439-443.
19. Красулин Ю.П., Тимофеев В.Н., Баринов С.М., Иванов А.Б., Асонов А.И., Шнырев Г.А. Пористая конструкционная керамика, М.: Металлургия, 1980, 100с.
20. Shirasuka K., Jamaguchi C., Momada M. J. Ceram. Soc. Japan. 1978, V. 84, N 10, p. 524-528.
21. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Пилипенко В.Г., Казакова И.Л., Воробьев О.А., Кропачева М.В. Способ получения огнеупорного теплозащитного материала, А.С. СССР № 1787890, По заявке № 4900496/33 от 8.01.91, опубл. БИ №2 от 15.01.93
22. Конти К., Цунэхару С. Пористая керамика для керосиновых горелок. Пат. Японии 57—23669, 13.01.73, М. кл. С 34 В,
23. Ефимов Г.В., Шлемов Б.А. и др. Масса для изготовления легковесного огнеупорного материала. А.С. N 923997, М. кл., С 04 В 21/02,
24. Семнина Н.В., Евдокимова З.У., Замятин С.Р. Сырьевая смесь для изготовления легковесных огнеупорных изделий. А.С. N 580199, М. кл., С 04 В 35/00, 15.06.76.
25. Хиромицу Т., Санзакира М., Сигэру К., Макото О., Тадаси С.. Способ изготовления пористой керамики. Пат. 57-49508, Япония, М. кл. С 04 В 21/06, 12.01.78.
26. Конти К., Хиромицу Т., Цунэхару С.. Пористая керамика для изготовления деталей жидкостных нагревателей. Пат. 57-23668, Япония, М. кл. С 84 В 21/06, 12.01.78.
27. Тисато М., Масао И. Получение изделий из пористой керамики. Патент Японии, 53-60653, 05.10.81, М. кл. С 04 В 21/06.
28. Калинин В.А., Куников Б.Ц., Мельников Е.В., Реунова Е.В., Авсинеева Н.К. Технологические особенности формообразования теплостойких композиций из микросфер. Сб. трудов МВТУ им.

- Баумана, вып. 20, Применение пластмасс в промышленности. М., 1984, с. 26—31.
29. Янишак и др. заявка (ПНР) N 1365463. МКИЗ С 04 31/10, С 04 В 43/00, МКИ4 С 04 В 18/08 от 31.01.87.
30. Сорин М.Н., Куналова Т.П., Таоду А.Н., Криворучко П.П., Питак Н.В. Способ приготовления огнеупорного теплоизоляционного волокнистого материала, А.С. СССР, N 1033487, 31.03.82.
31. Сборник технологических инструкций. Сукой Лог, 1985.
32. Schramm N. HRSI and LRSI — the early years. *Ceramic Bull.*, 1981, V 60, N 1, p. 1194-1195.
33. Leiser D.B., Smith M., Goldstein H.E. *Ceramic Bull.*, 1981, V 60, N 11, p. 1201-1204.
34. Исследование прочности и закономерности изменения механических свойств новых композиционных и тугоплавких материалов в широком диапазоне температур и скоростей нагружения с учетом конструктивно-технологических и других факторов, сопутствующих эксплуатации реальных изделий. N гос. регистрации 77007301, Киев, 1982, кн. 3, 89 с.
35. Kutzendorfer J. *Stavivo*, 1982, Vol. 60, 78, p. 290.
36. Buckley I.D., Stronhal G., Ganaler I.I. *Ceramic Bull.*, 1981, Vol. 60, 11, p. 1196 -1199.
37. Gent, A.N., Thomas, A.G. (1959), The deformation of foamed elastic materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 1, 1, 107–113. doi:10.1002/app.1959.070010117.
38. Ashby M.F., Medalist R.F.M. The mechanical properties of cellular solids, *Metallurgical Transactions A*, 1983, Vol. 14, 9, pp 1755-1769
39. Brezny, R. Green, D.J. Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, Vol. 72, p. 1145–1152. doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb09698.x.
40. Brezny, R., Green, D.J. The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, Vol. 38, 12, p. 2517–2526, doi:10.1016/0956-7151(90)90263-G
41. Brezny, R. and Green, D.J. Factors Controlling the Fracture Resistance of Brittle Cellular Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, Vol. 74: p. 1061–1065. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb04343.x.
42. Nanjangud, S.C., Brezny, R. and Green, D. J. Strength and Young's Modulus Behavior of a Partially Sintered Porous Alumina. *Journal of*



- the American Ceramic Society, 1995, Vol. 78, p. 266–268. doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08401.x.
43. Huang, J.S., Gibson, L.J. Fracture toughness of brittle honeycombs, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, Vol. 39, 7, p. 1617–1626, doi: 10.1016/0956-7151(91)90249-Z
44. Huang, J.S., Gibson, L.J. Fracture toughness of brittle foams, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, Vol. 39, 7, p. 1627–1636, doi: 10.1016/0956-7151(91)90250-5
45. Huang, J.S., Gibson, L.J. Optimum cell size and density of brittle foams, *Journal of Materials Science Letters*, 1993, Vol. 12, 8, p. 602–604, DOI: 10.1007/BF00278338
46. Triantafillou, T.C., Gibson, L.J. Multiaxial failure criteria for brittle foams, *International Journal of Mechanical Sciences*, 1990, Vol. 32, 6, p. 479–496, doi:10.1016/0020-7403(90)90154-B
47. Vedula, V.R., Green, D.J., Hellman, J.R. Thermal fatigue resistance of open cell ceramic foams, *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, Vol. 18, 14, p. 2073–2080, doi:10.1016/S0955-2219(98)00159-9
48. Vedula, V.R., Green, D.J., Hellman, J.R., Segall, A.E. Test methodology for the thermal shock characterization of ceramics, *Journal of Materials Science* 1998, Vol. 33, 22, pp. 5427-5432, DOI: 10.1023/A:1004410719754
49. Scheffler M., Colombo P. (Eds.) *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31320-6, 645 p.
50. Maxwell, J.C. XXVI. On the Calculation of the Equilibrium and Stiffness of Frames, *Philos. Mag.*, 1864, Vol. 27, p. 294.
51. Calladine, C.R. *Theory of Shell Structures*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1983.
52. Pellegrino, S., Calladine, C.R. Matrix analysis of statically and cinematically indeterminate frameworks, *International Journal of Solids and Structures*, 1986, Vol. 22, 4, p. 409–428. doi: 10.1016/0020-7683(86)90014-4
53. Deshpande, V.S., Ashby, M.F., Fleck, N.A. Foam topology: bending versus stretching dominated architectures, *Acta Materialia*, 2001, Vol. 49, 6, p. 1035–1040. doi:10.1016/S1359-6454(00)00379-7
54. Deshpande, V.S., Fleck, N.A., Ashby, M.F. Effective properties of the octet-truss lattice material, *Journal of the Mechanics and Physics of*



- Solids, 2001, Vol. 49, 8, p. 1747–1769, doi:10.1016/S0022-5096(01)00010-2
55. Guest, S.D. Tensegrities and rotating rings of tetrahedral: a symmetry viewpoint of structural mechanics, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2000, Vol. 358, p. 229–243. DOI: 10.1098/rsta.2000.0529
56. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Photonic band structure: The face-centered-cubic case, *Phys. Rev. Lett.* 1989, Vol. 63, 18, p. 1950.
57. Yablonovitch E., Photonic band-gap structures, *Journal of the Optical Society of America B*, 1993, Vol. 10, 2, p. 283–295, doi:10.1364/JOSAB.10.000283
58. Sajeev J., Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 1987, Vol. 58, p. 2486
59. Colvin V.L. From Opals to Optics: Colloidal Photonic Crystals, *MRS Bulletin*, 2001, Vol. 26, 8, p. 637–641, DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2001.159>.
60. Biswas R., Sigalas M.M., Subramania G., Ho K.-M., Photonic band gaps in colloidal systems, *Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, 7, p. 3701.
61. Busch K., Sajeev J., Photonic band gap formation in certain self-organizing systems, *Phys. Rev. E*, 1998, Vol. 58, 3 p. 3896.
62. Jiang P., Hwang K.S., Mittleman D.M., Bertone J.F., and Colvin V.L., Template-Directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Arrays of Voids, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, Vol. 121, 50, p.11630–11637, DOI: 10.1021/ja9903476.
63. Park S.H., Xia Y., Fabrication of Three-Dimensional Macroporous Membranes with Assemblies of Microspheres as Templates, *Chem. Mater.*, 1998, Vol. 10, 7, p. 1745–1747, DOI: 10.1021/cm9801993.
64. Deutsch, M., Vlasov, Yu.A. and Norris, D.J. Conjugated-Polymer Photonic Crystals. *Adv. Mater.*, 2000, Vol. 12, p. 1176–1180. doi:10.1002/1521-4095(200008)12:16<1176::AID-ADMA1176>3.0.CO;2-H.
65. Blanco A., Chomski E., Grabtchak S., Ibasatge M., John S., Leonard S.W., Lopez C., Mesegeur F., Miguez H., Mondia J.P., Ozin G.A., Toader O., and van Driel H.M., Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometers, *Nature*, 2000, Vol. 405 6785, p. 437. doi:10.1038/35013024

66. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л.К. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 1980. 64 с.

## 2. СИСТЕМА ПОР В СТРУКТУРЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 2.1. Упаковка сферических частиц

Система пор в твердом теле всецело определяется характером упаковки первичных частиц. Так, например, при плотнейшей гексагональной упаковке сферических частиц между расположенными в плоскости ближайшими тремя тетраэдрическими пустотами находится октаэдрическая пустота. При последующих наслоениях над октаэдрической пустотой возникает снова октаэдрическая пустота. Накрадывающиеся друг на друга октаэдрические пустоты образуют каналы, пронизывающие все тело вещества во взаимно перпендикулярных направлениях [1].

В кубических структурах плотнейшей упаковки можно также указать на образование взаимосвязанных каналов. В упаковках данного типа объем пустот составляет 25,95 %. Отсюда можно рассчитать объемную массу материала ( $\rho$ ):

$$\rho = \rho_k (1 - \alpha) \quad (2.1)$$

где  $\rho_k$  — кристаллографическая плотность материала, используемого в качестве основы;  $\alpha$  — доля пустот в структуре упаковки.

Если наиболее легкие среди огнеупорных материалов имеют кристаллографические плотности, близкие к  $3 \text{ г/см}^3$ , то объемная масса продукта с плотнейшей упаковкой составит  $2,2 \text{ г/см}^3$ . Отсюда для получения материалов с объемной массой меньшей  $0,5 \text{ г/см}^3$ , необходимо добиться пористости большей 83 %.

Попытаемся проанализировать, в каких системах упаковки можно достигнуть искомой пористости.

Обычно с уменьшением координационного числа упакованных частиц растет объем пор в них. Для аналогии рассмотрим структурные типы кристаллических решеток простых химических веществ.

**Координационное число 12.** Большинство металлических элементов и все инертные газы, за исключением гелия, кристаллизуется по простым структурным типам, а именно по типам A1, A2, и A3, A4. Все они могут считаться упаковкой шаров одинаковых радиусов [2]. Для случая A1, из плотнейших упаковок, координационное число данной упаковки равно 12 (Рисунок 2.1). В этом случае мы имеем дело с плотнейшей кубической упаковкой, которая представляет собой геометрически возможную теснейшую укладку шаров одного радиуса. Классически, плотность такой упаковки составляет 74%, соответственно пористость такой упаковки равна 26%. Для монодисперсных материалов более плотной упаковки не бывает.

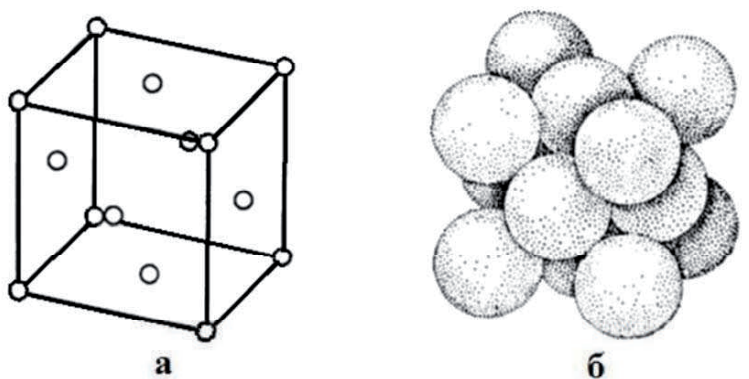


Рисунок 2.1. Решетка кубической плотнейшей упаковки: а) элементарная ячейка, б) упаковка из соприкасающихся шаров

Рассмотрим следующие варианты координационных чисел упаковки.

**Координационное число 8.** Третий часто встречающийся металлический структурный тип — кубическая объемно-центрированная решетка A2. В отличие от плотных упаковок она имеет рыхлую структуру. Их кубическая, ячейка содержит два шара, и решетка получается в результате взаимного сдвига двух примитивных (пустых) кубических решеток на половину телесной диагонали (Рисунок 2.2). Здесь шары в плоском слое не соприкасаются друг с другом, а находятся на расстоянии  $0,155 \cdot R$ . Мотив постройки данной структуры характеризуется тем, что шары второго слоя опущены в

пустоты нижележащего слоя. Третий слой повторяет первый, а четвертый — второй и т.д. Такой тип упаковки представляет свой оптимальный вариант пространственного расположения шаров с координационным числом 8. Далее на несколько большем расстоянии находятся 6 других соседей по вершинам октаэдра; отношение двух расстояний равно  $\frac{1}{2}\sqrt{3} = 0,866$ . Такая структура обладает более низким процентом заполнения ее объема. Объем пор составляет 31,98%.

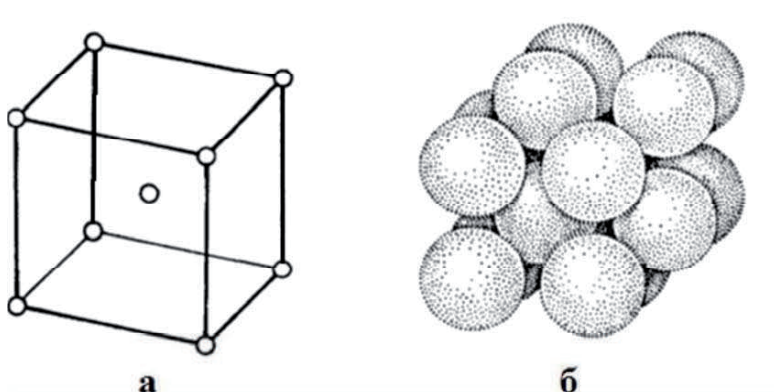


Рисунок 2.2. Кубическая объемно-центрированная решетка:

- а) элементарная ячейка,  
б) упаковка из соприкасающихся шаров (видны две смещенные друг относительно друга примитивные решетки)

**Координационное число 6.** Простая кубическая упаковка. В ближайшем родстве с типом решетки A1, находится структурный тип A3; он также построен из плоскостей плотнейшей упаковки шаров одинаковой величины, но порядок чередования плоскостей иной (Рисунок 2.3). Существенно другое различие: если в структурном типе A1 расстояния между соседними атомами строго одинаковы (не зависимо от того берутся ли они из одного слоя или из соседних слоев). Так как каждый атом окружен на одинаковых расстояниях 12 другими атомами в вершинах (архимедова) кубооктаэдра, то в типе A3 гексагональной упаковки не всегда осуществляется действительно наиплотнейшая упаковка. Это происходит лишь, если отношение осей  $c/a$  будет  $\sqrt{8/3} = 1,633$ . Иначе говоря, здесь кроме геометрических параметров, имеют значение и другие факторы.

Глобулярные структуры с координационным числом 6 построены путем последовательного наложения шаров, упакованных по квадратной сетке так, что центры шаров второго слоя располагаются строго над центрами шаров первого, третьего — над центрами второго и т.д. Пора в такой упаковке заключена между восьмью контактирующими шарами и имеет шесть горл, имеющих форму близкую к четырехугольной форме. При этом образуется более рыхлая структура, в которой объем пор составляет 47,64%.

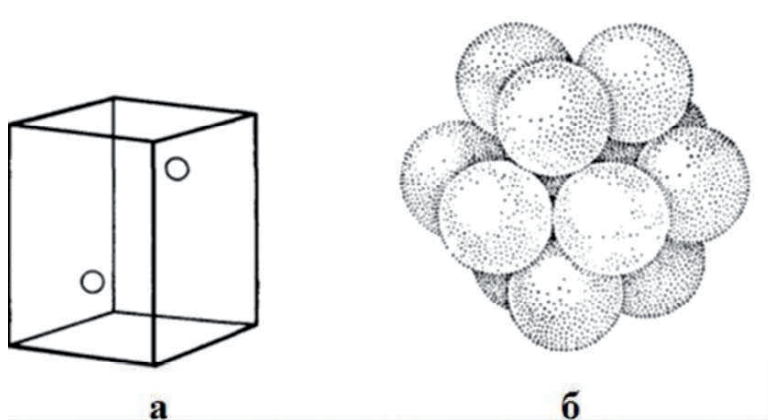


Рисунок 2.3. Решетка гексагональной (двуслойной) плотнейшей упаковки:

а) элементарная ячейка,

б) упаковка из соприкасающихся шаров

Примером формирования таких структур являются природные и в особенности синтетические опалы. В синтетических опалах сферические частицы диоксида кремния образуют высокоупорядоченные гексагональные плотноупакованные (ГПУ) слои перпендикулярно направлению оси роста опалового квазикристалла (рисунок 2.4) [3,4]. В случае трехмерной плотной упаковки возможны различные положения слоев: периодическое чередование слоев в последовательности ABCABC..., которое соответствует гранецентрированной кубической решетке, последовательность ABABAB... формирует ГПУ решетку (рисунок 2.4).

Тем не менее, ввиду малого энергетического выигрыша и значительной роли тепловых флуктуации в процессе роста синтетического опала последовательность чередования слоев вдоль

оси роста образца во многом подчиняется вероятностному закону. При этом может образовываться плотноупакованная структура, неупорядоченная вдоль оси роста образца с произвольным порядком следования гексагональных слоев, например АВАСВАСА... В связи с этим структура опалов не является ни идеальной ГЦК, ни идеальной ГПУ решеткой. Благодаря случайной упаковке слоев в направлении оси роста в реальной кристаллической структуре опалов система ростовых плоскостей (111), перпендикулярных направлению оси роста, принципиально отличается от трех других систем плоскостей ГЦК решетки ( $\bar{1}11$ ), (1 $\bar{1}$ 1) и (11 $\bar{1}$ ). Кроме того, случайное чередование ростовых слоев в синтетических опалах часто приводит к образованию двойниковых ГЦК структур, например ... АВСАВСАСВАСВА...[5,6].

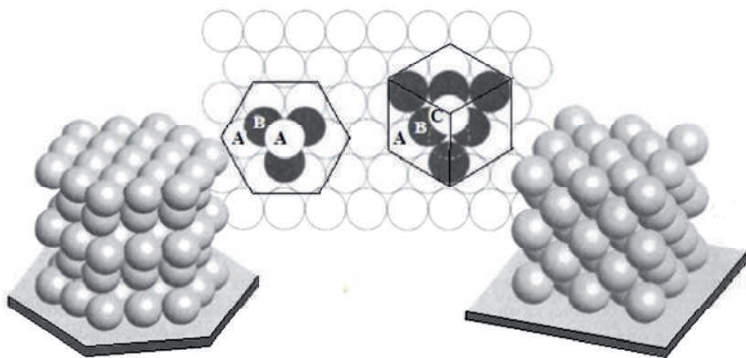


Рисунок 2.4. Формирование плотноупакованной структуры сферических частиц. Периодичность плотноупакованных слоев в гексагональной и кубической структурах. Результирующие структуры: гексагональная плотная упаковка (АВ АВ...) и гранецентрированная кубическая упаковка (АВСАВС...).

**Координационное число 4.** Классическим примером нужно считать решетки алмаза и льда, которые относятся к типу А4. Этот структурный тип, относящийся к кубической системе, возникает, если мы вставим одну в другую две кубические гранецентрированные решетки со сдвигом на одну четверть телесной диагонали (рисунок 2.5). В получающейся решетке каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя другими шарами, угол между направлениями от центрального шара к двум соседним при этом равен  $109^{\circ}28'$ . Данная упаковка наиболее рыхлая из всех рассмотренных. Построена она из

слоев шаров, раздвинутых друг от друга в плоскости. Шары следующего слоя находятся между шарами первого слоя. Центры шаров третьего слоя расположены строго над центрами шаров второго. Четвертый слой расположен точно над первым и т.д. В результате такой упаковки объем пустот составляет 65,99 %. В пределе (с уменьшением координационного числа) каждая симметрично построенная структура с заранее определенной системой пор должна перейти в хаотично сложенное тело с набором пор различных как по форме, так и по размеру. Структура такого материала и строение его пор, приобретают фрактальную геометрию. Границей такого перехода можно считать упаковку с координационным числом 3.

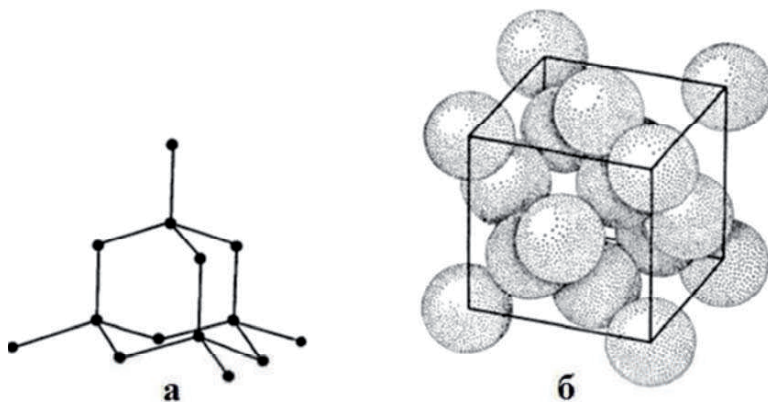


Рисунок 2.5. Решетка А4 алмаза и льда: а) координация атомов, б) упаковка в пределах элементарной ячейки

**Координационное число 3.** Данная упаковка представляет собой очень ажурные, рыхлые образования с непрерывным трехмерным каркасом. Пористость этой структуры составляет 81,5 %. Таким образом, опираясь только на различные виды упаковки сферических частиц, не удастся достигнуть требуемой пористости, и тем более достичь плотности менее  $0,2 \text{ г/см}^3$ .

Однако если допустить образование смешанной упаковки с координационным числом 2 и 3, то есть, когда некоторые частицы в рассматриваемой упаковке присутствуют в виде коротких цепочек, состоящих минимум из трех частиц. Для таких упаковок можно



достичь пористости - 95 %. На рисунке 2.6 представлены структуры образованные частицами с координационным числом 3 и 2.

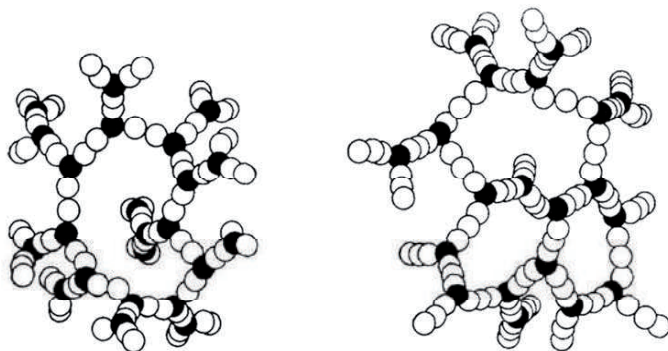


Рисунок 2.6. Теоретические модели упаковки сферических частиц с «координационным числом»: 3, 2, 2, 2, 3 и 3, 2, 2, 2, 3.

В черный цвет окрашенная каждая сфера, окруженная тремя другими. [28]

Из представленного рисунка 2.6 видно, что эти модели упаковок весьма ажурные. Для них можно рассчитать средние значения координационного числа приходящегося на одну частицу данной упаковки. Если выделить в подобной структуре элементарную ячейку, в центре которой расположена частица с координационным числом 3, а вокруг нее расположены цепочки частиц с координационными числами равными 2, то к каждой элементарной ячейке будут относиться ровно половина частиц из каждой цепочки. Отсюда среднее координационное число частиц в элементарной ячейке, и, соответственно, во всей ажурной структуре будет, будет представлять собой отношение суммы координационных чисел всех частиц в элементарной ячейке к числу частиц в элементарной ячейке. Если в структуре существуют смешанные образования с различными элементарными ячейками, то соответственно необходимо дополнительное усреднение по всем типам элементарных ячеек, с учетом их доли во всей образованной структуре. Пример такого расчета представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Расчет среднего значения координационного числа для различных моделей теоретической ажурной упаковки сферических частиц.

Параметры элементарной ячейки	Тип ажурной упаковки					
	3-2-2-2-3	3-2-2-3	3-2-3	$2 \times (3-2-3)$ $1 \times (3-3)$	$1 \times (3-2-3)$ $2 \times (3-3)$	$0 \times (3-2-3)$ $3 \times (3-3)$
КЧ центральной частицы	3	3	3	3	3	3
Число центральных частиц в элементарной ячейке	1	1	1	1	1	1
КЧ периферийной частицы	2	2	2	2	2	2
Число частиц в одной цепочке периферийных частиц	$3:2=1,5$	1	0,5	0,5	0,5	0
Число периферийных цепочек	3	3	3	2	1	0
Общее число периферийных частиц	$1,5 \times 3 = 4,5$	3	1,5	1	0,5	0
Суммарное КЧ периферийных частиц	$4,5 \times 2 = 9$	6	3	2	1	0
Суммарное КЧ всех частиц в ячейке	$3+9=12$	9	6	5	4	3
Общее число частиц в элементарной ячейке	$1+4,5=5,5$	4	2,5	2	1,5	1
Среднее КЧ	$12:5,5=2,182$	2,25	2,4	2,5	2,667	3

В таблице 2.1 совсем не рассмотрены варианты, когда могут возникнуть локальные элементы в структуре с КЧ=4, что также может внести определенные корректировки в общий расчет среднего координационного числа в данной структуре. Эти данные еще раз показывают, что среднее координационное число в структуре может быть различным и в том числе дробным.

Зависимость пористости от координационного числа при различных способах укладки сфер представлена на рисунке 2.7, откуда видно, что пористость обратно пропорциональна величина координационного числа.

В настоящее время материалы, в которых на долю пор приходится большая часть их объема, встречаются довольно часто, особенно среди различных сорбентов. Так, например, пористость силикагелей варьируется от 36 до 84 % [7,8]. В работе [9] описано приготовление аэрогеля с пористостью 99 %. Пористость различных типов аэросилов достигает 95÷98 % [10]. Аналогичные структуры формируются при диспергировании с помощью ПАВ волокнистых кристаллических силикатов типа хризотила.

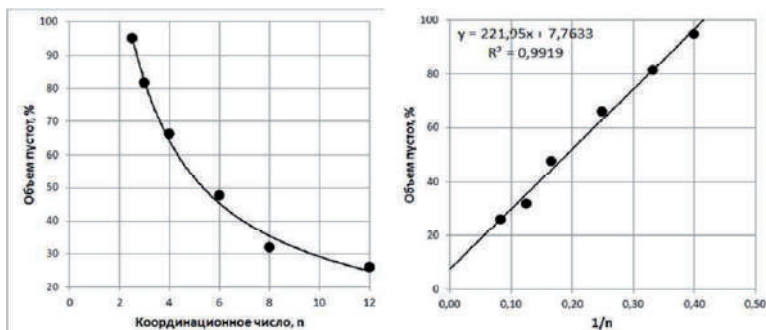


Рисунок 2.7. Зависимость пористости упаковки сферических частиц от координационного числа  $n$  и  $1/n$ .

Образующиеся при этом отдельные волокна трубчатого типа [11] с диаметром 18 мкм, вследствие переплетения создают очень рыхлые устойчивые коллоидные дисперсии с высоким значением пористости [12]. По-видимому, подобное сетчатое строение имеют лиогели, аэросилы и некоторые, особенно рыхло-упакованные, ксерогели, глобулярные цепочки которых связаны между собой так, что их число контактов для большинства глобул равно 2. Для придания жесткости скелету геля, число соприкосновений частиц с соседями, в узлах такой сетки, должно быть равно 3. Но в любом случае, такие структуры, построенные на основе сферических частиц, не будут обладать достаточной жесткостью.

Поэтому наиболее перспективным способом получения пористых материалов является применение различных волокон. Исходя из

графика зависимости пористости  $\alpha$  от координационного числа  $n$  сферических частиц, приведенного на рисунке 2.7, можно получить следующую зависимость:

$$\alpha = \alpha_{\infty} + \frac{B}{n} \quad (2.2)$$

Коэффициенты в этом уравнении, для размерности  $\dim(\alpha)=\%$ , имеют следующие значения:  $\alpha_{\infty}=7,763\pm0,016$ ;  $B=221,95\pm0,45$ ,  $R^2=0,9959$ . Поскольку уравнение этой кривой имеет особую точку, то можно рассчитать предельное значение координационного числа, при котором объем пустот будет равен 100%:

$$n_{100} = \frac{100 - \alpha_{\infty}}{B} \quad (2.3)$$

Величина  $n_{100}=2,406\pm0,010$ . Физический смысл этой величины заключается в том, что в структурах дисперсных наносистем, при координационном числе меньше этой величины, отсутствует сколько-нибудь жесткая структура каркаса материала, собранная из отдельных сфер. Ниже этого координационного числа частицы собираются только в отдельные цепочечные структуры, не связанные между собой, в которых реализуется координационное число 2.

Для описания зависимости пористости от координационного числа упаковки сферических частиц, были проведены расчеты по подбору корреляционной зависимости, которая давала бы максимальный коэффициент корреляции. Максимальный коэффициент корреляции был получен для зависимости следующего вида:

$$\alpha = \alpha'_{\infty} + \frac{B'}{(n - n_0)} \quad (2.4)$$

Коэффициенты в этом уравнении, с условиями, как и в предыдущем случае, составили:  $\alpha'_{\infty}=0,14964\pm0,00019$ ,  $B'=310,10\pm0,40$ ,  $n_0=-0,7750\pm0,0010$ ,  $R^2=0,9975$ . Полученная корреляционная зависимость представлена на рисунке 2.8. Для этой зависимости также можно рассчитать предельное значение координационного числа, при котором объем пустот будет равен 100%:

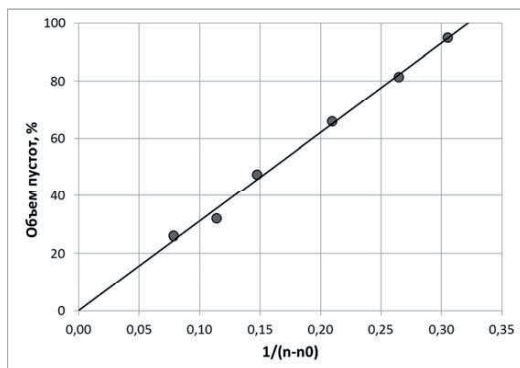


Рисунок 2.8. Зависимость пористости упаковки сферических частиц от величины  $1/(n-n_0)$ .

$$n_{100} = n_0 + \frac{B'}{(100 - \alpha'_{\infty})} \quad (2.5)$$

Отсюда, подставив значения, полученные для выражения (2.4), получим следующую величину  $n_{100} = 2,331 \pm 0,006$ . Интерпретировать эти результаты сложнее, хотя они и дают более точный результат, и несколько расширяют диапазон координационных чисел, до которых еще возможно образование жесткого каркаса, при ажурной упаковке сферических частиц.

Полученные результаты указывают на то, что структуры, представленные на рисунке 2.6, реально существовать не могут и являются исключительно теоретическими построениями. Как крайний случай может существовать конструкция 3-2-3. В реальных формирующихся структурах реализуется более плотная упаковка, чем предположенная Айлером в его классической монографии [28], хотя это несколько не умаляет ценности его фундаментального труда.

Возможны два пути развития создания пористых материалов, обладающих высокой жесткостью. Первый из них - создание полостей внутри сфер, из которых упакована соответствующая структура. Зависимость объемной массы соответствующей структуры от параметров будет иметь вид:

$$\rho = \rho_s(1 - \alpha) \left( 1 - \left( 1 - \frac{h}{r_s} \right)^3 \right) \quad (2.6)$$

где:  $h$  — толщина стенки сферы;  $r_s$  — радиус сферы;  $\alpha$  — пористость упаковки сфер.

Методы получения пористых материалов из пустотелых микросфер в настоящее время находят большее распространение. Однако получение пустотелых сфер является весьма сложной задачей, так как связано с применением низкотемпературной плазмы и низким выходом пустотелых сфер хорошего качества.

В последние десятилетия бурное развитие вычислительной техники привело к созданию принципиально нового мощного средства исследования физических процессов - вычислительного эксперимента. В условиях, когда теоретические методы наталкиваются на серьезные трудности, а практические эксперименты либо чрезмерно трудоемки, либо принципиально невозможны, численное моделирование оказывается единственным способом изучения рассматриваемых процессов. Создание компьютерных моделей стало в настоящее время признанным и быстро развивающимся направлением в науке и технике. Применение моделирования по сравнению с традиционными лабораторными методами экономит средства и время работы. В исследованиях, основанных на вычислительных экспериментах, решающую роль играет представление физического явления в виде соответствующей математической модели, вычислительного алгоритма, компьютерной программы. Математическая модель в вычислительном эксперименте является одновременно исследуемым материалом и алгоритмом его проведения. В работе [13] показано, что одним из широко распространенных методов построения математических моделей является моделирование с помощью частиц, или метода частиц.

Указывается также, что при правильном использовании метод частиц в состоянии продемонстрировать свои явные преимущества. На основе накопленного теоретического и экспериментального материала [13-15] построена компьютерная модель дисперсных систем, основанная на методе частиц.

Метод частиц является общим для класса моделей, в которых дискретное описание физических явлений включает рассмотрение взаимодействующих частиц. Любую классическую систему можно описать, зная положения и скорости частиц, которые ее составляют, и закон их взаимодействия. Каждая частица имеет ряд сохраняющихся

характеристик (например, массу и размер) и меняющихся характеристик (например, положение и скорость).

В качестве объекта численного исследования дисперсных систем методом компьютерного моделирования был выбран порошок алюминия. Это обусловлено тем, что частицы алюминия имеют сферическую форму. В результате проведенных вычислений были получены различные степени объемного наполнения под действием сжимающей силы. Из представленных на рисунке 2.9 данных распределения координационных чисел для различных объемных наполнений порошка следует, что предельное объемное наполнение порошка, равное 64%, соответствует состоянию, когда более чем 40% частиц имеет координационное число 12.

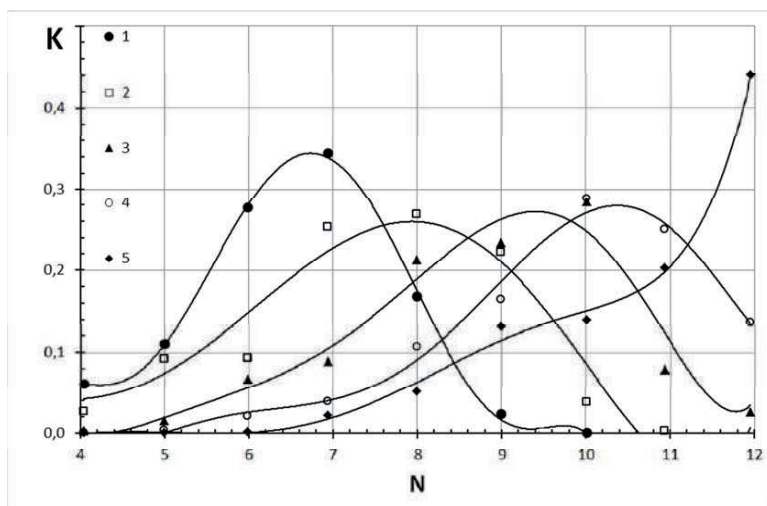


Рисунок 2.9. Распределения координационных чисел для различных объемных наполнений порошка:

1 - 0.56; 2 - 0.58; 3 - 0.60; 4 - 0.62; 5 - 0.64.

Компьютерная модель также дает возможность изучать природу контактов между частицами в дисперсной системе. Были проведены вычислительные эксперименты по исследованию расстояния между «контактирующими частицами». На рисунке 2.10 представлены распределения числа парных контактов в зависимости от расстояния между частицами для различных объемных наполнений. Из рисунка 2.10 следует, что для всех объемных наполнений зависимость

распределения парных контактов частиц от расстояния между ними имеет два максимума. Уменьшение объемного наполнения системы приводит к смещению максимумов в область большего расстояния между частицами.

Хранение и переработка порошка в реальных условиях сопровождается поглощением им влаги из окружающей среды в результате адсорбции паров воды на поверхности частиц и ее капиллярной конденсации в порах материала. Образование жидкой фазы приводит к появлению жидких «мостиков» и капиллярных сил между частицами порошкообразного материала. Эти силы оказывают существенное влияние на поведение и свойства порошков и дисперсных композиций, как при хранении, так и при использовании в технологических процессах.

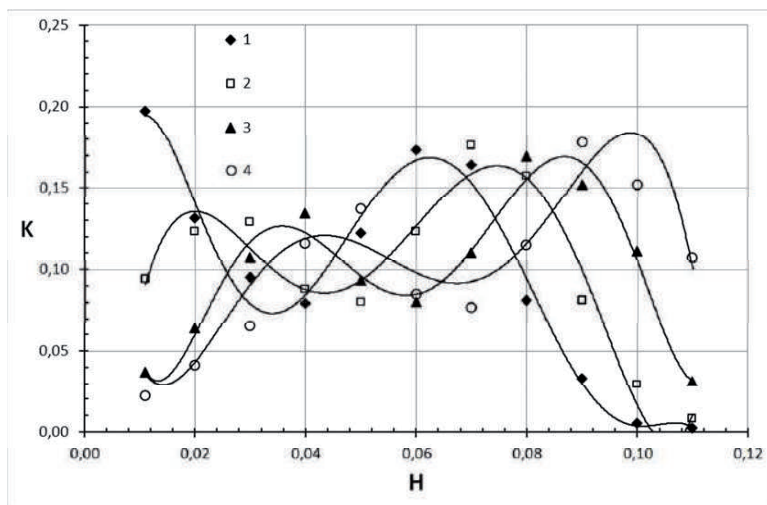


Рисунок 2.10. Распределения парных контактов частиц в зависимости от расстояния между ними для различных объемных наполнений системы:  
1 - 0.64; 2 - 0.62; 3 - 0.60; 4 - 0.56

При этом значительное влияние на величину сил оказывают различные параметры частиц, и, в частности, их размеры и форма, обуславливающие тип «контакта» частиц. Следовательно, определение влияния геометрических параметров частиц порошка на величину капиллярных сил, действующих между ними, позволит полнее прогнозировать свойства и поведение порошкообразных



компонентов, а также будет способствовать получению на их основе дисперсных материалов с заданными свойствами.

Предложенный метод позволяет также определить количество жидкости в капиллярных «мостиках» между частицами и величину капиллярного давления как параметра, определяющего одну из составляющих капиллярных сил [16]. В качестве расчетной ячейки было рассмотрено капиллярное взаимодействие двух соединенных жидким «мостиком» частиц, имеющих формы сферы, конуса и плоскости. Значительное число различных типов «контакта» частиц в реальных дисперсных системах может быть описано с помощью выбранных форм.

Величина капиллярной силы при этом, как и в случае сферических частиц одинакового размера, зависит от двух составляющих. Первая определяется поверхностным натяжением жидкости, действующим по периметру смачивания. Вторая составляющая обусловлена наличием в жидкости разрежения или давления, описываемого уравнением Лапласа и возникающего вследствие искривления поверхности «мостика».

Видно, что во всех случаях рост количества жидкости сопровождается появлением максимума капиллярных сил. Увеличение капиллярных сил происходит и с ростом отношения размеров частиц (рисунок 2.11), сопровождающимся также приближением величин сил к значениям, соответствующим «контакту» частиц типа «сфера-плоскость».

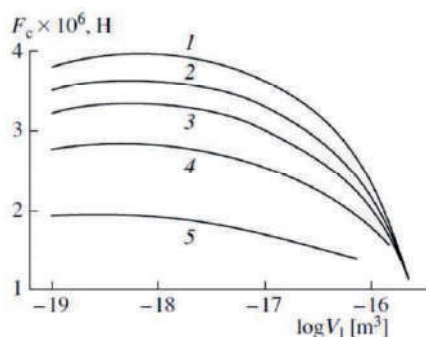


Рисунок 2.11. Зависимость капиллярной силы от объема жидкого «мостика» при взаимодействии частиц типа «сфера-сфера». Радиус частицы равен 5 мкм. Отношение радиусов частиц равно: 1 - 100, 2 - 10, 3 - 5, 4 - 2.5, 5 - 1.

Однако с ростом отношения размеров частиц, наблюдается снижение его влияния на капиллярные силы, особенно при больших

объемах жидкого «мостика», когда различия в величинах сил становятся незначительными. На основании полученных данных было не только качественно подтверждено, но и количественно показано влияние различия в размерах частиц на величину капиллярных сил, действующих между ними.

С помощью полученных уравнений были определены зависимости капиллярных сил от количества жидкости в «мостике» для рассмотренных типов «контакта» частиц (рисунок 2.12).

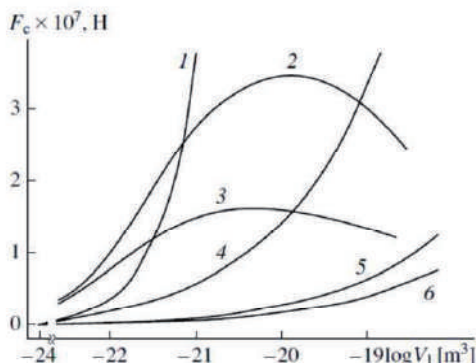


Рисунок 2.12. Зависимость капиллярной силы от объема жидкого «мостика» для различных типов «контакта» частиц:

- 1 – «плоскость-плоскость» ( $d = 0.2$  мкм),
- 2 – «сфера-плоскость» ( $R = 0.5$  мкм),
- 3 – «сфера-сфера» ( $R_1 = R_2 = 0.5$  мкм),
- 4 – «конус-конус» ( $\beta_1 = \beta_2 = 150^\circ$ ),
- 5 – «конус-плоскость» ( $\beta = 90^\circ$ ),
- 6 – «конус-конус» ( $\beta_1 = \beta_2 = 90^\circ$ ).

В качестве капиллярной жидкости рассматривалась вода. Для всех типов «контакта» величина зазора между частицами равнялась  $0,01$  мкм, угол смачивания составлял  $0^\circ$ . Из рисунка 2.12 видно, что тип «контакта» частиц оказывает существенное влияние на величину капиллярной силы. Его влияние возрастает с увеличением объема «мостика».

На основе предложенных моделей были описаны и экспериментально проверены реологические свойства органоминеральных нанодисперсий и возможности получения на их основе токопроводящих полимерных композитов [17,18].

## **2.2. Упаковка волокнистых наночастиц наполнителя**

Неоднородная структура является одним из важнейших факторов, предопределяющих механическое поведение армированных, дисперсно-упрочненных нанокомпозитов при нагружении. В настоящее время существует потребность моделирования пространственных структур нанокомпозитов с целью прогнозирования их эффективных упругих и прочностных характеристик. Исключение возможности получения слабо предсказуемых результатов особенно актуально для задач генерации материалов с высокими объемными долями волокон, достижение которых становится возможным благодаря использованию специально сконструированных итерационных процедур упорядочения армирующих элементов.

Синтез фрагментов случайной структуры волокнистых нанокомпозитов, армирующими элементами для которых являются круглые в поперечном сечении волокна, связан со случайным размещением непересекающихся гладких дисков на плоскости. В работах [19,20] подробно описаны различные способы генерации волокнистых и дисперсно-упрочненных материалов. Для определения закономерностей образования разреженных и плотноупакованных структур армированных нанокомпозитов, и оценки влияния факторов влияющих на их свойства, были реализованы следующие алгоритмы.

Алгоритм 1 (метод статистических испытаний). В исследуемом фрагменте (как правило, единичном квадрате), случайным образом размещается волокно. Если сгенерированное волокно не выходит за границы фрагмента, то координаты его центра фиксируются. При синтезе следующих волокон производится проверка пересечения с ранее размещенными волокнами. В случае одновременного выполнения двух условий: отсутствия пересечений со всеми армирующими элементами и принадлежности исследуемому фрагменту сгенерированное волокно «включается» в структуру композита. При достижении необходимой или максимально возможной объемной доли, а также до выполнения условия превышения числом неудачных попыток размещения армирующих элементов предельного значения.

Алгоритм 2 (дополнительное смещение волокон при «жестких» границах фрагмента). Этот алгоритм является модификацией метода

«радиального гравитационного поля», особенности программной реализации которого, подробно описаны в работе [19]. Синтез случайной структуры осуществляется дополнительным взаимным перемещением вдоль прямой, соединяющей центры поперечных сечений, вновь и ранее сгенерированных волокон на расстояние, гарантирующее отсутствие пересечений со всеми структурными элементами. Полностью исключается выход какой-либо части поперечного сечения армирующего элемента за границы области: если в процессе коррекции размещения какое-либо волокно соприкасается с границей фрагмента, то его перемещение может происходить только вдоль этой границы. Генерация волокон и модификация их расположения производятся до создания случайной структуры с заданным объемным наполнением или достижения числом дополнительно перемещаемых волокон некоторого предельного значения.

Важной характеристикой случайной структуры композитов является объемная доля армирующего наполнителя. Для определения предельной объемной доли волокон необходимо выбрать параметр, в качестве которого для алгоритма 1 может быть использовано общее количество неудачных попыток размещения волокна, а для алгоритма 2 — относительное число дополнительно перемещаемых волокон (нормировка осуществляется к общему количеству волокон) в сгенерированной структуре композита. Выход зависимостей объемной доли от этих параметров (рисунок 2.13) на горизонтальные асимптоты соответствует моменту достижения предельного объемного наполнения при заданной относительной толщине гарантированной прослойки матрицы  $d/R$  ( $R$  — радиус волокна), окружающей каждое волокно.

В таблице 2.2 представлены полученные в результате осреднения по 20 независимым реализациям случайной структуры композитов предельные объемные доли круглых в поперечном сечении волокон одинакового диаметра, окруженных прослойками материала матрицы различной толщины. Размер гарантированной прослойки матрицы является параметром, зависящим от природы компонентов нанокompозита, технологии получения материала, состава и свойств специальных покрытий и адгезионных композиций, наносимых на армирующий наполнитель в процессе изготовления композита, от параметров двойного электрического слоя или характера ван-дер-

ваальсовых сил. Как видим, увеличение толщины гарантированной прослойки до размера, соответствующего радиусу волокна, приводит к снижению более чем в два раза предельной объемной доли.

В реальных композитах объемная доля армирующего наполнителя, как правило, составляет  $0,60 \div 0,70$ , а в высоконаполненных материалах — до  $0,80 \div 0,85$ . Для получения фрагментов случайной структуры с объемным наполнением, превышающим  $v_f = 0,50$ , был использован алгоритм 2, в рамках которого предусмотрена итерационная процедура дополнительного смещения волокон.

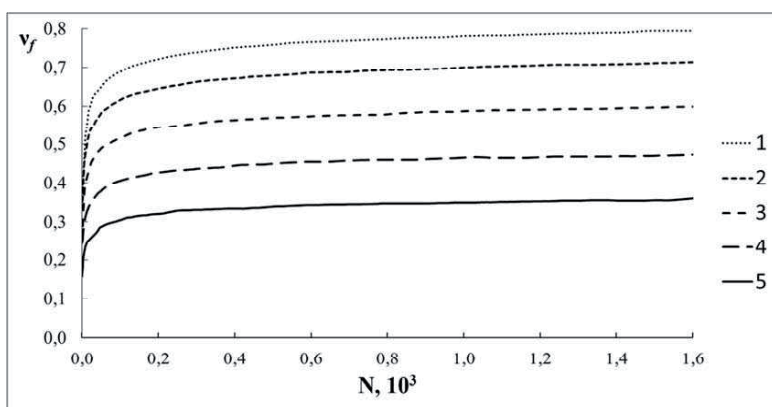


Рисунок 2.13. Зависимость объемного наполнения композита от относительного числа дополнительно перемещаемых волокон. Толщина гарантированной прослойки матрицы  $d/R$  составляет:  
1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,6 и 5 — 1,0 [207].

Таблица 2.2.

Предельные объемные доли  $v_f^{max}$  круглых в поперечном сечении волокон

Гарантированная прослойка матрицы $d/R$	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Алгоритм 1	0.53	0.48	0.44	0.40	0.37	0.34	0.31	0.29	0.27	0.25	0.24
Алгоритм 2	0.80	0.73	0.66	0.61	0.55	0.51	0.48	0.45	0.42	0.40	0.37

Было обнаружено, что значение  $v_f^{max} = 0,80$  (волокна одинакового поперечного сечения без гарантированной прослойки) превосходит максимально возможную степень наполнения композита с периодическим расположением волокон в узлах тетрагональной

сетки ( $v_f^{max} = 0,785$ ), но не достигает предельной объемной доли для материала с периодической гексагональной структурой ( $v_f^{max} = 0,907$ ). Регистрируемая величина  $v_f^{max}$  совпадает со значением предельного наполнения для случайных плотных упаковок из «гладких» непересекающихся дисков одинакового диаметра, полученным авторами [21].

В этих работах были представлены данные, прежде всего для материалов с высоким наполнением, что особенно важно для конструкционных материалов. Однако для нанокомпозитов большое значение имеют также низкие степени наполнения волокнами. Подобный расчет был представлен в работе [22].

Проводя аналогию между упаковкой сфер, описанной в разделе 2.1., и волокон можно представить следующую аналогию между ажурной упаковкой сферических частиц и упаковкой волокон. Если цепочку скрепленных сфер представить в виде описанных вокруг них цилиндров, то можно построить связь между средним координационным числом  $u$  сфер в данной структуре и соотношением диаметра волокна  $d_v$  и среднего расстояния между точками контакта двух соседних однонаправленных волокон, пересекающихся и касающихся третьего волокна  $l_{cp}$ . При  $n=3$ ,  $l_{cp}=2r_s=d_v$  где  $d_v$ —диаметр волокна, а при  $n=2$ ,  $l_{cp}=\infty$

Характер упаковки волокнистых частиц может определяться структурным параметром, имеющим вид:

$$p = \frac{l_{cp}}{d_v} \quad (2.7)$$

Проследивая аналогию упаковки волокнистых и сферических частиц, эффективное координационное число упаковки можно представить в следующем виде:

$$n = c + \frac{1}{p} \quad (2.8)$$

где  $c$  – некоторая постоянная величина.

Из уравнения пористости в разделе 2.1. получим:

$$\alpha = \alpha_{\infty} + B \frac{p}{c \cdot p + 1} \quad (2.9)$$

При  $p \rightarrow \infty$  пористость  $\alpha \rightarrow 100$  %. Отсюда можно оценить величину постоянной  $c$  (при  $\alpha_{\infty}=7,763 \pm 0,016$ ;  $B=221,95 \pm 0,45$ ):

$$c = \frac{B}{100 - \alpha_{\infty}} = 2,406 \pm 0,005 \quad (2.10)$$

Данная геометрия упаковки носит ажурный характер. Графически уравнение такой упаковки волокнистых частиц представлено на рисунок 2.14, кривая 1.

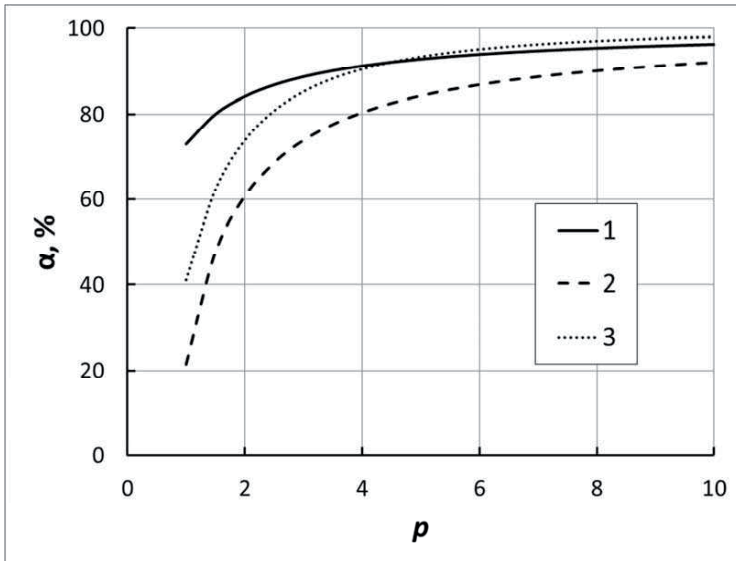


Рисунок 2.14. Зависимость пористости  $\alpha$  от структурного параметра упаковки  $p$  (уравнение 2.7) для волокнистых частиц:

- 1 – ажурная упаковка волокон длиной  $l_{cp}$ ;
- 2 – чередующиеся взаимно перпендикулярные слои бесконечных волокон. Волокна в слое раздвинуты на величину  $l_{cp}$ ;
- 3 – регулярно расположенные в пространстве симплексы из трех взаимно перпендикулярных волокон. Каждый симплекс отодвинут от соседнего симплекса на величину  $l_{cp}$ .

Для проверки данной модели рассмотрим другие геометрические модели упаковки волокнистых частиц. Первая модель может быть представлена в виде чередующихся, взаимно перпендикулярных слоев волокон. Легко видеть, что пористость в этой модели будет иметь вид:

$$\alpha = 100 \left( 1 - \frac{\pi}{4 \cdot p} \right) \quad (2.11)$$

Графически эта зависимость представлена на рисунок 2.14, кривая 2.

Вторая модель – регулярно расположенные в пространстве симплексы из трех взаимно перпендикулярных волокон. Для этой модели легко показать зависимость пористости от структурного параметра:

$$\alpha = 100 \left( 1 - \frac{3 \cdot \pi}{4 \cdot (p + 1)^2} \right) \quad (2.12)$$

Графически эта зависимость представлена на рисунок 2.14, кривая 3. Сравнивая полученные зависимости можно увидеть, что наиболее плотной является упаковка взаимно перпендикулярных слоев волокон. Ажурная упаковка и регулярная упаковка симплексов трёх взаимно перпендикулярных волокон наиболее близки, по формирующейся пористости, между собой. Особенно это заметно при  $p > 4$ . Этот эффект характерен для наиболее разряженной структуры. Различное поведение зависимостей при малых значениях структурного параметра связано с тем, что модель ажурной геометрии предусматривает упаковку дискретных волокон, а другие модели рассматривают упаковку непрерывных волокон. Таким образом, можно считать, что зависимости, полученные в рамках модели ажурной упаковки достаточно близки к реально получаемым упаковкам.



### **2.3. Фрактальная и иерархическая структура пористых композиционных материалов**

Основой строения наноструктурированных силикатных композиционных материалов являются гели. По своему строению кремнегель представляет собой систему связанных между собой твердых частиц, причем объем, занимаемый частицами, составляет малую часть объема геля. Практически весь его объем приходится на пустоты — поры. Характерный размер отдельных частиц, входящих в состав кремнегеля, обычно порядка  $2 \div 200$  нм. Простейшая модель геля, может быть построена из сферических частиц одинакового размера, причем связь между ними осуществляется там, где частицы практически касаются друг друга. Любой кусок геля, включающий в себя большое число отдельных частиц, в рамках рассматриваемой модели, представляет собой фрактальный кластер [23].

Термин «фрактал» введен Бенуа Мандельбротом в 1975 году и получил широкую известность с выходом в 1977 году его книги «Фрактальная геометрия природы» [27]. Слово «фрактал» употребляется не только в качестве математического термина. Фракталом может называться предмет, обладающий, по крайней мере, одним из указанных ниже свойств:

- Обладает нетривиальной структурой на всех масштабах. В этом отличие от регулярных фигур (таких как окружность, эллипс, график гладкой функции): если мы рассмотрим небольшой фрагмент регулярной фигуры в очень крупном масштабе, то он будет похож на фрагмент прямой. Для фрактала увеличение масштаба не ведёт к упрощению структуры, то есть на всех шкалах мы увидим одинаково сложную картину.

- Является самоподобным или приближённо самоподобным.

- Обладает дробной метрической размерностью или метрической размерностью, превосходящей топологическую размерность.

Такая структура определяется механизмом образования геля, рост которого обусловлен слипанием отдельных частиц, движущихся в растворе, с образованием растущих агрегатов. В соответствии с одним из свойств любого фрактального агрегата, средняя массовая плотность вещества в сфере радиуса  $R$  равна:

$$\bar{\rho}(R) = \rho_0 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{3-D_f} \quad (2.13)$$

где:  $\rho_0$  - плотность материала частиц, составляющих агрегат,  $r_0$  - средний радиус частиц, образовавших агрегат,  $D_f$  - фрактальная размерность агрегата. Представленная зависимость означает, что с ростом выделенного объема, в нем будут возникать пустоты все большего размера. Это, в дальнейшем, приводит к уменьшению суммарного относительного объема, занятого веществом.

Ясно, что в реальном образце фрактальность структуры будет проявляться при ограниченных размерах  $r \ll \bar{R}$ . Граничный размер может быть восстановлен из формулы (2.13):

$$\bar{R} \sim r_0 \left( \frac{\rho_0}{\bar{\rho}} \right)^{\frac{1}{(3-D_f)}} \quad (2.14)$$

где  $\bar{\rho}$  - средняя плотность вещества в геле.

Указанная закономерность определяется характером превращения частиц в гель. На первой стадии они образуют небольшие кластеры, которые, объединяясь, растут. Пока агрегаты невелики, их ассоциация определяется характером движения в растворе, и они имеют самую низко размерную фрактальную структуру. Однако когда размеры агрегатов станут близки по размерам к граничному размеру  $\bar{R}$ , они займут все пространство. Последующее объединение агрегатов будет связано с их близостью, а не с характером движения. Поэтому на расстояниях  $r \gg \bar{R}$  фрактальная агрегативная структура пропадает и большой агрегат становится в среднем однородным. Однако масштабная инвариантность все равно остается и, сформировавшийся гель все равно продолжает сохранять свой фрактальный характер.

Рассмотрим в качестве примера чисто геометрическую модель заполнения пространства точками, представленными в виде двух переменных  $x$  и  $y$ . В любой момент времени, мгновенные значения этих переменных определяют точку на плоскости  $XY$ . Появление новых точек с течением времени образует некую структуру. Форма и тип этой структуры будут определяться типом связи между переменными. Например, если переменная  $x$  никак не связана с

переменной  $y$  и временем, то мы не увидим никакой регулярной структуры: при достаточном количестве точек, они равномерно заполнят плоскость  $XY$  (рисунок 2.15).

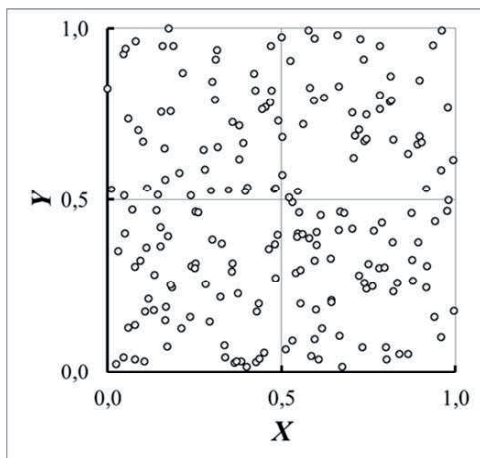


Рисунок 2.15. Отсутствие взаимодействия и корреляции - равномерное заполнение плоскости

Если же зависимость между  $x$ ,  $y$  и временем существует, то будет видна некоторая регулярная структура: в простейшем случае это будет некая кривая или может быть и более сложная структура (Рисунок 2.16). То же самое характерно для трех- и более - мерного пространства. Если между всеми переменными есть связь или зависимость, то точки будут образовывать кривую, если в наборе присутствуют две независимые переменные, то точки образуют поверхность, если три — то точки заполнят трехмерное пространство и т.д. Если связи между переменными нет, то точки равномерно распределяются по всем доступным измерениям. Отсюда следует, что определяя, каким образом точки заполняют пространство, мы можем судить о характере связи между переменными.

Причем форма получившейся структуры (линии, поверхности, объемной фигуры и т.д.), в данном случае, не имеет значения. Важна фрактальная размерность этой структуры: линия имеет размерность равную 1, поверхность — 2, объемная структура — 3 и т.д. Обычно можно считать, что значение фрактальной размерности соответствует количеству независимых переменных в наборе данных. Размерность может быть дробной величиной. Такое может произойти, если

получившаяся структура окажется фракталом — самоподобным множеством с нецелой размерностью.

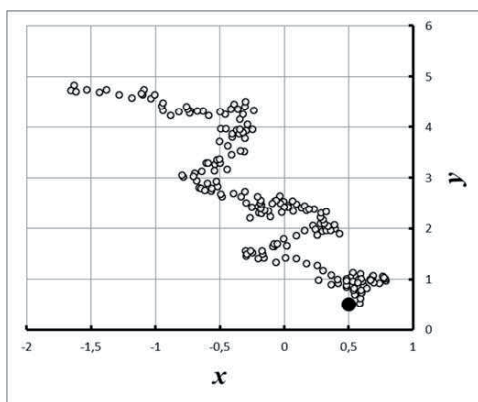


Рисунок 2.16. Существует некоторая корреляция между  $x$  и  $y$ .

Отсюда, для случая образования геля, можно сделать вывод о том, что величина фрактальной размерности, позволяет определить, как была организована структура геля. Если, для трехмерного пространства, определяемая экспериментально фрактальная размерность находится в пределах  $1 < D_f < 2$ , то формируется цепочечная разветвленная структура. Если ее значение попадает в диапазон  $2 < D_f < 3$ , то образуется пористый ажурный каркас. Величина фрактальной размерности  $D_f \cong 2$ , указывает на образование слоистых структур.

Определим возможные величины для фрактальной размерности при образовании гелей из золь-оксидов кремния — кремнезоль. Приведенные выше уравнения (2.13) и (2.14), фактически сводятся к соотношению (10.150), представленному в главе 10. Для расчетов удобнее использовать уравнение (10.150), которое связывает свойства золь с фрактальной размерностью гелей, формирующихся при синтезе. Представим это уравнение в следующем виде:

$$n = \left( \frac{D_{agr}}{d_p} \right)^{D_f} \quad (2.15)$$

здесь  $n$  — количество монодисперсных частиц, в сфере диаметром  $D_{agr}$ , то есть внутри сферы, описанной вокруг одного из

формирующихся агрегатов. В случае формирования бесконечного агрегата, диаметр агрегата  $D_{agr}$  соответствует размеру всей системы. Величины:  $d_p$  – диаметр частиц золя;  $D_f$  – фрактальная размерность.

Для того чтобы оценить, какая максимальная фрактальная размерность может сформироваться в золе заданной массовой частиц ( $M$ ) в объеме диаметром  $D_{agr}$  и заданной массой частицы золя  $m_p$ , запишем выражение для расчета числа частиц в единице объема золя. После подстановки значений соответствующих величин получим:

$$n = \frac{M}{m_p} = \frac{m}{\rho} \left( \frac{D_{agr}}{d_p} \right)^3 \quad (2.16)$$

где:  $m$  – массовая концентрация золя;  $\rho$  – плотность частиц вещества золя.

Объединив уравнения (2.15) и (2.16) получим:

$$\frac{m}{\rho} = \left( \frac{D_{agr}}{d_p} \right)^{D_f - 3} \quad (2.17)$$

Это уравнение очень похоже на уравнение (2.13). Однако уравнение (2.17), в отличие от уравнения (2.13) описывает не структуру сформировавшегося геля. Оно описывает ту асимптотическую структуру, которая может сформироваться из данного золя, в процессе его гелирования. Таким образом, она описывает ту асимптотическую структуру с фрактальной размерностью, выше которой никакая другая структура не может сформироваться из золя с заданными свойствами. То есть это та фрактальная размерность, являясь функцией времени  $t$ , представляет собой величину, к которой она стремится при формировании структуры геля, в процессе агрегации золя, и при формировании структуры геля, после прохождения точки золь-гель перехода:

$$D_f(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} D_f(t) \quad (2.18)$$

Таким образом, фрактальная размерность может быть разной для одной и той же системы на разных масштабах и в разные моменты времени. Это также хорошо видно из уравнения (10.163) и кривой 2 на рисунке 10.15. Из этих данных видно, что к моменту гелеобразования,

только примерно половина частиц золя, вошла в структуру бесконечного агрегата, образовавшегося в результате этого процесса. То есть фрактальная размерность геля в момент гелеобразования, еще не достигла той критической величины, которая будет у сформировавшегося геля – уравнение (2.18).

Таким образом, из уравнения (2.17), можно получить уравнение описывающее зависимость предельной величины фрактальной размерности структуры геля, которая может сформироваться из данного золя:

$$D_f = 3 + \frac{\lg m - \lg \rho}{\lg D_{agr} - \lg d_p} \quad (2.19)$$

Результаты расчетов, проведенные по уравнению (2.17), для золь различных размеров частиц и с различной массовой концентрацией, представлены на рисунках 2.17 и 2.18.

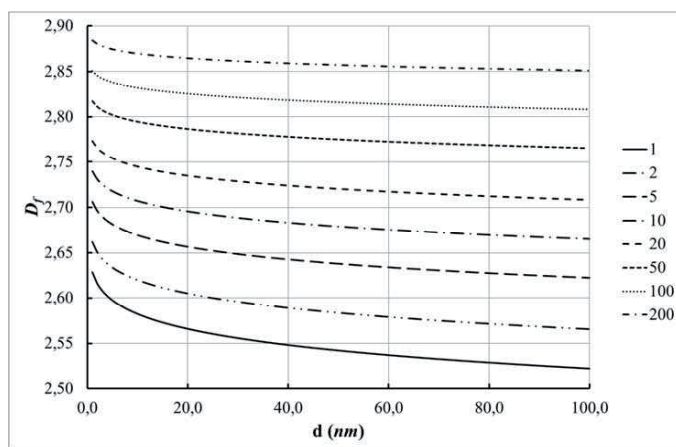


Рисунок 2.17. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от диаметра частиц золя, при различной массовой концентрации золя (Указана в единицах  $[g/l]$ ).

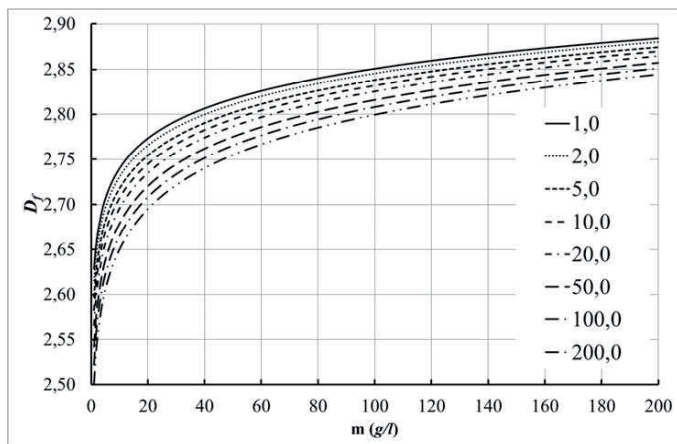


Рисунок 2.18. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от массовой концентрации золя, для частиц золя различного диаметра (нм).

Ранее, в разделе 2.1. была продемонстрирована связь пористости упаковки сферических частиц в глобулярной структуре, в зависимости от координационного числа у этих частиц. Поэтому, используя уравнения, приведенные в разделе 2.1., в частности уравнение (2.2) и уравнение (2.4), можем рассчитать зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от координационного числа частиц в глобулярной упаковке. Результаты таких расчетов, для частиц различного диаметра, представлены на рисунках 2.19 и 2.20.

Полученные результаты о взаимосвязи структурных параметров гелей, распространяются не только на влажные свежеполученные гели, но и на материалы, прошедшие синерезис и сушку. Из Рисунка 2.19 видно, что для координационных чисел от 3 до 12 существует практически прямая зависимость между координационным числом частиц в структуре и ее фрактальной размерностью. При координационном числе меньше 2.6, величина координационного числа практически не оказывает влияния на фрактальную размерность формирующейся структуры.

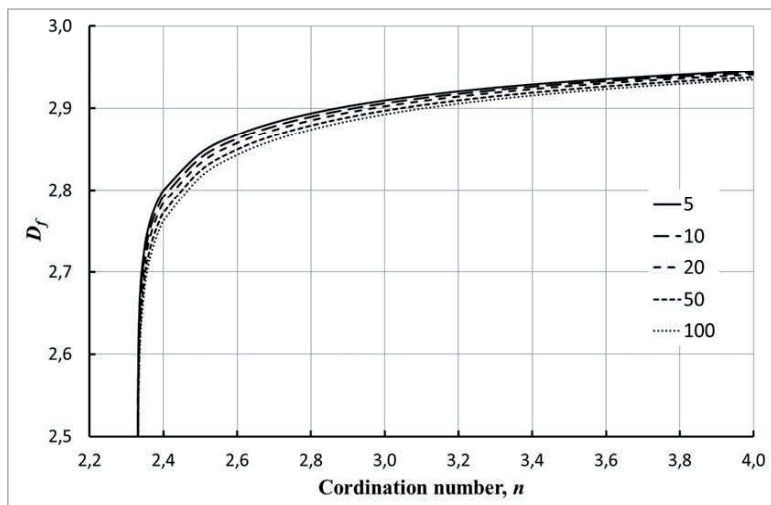


Рисунок 2.19. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$ , от координационного числа частиц, в глобулярной упаковке, для частиц золя различного диаметра (нм).

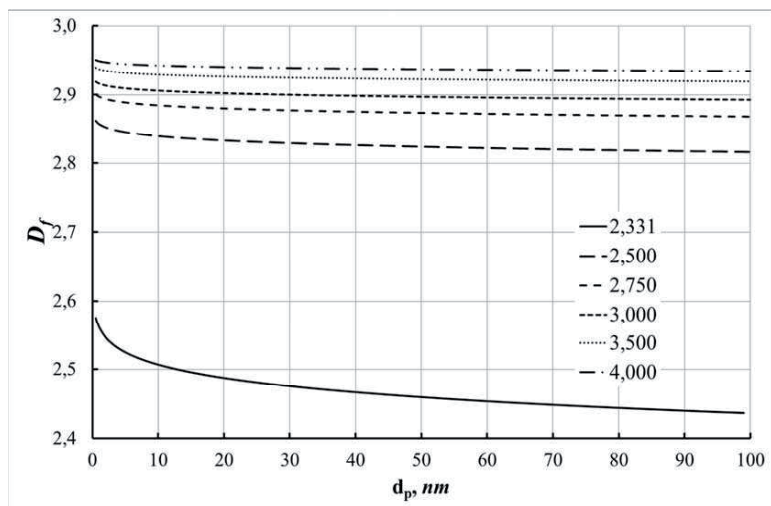


Рисунок 2.20. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от диаметра частиц золя, для упаковок глобул различными координационными числами.

С этих позиций можно проанализировать результаты, представленные в разделе 10.10 и на рисунке 10.13. Значения



фрактальных размерностей гелей, полученные из измерения времени гелирования зольей, показывают, что при гелировании формируются, прежде всего, цепочечные структуры, которые и формируют остов бесконечного агрегата, образовавшийся в точке золь-гель перехода. При этом большая часть частиц золя еще не входит в структуру геля и остается в жидкой фазе золя. Поэтому, полученные таким образом значения фрактальной размерности геля, значительно ниже предельной величины фрактальной размерности для окончательно сформированного геля.

Полученные таким образом данные могут быть в дальнейшем применены к анализу структурных особенностей различных наноконпозиционных материалов, имеющих глобулярную структуру.

## **2.4. Характер структуры пеноподобных регулярных пористых материалов**

В разделе 1.5. мы рассматривали типы материалов с регулярной или квазирегулярной проволочной структурой, к которым относятся так называемые ячеистые, клеточные или «решеточные» материалы. Эти материалы можно рассматривать как пеноподобные материалы.

Примерами подобных материалов являются пенопласты и ячеистый бетон, представляющий собой материал с равномерно распределенными в пластичной массе замкнутыми ячейками, заполненными газом. В зависимости от способа образования ячеек, различают пенобетон (газовая фаза — воздух) и газобетон (газовой фазой является какой-либо газ, например, водород).

Наряду с пенопластами и пенобетоном в строительстве используют также другой газонаполненный материал — пеностекло. Его получают при нагревании тонко измельченной смеси обычного стекла и пенообразователя, весовое соотношение между которыми составляет от 50:1 до 1000:1. Обычно образование газовых пузырьков происходит в результате окислительно-восстановительных реакций.

Свойства пенопластов, пенокерамики, пенобетона, пеностекла зависят от состава и свойств исходных материалов и пенообразующей смеси, природы и количества выделяемого или вводимого газа, режимов вспенивания и отжига и ряда других факторов. Важным фактором является строение получаемых пен.

Твердые пеноподобные материалы представляют собой дисперсную систему, состоящую из ячеек — пузырьков газовой фазы, разделенных стенками или перемычками из твердого вещества. Обычно газовая фаза рассматривается как дисперсная фаза, а твердое вещество — как непрерывная дисперсионная среда. Пены, в которых дисперсионной средой является твердое вещество, образуются при отверждении растворов или расплавов, насыщенных каким-либо газом. Разделяющие пузырьки газа жидкие или твердые пленки образуют в совокупности пленочный каркас, являющийся основой пены. При этом при получении некоторых материалов перегородки и пленки после отверждения могут искусственно удаляться для создания системы открытых пор.

Далее будем рассматривать в основном пены с твердой дисперсионной средой, поскольку они представляют наибольший интерес для описания твердых пористых материалов с регулярной и квазирегулярной пористой структурой. Исследование таких пен началось лишь относительно недавно в связи с развитием химии и технологии пластических масс и керамических материалов.

Для рассмотрения твердых пен применим подходы, которые ранее были реализованы для жидких пен. Структура пен определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную (полиэдрическую) форму [24]. Ячейки пены принимают сферическую форму в том случае, если объем газовой фазы превышает объем жидкости не более чем в 10—20 раз. В таких пенах пленки пузырьков имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение объемов газовой и жидкой фаз, тем толщина пленки больше. Это явление чаще всего и наблюдается при получении твердых пенообразных материалов. Ячейки пен, у которых это отношение составляет  $>100$ , разделены очень тонкими жидкими пленками; их ячейки представляют собой многогранники. В процессе старения шарообразная форма пузырьков пены изменяется и приобретает форму многогранника, вследствие уменьшения толщины пленок.

Состояние пены с многогранными ячейками близко к равновесному состоянию, поэтому такие пены обладают большей устойчивостью, чем пены с шарообразными ячейками. Поэтому для удобства описания примени к данным материалам ячеистую модель.

Для этого рассмотрим существующие правильные многогранники. Правильный многогранник или платоново тело — это выпуклый многогранник, состоящий из одинаковых правильных многоугольников и обладающий пространственной симметрией. В трёхмерном евклидовом пространстве существует всего пять правильных многогранников[25], которые представлены в таблице 2.3.

Эйлером была выведена формула, связывающая число вершин ( $T$ ), граней ( $f$ ) и рёбер ( $p$ ) любого выпуклого многогранника простым соотношением:

$$T + f = p + 2 \quad (2.20)$$

Для системы из  $n$  таких фигур получим:

$$4T + 3f = 3p + 2n \quad (2.21)$$

Поскольку каждый элемент многогранника принадлежит нескольким многогранным ячейкам (каждая вершина — четырём, грань — двум, а ребро — трём ячейкам).

Учитывая, что для системы многогранников число рёбер соответствует удвоенному числу вершин ( $p = 2T$ ) и в каждой вершине сходятся шесть граней (перегородок или окон)  $p/T = 6/N$  ( $N$  — среднее число вершин многоугольника), после подстановки в (2.21) получим:

$$\frac{t}{n} = \frac{N}{6 - N} \quad (2.22)$$

Анализ уравнения (2.22) показывает, что при  $N = 6$  число вершин многогранника  $T$  стремится к бесконечности. Отсюда видно, что соотношение (2.21) невозможно применить для расчета многогранника, основой гранью которого является правильный гексагон (шестиугольник). Принимая во внимание правила Плато, находим значение  $N < 5,14$  [26].

Таблица 2.3.

Свойства и характеристики пять правильных многогранников [25] -  
платоновых тел.

Внешний вид	Правильный многогранник	Число вершин, $T$	Число сторон у грани	Число рёбер, примыкающих к вершине	Число рёбер, $p$	Число граней, $f$	$h$	Тип пространственной симметрии
	Тетраэдр	4	3	3	6	4	4	$T_h$
	Октаэдр	6	3	4	12	8	6	$O_h$
	Гексаэдр или куб	8	4	3	12	6	6	$O_h$
	Икосаэдр	12	3	5	30	20	10	$I_h$
	Додекаэдр	20	5	3	30	12	10	$I_h$

Отношение количества вершин правильного многогранника к количеству рёбер одной его грани равно отношению количества граней этого же многогранника к количеству рёбер, выходящих из одной его вершины. У тетраэдра это отношение равно 4:3, у гексаэдра и октаэдра — 2:1, а у додекаэдра и икосаэдра — 4:1.

С каждым правильным многогранником связаны три концентрические сферы: Описанная сфера, проходящая через вершины многогранника; Срединная сфера, касающаяся каждого его ребра в середине; Вписанная сфера, касающаяся каждой его грани в её центре.

Радиусы описанной ( $R$ ) и вписанной ( $r$ ) сфер задаются формулами:

$$R = \frac{a}{2} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{q} \cdot \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \quad (2.23)$$

$$r = \frac{a}{2} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\pi}{p} \cdot \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \quad (2.24)$$

где:  $\theta$  — двугранный угол между смежными гранями многогранника.

Радиус срединной сферы задаётся формулой:

$$\rho = \frac{a \cos\left(\frac{\pi}{p}\right)}{2 \sin\left(\frac{\pi}{h}\right)} \quad (2.25)$$

где:  $h$  — принимает значения 4, 6, 6, 10 и 10 для тетраэдра, куба, октаэдра, додекаэдра и икосаэдра соответственно (Таблица 2.3). Отношения описанных радиусов к вписанным радиусам симметрично относительно  $p$  и  $q$ :

$$\frac{R}{r} = \operatorname{tg} \frac{\pi}{p} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{q} \quad (2.26)$$

Площадь поверхности  $S$  правильного многогранника  $\{p, q\}$  вычисляется, как площадь правильного  $p$ -угольника, умноженная на число граней  $f$ :

$$S = \left(\frac{a}{2}\right)^2 f p \operatorname{ctg} \frac{\pi}{p} \quad (2.27)$$

Объем правильного многогранника вычисляется, как умноженный на число граней объем правильной пирамиды, основанием которой служит правильный  $p$ -угольник, а высотой — радиус вписанной сферы  $r$ :

$$V = \frac{rS}{3} \quad (2.28)$$

Исходя из этих данных, мы можем рассчитать примерные параметры твердых пористых структур, построенных из различных правильных многогранников. Если принять за длину ребра многогранника величину  $a$ , а за величину  $t$  — толщину перемычки, соединяющей вершины многогранника, то можно рассчитать зависимость плотности регулярной структуры, построенной из таких многогранников. Для удобства представления результатов расчетов, представим их в виде следующих параметров: доля твердой фазы в получающейся структуре  $\beta = \frac{V_s}{V_0}$ , где  $V_s$  — объем твердой фазы,  $V_0$  — общий объем тела, изготовленного из данного материала. В расчетах, за общий объем, принимался объем элементарной ячейки материала,

построенной из соответствующих правильных многогранников, а сам материал рассматривался как структура, полученная путем трансляционного симметричного переноса элементарной ячейки.

Введем параметр  $\alpha = \frac{t}{a}$ , представляющий собой отношение толщины перемычки ( $t$ ) к ее длине ( $a$ ). Объем твердой фазы в элементарной ячейке рассчитывался следующим образом:

$$V_s = V_0 - V_{IC} - V_W - V_C \quad (2.29)$$

где:  $V_{IC}$  – объем внутренней полости в правильном многограннике, образованной подобным многогранником, таким образом, чтобы толщина стенки равнялась величине  $t$ ;  $V_W$  – объем окон в гранях полого многогранника, сформированные таким образом, чтобы толщина перемычек также составляла величину  $t$ ;  $V_C$  – объем контактных зон сформированных полых многогранников. Результаты соответствующих расчетов представлены на рисунке 2.21.

Из представленных данных видно, что наиболее плотные структуры формируются в случае использования тетраэдрических и октаэдрических ячеек. Промежуточное положение занимают кубические ячейки, представляющие регулярную трехмерную сеть правильных взаимно перпендикулярных столбиков и перемычек. Формирование сети из ячеек, имеющих форму икосаэдров и додекаэдров, не позволяет создать в виде асимптотики плотную непористую структуру, при приближении толщины перемычки к ее длине.

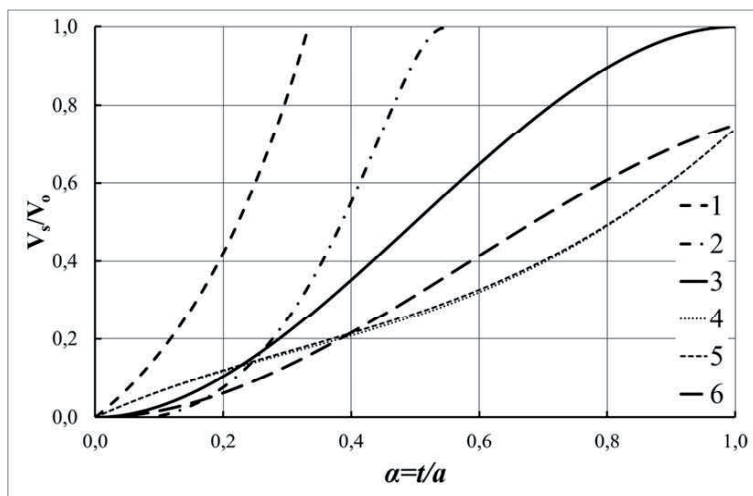


Рисунок 2.21. Зависимость доли твердой фазы в пористом пенообразном твердом материале, построенном на основе ячеек, имеющих форму правильных многогранников.

1 – тетраэдр; 2 – октаэдр; 3 – куб; 4 – икосаэдр; 5- додекаэдр; 6 – сеть из ячеек, представленных на рисунке 1.17.

Это явление связано с тем что в определенный момент толщина перемычки достигает такого размера, при котором закрываются все окна ячейки, но остаются закрытые внутренние полости. Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании в качестве модели структуры представленной на рисунке 1.17. По всей видимости, эти модели достаточно хорошо описывают структуры материалов, где  $t \ll a$ , то есть когда  $\frac{t}{a} < 0.2$ . Для случаев плотных материалов необходимо примерять модели отдельных пор в их структуре.

## Литература

1. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск, Наука и техника, (1977), 248 с.
2. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия, изд-во АН Венгрии, Будапешт, 1969, 504 с.
3. Шабанов В.Ф., Зырянов В.Я. Фотонные кристаллы и нанокompозиты, Новосибирск, СО РАН, 2009
4. Плеханов А.И., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В. Нано кристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур, Российские нанотехнологии, 2006, N1-2.
5. Mayoral R., Requena J., Lypez C., Moya S.J., Mhiguez H., Vozquez L., Meseguer F., Holgado M., Cintas A., Blanco A. 3D long range ordering of submicrometric SiO<sub>2</sub> sintered superstructures, Adv. Mater. 1997, V.9. p.257-260.
6. Синицкий А.С. Синтез и оптические свойства фотонных кристаллов на основе диоксида кремния – Москва, 2003.
7. Киселев А.В. О структуре некоторых ксерогелей, пор и частиц, Докл. АН СССР. 1953, т. 98, № 3, с. 431-434.
8. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук, думка. 1973, 200 с.
9. Kistler S.S. Coherent Expanded-Aerogels. The Journal of Physical Chemistry. 1931, Vol. 36, 1, p. 52-64.
10. Бербис Н.К., Киселев А.В., Никитин Ю.С. Коллоидный журнал, 1967, т. 29, с. 326,
11. Zettemover A.C., Young G.J., Chessick J.J., Healy F.H. A Thermistor Calorimeter for Heats of Wetting. Entropies from Heats of Wetting and Adsorption Data. The Journal of Physical Chemistry, 1953, Vol. 57, 7, p. 649-652.
12. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокompозиционных материалов, «Инженерный вестник Дона», №2, (2014).
13. Zvereva N.A., Val'tsifer V.A. Computer simulation of the structure of disperse systems by the particle method. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2002, Vol. 75, No. 2.



14. Вальцифер В.А., Зверева Н.А.. Компьютерное моделирование реологического поведения суспензии. Мат. моделирование. 2004, т. 16, №3, с. 57-62
15. Val'tsifer V.A., Zvereva N.A. Statistical packing of equal spheres. Advanced Powder Technology, 1999, Vol. 10, 4, p. 399-403
16. Tselishchev Yu.G, Val'tsifer V.A. Influence of the Type of Contact between Particles Joined by a Liquid Bridge on the Capillary Cohesive Forces. Colloid Journal, 2003, Vol. 65, 3, p. 385–389.
17. Целищев Ю.Г, Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Исследование структурообразования микро дисперсного наполнителя в олигомерных композициях при течении. Журнал прикладной химии. 2010, т. 83, 8, с. 1288
18. Val'tsifer V.A, Gubina N.A. Rheological and Electrical Properties of an Oligomeric Formulation as Influenced by Fractional Composition of Conducting Filler. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, Vol. 76, No. 10, p. 1659-1661.
19. Гаришин О.К. Геометрический синтез и исследование случайных структур, Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. - Екатеринбург: УрО РАН, 1997, с. 48-81.
20. Зайцев А.В., Лукин А.В., Трефилов Н.В.. Статистическое описание структуры двухфазных волокнистых композитов. Математическое моделирование систем и процессов. 2002, №10, с. 52-62.
21. Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р. Особенности деформации неупорядоченных полимерных и неполимерных тел, Высокомолек. соединения. Сер. А. 1992, т. 34, № 7. с. 6-32.
22. Figovsky O., Kudryavtsev P. Advanced nanomaterials based on soluble silicates, Journal "Scientific Israel - Technological Advantages", 2015, Vol. 16, 3, p. 36-76.
23. Смирнов Б.М. Аэрогели, Успехи физических наук, 1987, т. 152, № 1, с. 133-157.
24. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки, М., Химия, 1990, 432 с.
25. Смирнов Е. Ю. Группы Кокстера и правильные многогранники, Летняя школа «Современная математика». Дубна, 2008.
26. Schwarz H. Rec. trav. Chim. 1965, v. 84, 5, p. 771-781
27. Мандельброт Б. - Фрактальная геометрия природы - М., ИКИ, 2002, 656 с.

28. Айлер Р. Химия кремнезема, т. 1-2, М.: Мир, (1982), 416 с.

### **3. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

#### **3.1. Основные пути создания неорганических пористых композиционных материалов**

Осаждение. Этот метод — один из самых наиболее распространенных методов получения пористых материалов, сопровождающийся, как правило, переходами: золь-гель-ксерогель. Каждый из этих переходов, будь то золь-гель, гель - ксерогель, независимо от механизма его действия, вносит определенный вклад в общий процесс порообразования. Эти переходы, как показана в работах [1], очень чувствительны к внешним воздействиям: pH среды, природа интермицеллярной жидкости, присутствие поверхностно—активных веществ, что резко сказывается на агрегации частиц с образованием рыхлых ажурных пространственных структур или плотных образований. Поэтому разумно действуя на протекание указанных процессов, регулируя их глубину и направление, можно управлять структурообразованием, получая материалы с заранее заданной пористостью и механической стойкостью.

Подробно изучено получение методом осаждения адсорбентов, катализаторов, неорганических ионитов. Для их получения чаще всего используются растворы солей минеральных и карбоновых кислот. Осаждение можно проводить водными растворами аммиака, щелочей или растворимых карбонатов. Его можно проводить как при комнатной температуре, так и при нагревании, как из концентрированных, так и из разбавленных растворов. Концентрацию, температуру и скорость осаждения можно менять в самых широких пределах, устанавливаемых эмпирически. Свежеосажденные гидроокиси, как правило, аморфны (гели  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) и лишь некоторые из них (гели  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) со временем кристаллизуются, превращаясь в ограниченные частицы [2].

Старение геля приводит к перераспределению вещества, в результате чего частицы сближаются и в ряде случаев укрупняются, а их контакты срастаются. Это приводит к упрочнению скелета геля, уменьшению его дисперсности и соответственно к уменьшению усадки во время сушки. По типу и форме частиц, составляющим гель и ксерогель, их структуры можно подразделить на глобулярные (силикагель и алюмогель), стержнеобразные (гель оксида вольфрама), веретенообразные (сульфат бария), палочкообразные и нитевидные (пентоксид ванадия) и др.

Часто используются смешанные материалы, которые в большинстве случаев обладают синергетическим эффектом [24].

Термическое разложение. Данный метод применяется для получения оксидных пористых материалов путем термического разложения различных соединений: гидроксидов, карбонатов, оксалатов, гидридов и т.д.

Получающиеся продукты — высокодисперсные вещества с широко развитой системой капилляров, иногда вполне определенных по размеру и форме. Нередки случаи топотаксического механизма протекания процессов разложения, когда получаемые структуры сохраняют внешние размеры и форму исходных кристаллов со строго определенным набором пор [3]. Характер структуры таких материалов зависит от природы исходных продуктов и температуры реакции. Кроме того, настоящий метод широко используется для получения активных углей. Разветвленная сеть пор сильно зависит от степени обгара и с её возрастанием, возрастает объем крупных пор [4].

Например, тонкопористые угли могут быть получены термическим разложением некоторых полимеров, например: полифуриловой, формальдегидной и фенолформальдегидной смол, поливинилиденхлорида и т. д. [24].

Гидротермальный синтез. Настоящий метод синтеза широко используется для получения цеолитов. Для этого смесь алюминия и силиката натрия нагревают в автоклаве при определенной температуре. Пористость получаемых материалов целиком зависит от температуры и состава растворов.

Этот метод широко используется для модифицирования пористой структуры гелей, ксерогелей и некоторых природных алюмосиликатов в направлении формирования крупной пористости [5].

Метод избирательного растворения веществ. Селективное

растворение отдельных компонентов вещества с помощью химических реакций — один из эффективных методов создания пористости или ее увеличения. Данный метод используется для получения пористого никелевого катализатора (никель Ренея) [6], для чего сплав никеля с алюминием, содержащего приблизительно 50% каждого компонента, обрабатывают при комнатной температуре концентрированным раствором едкого натра, который растворяет алюминий.

Таким же способом можно получить кобальт Ренея, железо Ренея и т.д., а так же пористые стекла при обработке двухкомпонентных щелочно-силикатных или щелочно-боратных стекол [10-12]. Размеры пор таких материалов, функция состава, их пористая структура представлена бутылкообразными порами с широкими полостями и узкими горлами [7].

Метод выжигания одного из компонентов. Выжигание горючей составляющей гидрогелей различных гидроксидов используется для формирования пористости некоторых сорбционных материалов. При этом создается возможность создания пористой структуры строго определенного размера. Таким образом, были получены пористые силикагели с унимодальным распределением микропор по размерам. Пористая структура данного материала - силикагеля АСКМ сформована на стадии выжигания сажи из гидрогеля силиката натрия при повышенной температуре [8].

Известны случаи применения неравновесной плазмы для создания пористых материалов путем выжигания органической матрицы из исходной смеси. Подобная технология применяется для подготовки к анализу биологических образцов, когда необходимо удалить органические вещества, не изменяя структуру неорганических составляющих. Возможность удаления углерода из анализируемого материала без изменения остальных его компонентов (неорганических соединений) используется при химических и кристаллографических исследованиях минеральных компонентов углей.

Весьма интересным является возможность сохранения структуры (скелета) на макро и микроуровне из неорганического материала. Достаточно 10-20% минеральных веществ в исследуемом материале для того, чтобы в результате его окисления в неравновесной плазме получить трехмерный скелет [9].

### **3.2. Получение пористых материалов методом сверхглубокого проникновения**

Необходимым условием получения лучших свойств композиционных наноматериалов является достижение максимальной степени диспергирования наполнителя и его оптимальная ориентация в матрице композита. При получении пористых материалов еще большое значение имеет форма и ориентация пор.

В этом аспекте особый интерес представляет, экспериментально открытый в 1974 году, эффект сверхглубокого проникновения (СГП) тонкодисперсных твердых микрочастиц диаметром 1 – 1000 *мкм* в твердые металлические преграды (мишени). Авторы обнаружили аномальное выделение энергии, примерно в 100 раз превосходящей кинетическую энергии частиц в момент ее удара о преграду со скоростью порядка 1 *км/с* [15]. Таким образом, явление СГП может являться эффективным физическим инструментом для получения полимерных нанокомпозитов с новыми улучшенными свойствами.

Ранее этот метод успешно использовался [16] для получения нанокомпозитов на основе, в основном, металлической матрицы. С помощью импульсных ускорителей получали [17] потоки пылевых частиц со скоростью 1000 *м/с*. Использование режимов СГП позволяет в течение  $10^{-3} \div 10^{-7}$  *сек* вводить в объем твердого тела легирующие добавки на глубину в десятки и сотни миллиметров [15]. В результате этого в объеме металла создаются волокнистые элементы, имеющие наноструктуру. Возникает анизотропия физических и химических свойств композиционного материала за счет создания динамически устойчивых локальных зон высокого давления, уровень которого достаточен для реализации динамического физического перехода [16,26].

При использовании метода СГП, концентрация вводимых наноразмерных добавок не превышает, как правило, 0,01÷0,1 *масс. %*. При этом достигается повышение механических свойств инструментальной стали на десятки и сотни процентов в результате специфической перестройки структуры материала [18,19]. Новые структурные элементы, возникающие в результате СГП, являются устойчивыми при термическом воздействии. Таким образом, в режиме СГП в твердой металлической матрице обеспечивается эффективная модификация материала наноэлементами, устойчивая при

последующих обработках [25].

Первым экспериментальным условием воспроизведения процесса СГП является оптимальное соотношение между глубиной кратера и размером ударника, которое составляет порядка  $6 \div 10$  и реализуется при бомбардировке преграды потоком ударных частиц, имеющих размеры менее 500 микрон [16].

Вторым экспериментальным условием СГП является наличие диапазона скоростей удара. Скорости удара не могут быть ниже скорости поверхностных возмущений на поверхности преграды. При скоростях удара выше, чем скорость удара волны, проходящей через барьерный материал, ударники, вначале, тормозятся по известному механизму и только затем они переходят в режим СГП.

Третьим экспериментальным условием СГП является стадия предварительного создания сжимающего давления в барьерном материале.

Рисунок 3.1 иллюстрирует сравнение характеристических особенностей различных соударений с преградой: 1 – обычные, 2 – аномальные, 3 – СГП.

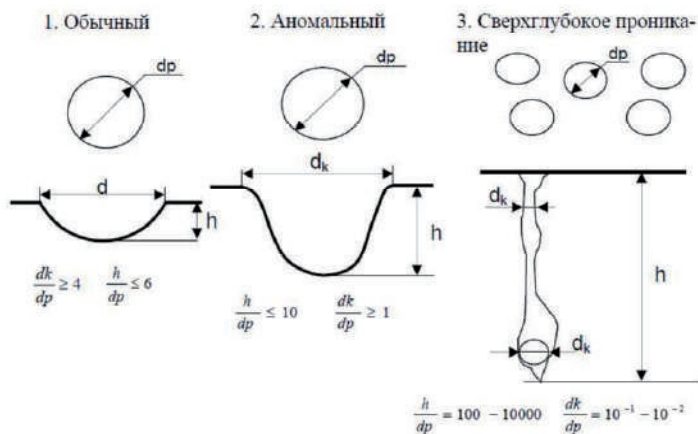


Рисунок 3.1 - Сравнение особенностей при различных видах удара о преграду:

$d_p$  – диаметр ударника,  
 $d_k$  – диаметр кратера,  
 $h$  – глубина кратера

При соударении потока ударных частиц с барьером, за счет их взаимодействия в материале барьера генерируется переменное давление. В этот период проникновение отдельных ударных частиц в среду стимулируется ударом других частиц, которые не проникают в преграду, но передают ей свою энергию. Таким образом, когда глубина проникновения «ударника» больше, чем его размер, разрушение поверхности воронки кратера сзади ударной частицы будет происходить за счет генерируемого поля давления. Система взаимодействия ударник-барьер должна быть закрыта. В течение реального периода взаимодействия ( $10^{-8}$ - $10^{-5}$  сек) потребление мощности в закрытой системе резко возрастает, в результате чего возникают необычные эффекты, характеризующие СГП. Один из них – это закрытие кратера (полости канала) на всем участке движения ударных частиц к преграде, вследствие наличия фонового давления. В результате создание сверхглубокого канала не вызывает потери герметичности материала барьера.

Второй эффект заключается в отсутствии прямой зависимости глубины проникновения от исходной твердости и прочности материалов преграды и ударника. Этот экспериментальный результат означает, что прочность материала преграды в зоне реализации СГП всегда меньше, чем у материала ударника, изготовленного из любого известного материала. Такой эффект доказывает, что СГП переводит материал преграды в локальной зоне в состояние плотной плазмы.

Третьим эффектом является неравномерное распределение полей давлений по материалу преграды. Проникновение ударников происходит в зонах материала с уровнем давления как минимум на порядок более высоким, чем фоновое давление в преграде. Поля давлений концентрируются в длинных и узких зонах по всей глубине преграды. Этот эффект был доказан экспериментально [17].

Четвертым эффектом, который напрямую следует из третьего эффекта, является интенсивная локальная деформация в зонах материала преграды. Степень деформации материала в этих зонах превышает 1000% [18].

В результате появляется пятый эффект потери массы ударником при увеличении глубины проникновения его в преграду. При прохождении ударника через преграду его исходный размер уменьшается в сотни раз. Потеря размера и массы ударником происходит неравномерно по глубине, что доказывает наличие



изменений условий СГП в преграде [19].

Дополнительными эффектами, возникающими при СГП в результате совокупного воздействия выше описанных эффектов, являются появление электрических зарядов при взаимодействии материалов ударника и преграды и возникновение широкого спектра электромагнитных полей при движении сгустка ударников в преграде [20].

Одновременно, в объеме материала преграды в точечных источниках возникают потоки массивных заряженных частиц, по-видимому, ионов. Энергия таких частиц достаточна, чтобы пройти из «горячей точки» сквозь материал преграды. Эксперименты с использованием дополнительных защитных экранов показали, что энергия такой частицы на поверхности преграды (после прохождения ее материала) порядка 100 МэВ [21].

Описываемый метод создания нанокompозитов, по нашему мнению, представляет интерес для полимерных материалов. Он должен оказаться более эффективным по сравнению со смешением в расплаве слоистых силикатов с полиолефинами и каучуками, поскольку способен обеспечить большую степень диспергирования наноразмерного наполнителя в полимерной матрице. Это, естественно, должно увеличить межфазовую границу и эффективность межфазного взаимодействия полимера и слоистого силиката или другого наноразмерного наполнителя.

Перспективность описанного метода связана с тем, что в процессе СГП реализуется комплекс физических эффектов: обеспечивается высокое давление, интенсивную деформацию, воздействие электромагнитных полей, потоков ионов и пр. При этом взаимодействие ударника и образца реализуется в закрытой системе, что ограничивает потери энергии при введении нанонаполнителя в структуру материала на глубину десятка и сотен миллиметров. Направленные изменения структуры и свойств материалов при СГП создают туннельные (канальные) элементы, со свойствами, существенно отличающимися от матричного материала. Этот эффект усиливает его. Эти «наполненные» зоны создают зоны «влияния» в матрице, которые и обеспечивают улучшение эксплуатационных показателей нанокompозиционного материала, полученного методом СГП [26].

При СГП материал канальных зон легируется вводимым

веществом, т.е. в объеме матричного материала создаются элементы, имеющие наноструктуру. В результате возникает анизотропия физических и химических характеристик композиционного материала.

Когда от композиционного материала требуется комплекс специфических электрических свойств, СГП создает анизотропию электропроводности и дополнительные возможности регулирования физических свойств. Кроме того этот эффект позволяет создавать новые пористые материалы.

Одним из видов пористых материалов, которые находят широкое применение в современных технологических процессах, являются мембраны. Среди них широкое распространение, в последние годы, получили так называемые трековые мембраны.

Следует отметить, что изготовление трековых мембран с использованием облучения тонких пленок потоками тяжелых заряженных частиц с применением ядерных реакторов или ускорителей, например циклотронов, является весьма дорогостоящим процессом, требующим сложного оборудования, специальных помещений и т.д. В связи этим, большой научный и практический интерес представляет использование для производства мембран метода сверхглубокого проникновения (СГП).

Для эффективного применения метода СГП в производстве мембран необходимо подобрать оптимальную концентрацию и тип заряда, скорость детонации, химическую природу и степень дисперсности метаемого вещества, расстояние между полимерной пластиной и зарядом, оценить необходимость использования экрана и подобрать его размеры.

В отличие от ядерных и реакторных методов, изготовление трековых полимерных мембран, метод СГП являются более дешевым и технологичным, и экологически безопасным. В частности, он не требует стадии избирательного химического травления, которая, как правило, производится раствором щелочи NaOH в температурном интервале от +55 до +85 °С. Отпадает необходимость и в использовании токсичных, пожароопасных и относительно дорогостоящих растворителей, например, таких как тетрагидрофуран.

Еще одним преимуществом является исключение появления продуктов окисления, которые могут мигрировать в фильтрат. Таким образом, мембрана получается из более экологически чистого

материала. Для получения наномембран методом СГП требуется оптимизировать целый ряд параметров:

- размеры камеры;
- тип и конструкцию заряда;
- мощность взрыва;
- скорость детонации;
- толщину заряда;
- способ прикрепления образца, влияющий на степень разрушительного действия ударных волн;
- тип и степень дисперсности метаемого вещества;
- расстояние от торца заряда до испытуемого образца;
- состав растворителей и режимы удаления деструктивного материала из образца.
- материал и размеры экрана.

Таким образом, нами был произведен поиск оптимальных параметров взрывного устройства, обеспечивающего необходимое качество мембран.

На первом этапе испытаний важно было подобрать режим сохранения образца обрабатываемого полимера при обстреле, чтобы не допустить его разрушения. Первый эксперимент провели по схеме, ранее использованной, для получения наноразмерных каналов в керамической матрице (Рисунок 3.2)

Заряд с конической выемкой, заполненной поваренной солью 3, размещался на расстоянии двух диаметров заряда от испытуемого образца 6. При помощи электродетонатора ЭДС-1 в заряде взрывчатого вещества (ВВ) возбуждалась детонационная волна, метаемая частицы соли в направлении испытуемого образца.

В эксперименте использован заряд, спрессованный из флегматизированного октогена (массой 9 *грамм*, плотность заряда 1,77 *г/см<sup>3</sup>*, D=8700 *м/с*). Диаметр основания заряда 25 *мм*. Расстояние от основания заряда до образца полимера 50 *мм* выдерживалось пластиковой трубкой 5. Соль, предварительно просеянная через сито с размером ячеек 200 *мкм*, помещалась в конической полости заряда в насыпном виде и удерживалась внутри с помощью полимерной пленки 4, приклеенной к основанию заряда. Масса навески соли 3 *грамма*.

Взрыв осуществлялся в манометрическом сосуде под вакуумом. В результате взрыва испытуемый образец разрушен (см. рисунок 3.4).

Образовались 5 крупных кусков. Судя по форме кусков, разрушение началось в центральной части образцов сфокусированным потоком частиц поваренной соли. Таким образом, схема, применяемая для получения наномембран на основе керамической и металлической матриц, непригодна для полимеров. Это связано с меньшими значениями их динамической прочности и повышенной пластичностью по сравнению с металлом и керамикой.

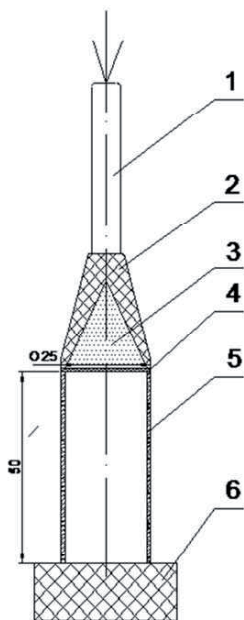


Рисунок 3.2 – Схема опытного образца взрывного устройства

1 – средство инициирования (ЭДС-1),  
2 – заряд ВВ (флегматизированный октоген);

3 – соль,  
4 – полимерная пленка,

5 – пластиковая втулка,

6 – испытуемый образец полимера  
(Длина стороны 40 мм, Толщина образца 15 мм).

На следующем этапе исследований варьировали конструкцию заряда, метаемое вещество и расстояние от торца заряда до испытуемой полимерной пластины. Необходимо было оптимизировать параметры взрывного устройства, что бы обеспечить целостность полимерного образца после взрыва. Важным было также оценить форму и размер пор, образующихся в полимерной пластине, поскольку это характеризует качество мембран.

На рисунке 3.3 представлена схема опытного образца взрывного устройства. В отличие от предыдущего опыта, здесь мы расположили испытуемый образец полимера без жесткого закрепления на торцевой

поверхности трубы, обеспечивающей определенное расстояние от заряда до образца. Дополнительная степень свободы испытуемого образца, по нашему мнению, должна была уменьшить разрушительное действие ударных волн. В экспериментах расстояние от торца заряда до образца  $H$  варьировалось и составляло в различных экспериментах 2, 3 и 8 диаметров заряда. Использовались заряды двух типов, схемы представлены на рисунке 3.3.

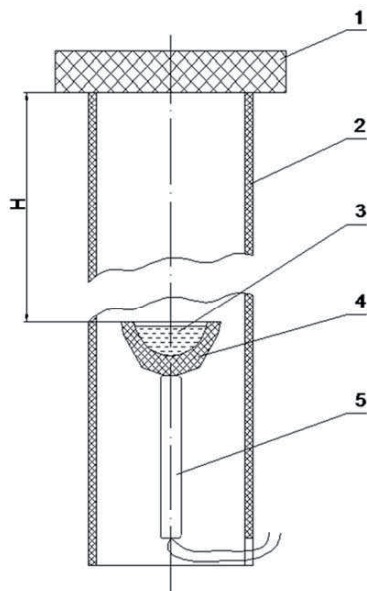


Рисунок 3.3 – Схема опытного образца взрывного устройства  
 1 – испытуемый образец полимера,  
 2 – пластиковая труба,  
 3 – метаемое вещество,  
 4 – заряд взрывчатого вещества (ТНТ),  
 5 – средство инициирования (ЭДС -1)

Использовался заряд биконической формы с выемкой в виде сферического сегмента с относительным прогибом, равным 0,45. Этот заряд обеспечивает повышенную концентрацию метаемого вещества на расстояниях 2-8 диаметров заряда. При этом он имеет малый разгонный участок (расстояние от точки контакта средства инициирования до нижней точки сегментной выемки), что должно обеспечить пониженную скорость детонации в момент метания вещества. Второй тип заряда, представляет собой цилиндрическую шашку взрывчатого вещества, размещенную в картонной гильзе. Метаемое вещество размещается на верхнем открытом торце заряда.

В качестве взрывчатого вещества использовали тротил (ТНТ), который обладает наименьшей скоростью детонации из штатных

индивидуальных взрывчатых веществ. Заряд формировали либо прессованием при удельном давлении  $1200 \text{ кг/см}^2$ , с получением плотности  $1,55\text{--}1,56 \text{ г/см}^3$  ( $D = 6600 \text{ м/с}$ ), либо засыпкой в картонную гильзу, с получением плотности  $1,0\div 1,1 \text{ г/см}^3$  ( $D = 6000 \text{ м/с}$ ).

В качестве метаемого вещества использовалась соль – виннокислый калий, просеянная через сито с размером ячеек  $63 \text{ мкм}$ , и пересыщенный раствор виннокислого калия, который способен в высококонтцентрированном водном растворе образовывать зародыши с размером несколько десятков нанометров. Расстояние от торца заряда до испытуемого полимера 2 диаметра заряда (около  $80 \text{ мм}$ ). На рисунке 3.4 представлен испытуемый образец после взрыва.



Рисунок 3.4. Испытуемый образец после взрыва

Образец разрушился полностью, причем он обильно покрыт сажей, которая, по-видимому, осела после взрыва (взрыв производили в манометрическом сосуде). Сохранилось только несколько крупных кусков, остальная часть полимера была разрушена до пылеобразного состояния.

Затем, с учетом результатов предыдущего эксперимента, были внесены коррективы. Расстояние от заряда до полимерной пластины увеличили до восьми диаметров заряда ( $320 \text{ мм}$ ), эксперимент провели в бронированной яме, поскольку размеры манометрического сосуда не позволяют разместить в нем взрывное устройство подобных размеров.

Заряд: биконический, прессованный из тротила, плотность  $1,55 \text{ г/см}^3$ , скорость детонации  $6600 \text{ м/с}$ .

Метаемое вещество: пересыщенный раствор виннокислого калия. Результаты представлены на рисунке 3.5.

Образец разрушен полностью, но доля полимера, перешедшая в

пылеобразное состояние, значительно уменьшилась. Количество крупных сохранившихся кусков увеличилось, причем на них только наблюдаются следы сажи, которая предположительно проникла внутрь образцов, образовавшись из продуктов взрывчатого превращения. Один из кусков был изучен нами под микроскопом при увеличении в 1000 раз (рисунок 3.7). Предварительно поверхность образца была очищена спиртом и водой. На микрофотографии видны частицы сажи, проникшие внутрь образца. Их размер колеблется от нескольких микрон до десятков микрон.

Таким образом, можно сделать вывод, что порядок значений скоростей детонации взрывчатых веществ является разрушительным для полимерных материалов и даже снижение их с 8700 м/с до 6000 м/с, и использование плоских зарядов (практически не концентрирующих метаемое вещество) не привело к желаемому результату – сохранению целостности полимерной пластины.



Рисунок 3.5. Испытуемый образец после взрыва

Условия третьего и четвертого эксперимента отличались только зарядом взрывчатого вещества, в третьем эксперименте она была прессованной, а в четвертом – насыпной. Результаты экспериментов схожи, в обоих случаях образцы полностью разрушаются.

В связи с этим, было решено использовать в качестве взрывчатых веществ такие материалы, как сварочные аммониты или динамоны. Эти вещества обладают очень малой скоростью детонации (менее 2000 м/с), но имеют существенные недостатки: нестабильность детонации и значительную величину критического диаметра. Это требует применения больших масс зарядов и использования дополнительных детонаторов, что значительно увеличивает фугасное действие взрыва.

Поэтому был проверен вариант с аммонитом (№6), который обладает небольшой скоростью детонации (4000 м/с), и стабильно детонирует от штатных средств инициирования.

Необходимо было также изготовить защитный экран из бронированной стали с одним центральным или несколькими рассеянными отверстиями. По нашему мнению, часть энергии ударной волны будет затрачиваться в этом случае на разрушение экрана, а метаемый порошок пройдет свободно через отверстия. В этом варианте есть серьезная проблема – трудно подобрать надежную опору для экрана, которая бы не разрушилась при взрыве и не допустила контакта разрушенного экрана с полимерной пластиной.

Для сохранения целостности материалов после взрыва нами был изготовлен взрывозащитный стальной контейнер (Рисунок 3.6). Этот контейнер имеет отверстие в донной части корпуса. Через это отверстие метаемые частицы порошков проникают в испытуемый материал.



Рисунок 3.6. Взрывозащитный контейнер. Внешний вид в сборе.

Результаты испытаний показали, что контейнер надежно защищает размещаемый внутри него материал при детонации заряда



аммонита насыпной плотности ( $0,8-0,9 \text{ г/см}^3$ ), на расстоянии 200 мм от контейнера

Образец испытуемого материала размещался во внутреннем объеме корпуса защитного контейнера, сверху устанавливалась крышка, которая крепилась к корпусу контейнера при помощи трех болтов. Таким образом, испытуемый образец неподвижно закреплялся в защитном контейнере, что существенно снижало уровень взрывных нагрузок, воспринимаемых образцом. Собранный контейнер устанавливался свободно на трубу из ПВХ сквозным отверстием корпуса вниз. Подбором высоты трубы обеспечивалось необходимое расстояние от заряда взрывчатого вещества до поверхности испытуемого материала.

В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит БЖВ насыпной плотности. Аммонит массой 25 г засыпался в картонную коробочку, размеры которой подбирались с тем расчетом, чтобы она свободно помещалась внутрь трубы. Таким образом, заряд взрывчатого вещества размещался в нижней части трубы, а сверху на него устанавливалась вторая емкость, заполненная метаемым порошком. В качестве метаемого вещества использовался кристаллический виннокислый калий и его пересыщенный раствор.

Собранное устройство перемещалось в бронированную яму. Подрыв осуществлялся дистанционно, путем подачи электрического импульса на спираль ЭДС-1. В процессе срабатывания взрывного устройства частицы порошков металлись в направлении испытуемого образца и проникали в него через отверстие в корпусе защитного контейнера.

Все эксперименты проводились по следующей схеме. В качестве заряда использовался насыпной аммонит, с плотностью  $0,8 \div 0,9 \text{ г/см}^3$ , скорость детонации  $3800 \div 4200 \text{ м/с}$ . Высота пластиковой трубы – 200 мм. Испытуемый образец – ударопрочный полиэтилен. После взрыва образец полностью сохранен, но на поверхности имеются следы сажи.

В первом эксперименте в качестве метаемого вещества использовался пересыщенный раствор виннокислого калия. Во втором эксперименте: мелкодисперсный порошок виннокислого калия (размер частиц менее 0,063 мм).

Образцы исследованы методом атомно-силовой микроскопии (рисунок 3.7), на сканирующем зондовом микроскопе Multi Mode V фирмы Veeco. На этом рисунке видны протяженные полосы, которые

характеризуют надмолекулярную структуру ударопрочного ПЭ.

Образованные в результате взрыва поры для образцов (эксперимент 1), где метаемым веществом был насыщенный раствор виннокислого калия, имеют разброс размеров 11 – 47 *мкм*. В редких случаях встречаются и более крупные поры. В среднем размер пор составил 22 *мкм*. Для образцов, где метаемым веществом был порошок (эксперимент 2), разброс размеров пор составляет 15-105 *мкм*. В редких случаях встречаются и более крупные поры. В среднем размер пор составил 25 *мкм*.

Таким образом, использование насыщенного раствора виннокислого калия обеспечивает меньший разброс в размерах пор, по сравнению с применением в качестве метаемого вещества его мелкодисперсного порошка.



Рисунок 3.7. Электронно-микроскопический снимок образца полиэтилена (ПЭ) после взрыва. Метод анализа: прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, тип прибора: сканирующий зондовый микроскоп MultiMode-V фирмы Veeco. Методика съемок: препараты приготовлены фиксацией пробы на металлической подложке специальным фиксирующим клеем.

Следует стремиться к большей равномерности в распределении пор по размерности и к уменьшению их диаметра. Для этого нами

была произведен помол порошка поваренной соли в агатовой ступке с целью увеличения степени его дисперсности, что, по нашему мнению, должно привести к уменьшению размера пор мембраны на основе ударопрочного полиэтилена.

### **3.3. Методы получения сырья в производстве пористых неорганических композиционных материалов**

Получение тугоплавким материалов в определенной геометрической форме частиц является сложной проблемой. В настоящее время разработаны различные способы получения микросфер и волокон из таких материалов. Для получения микросфер используются различные методы сфероидизации порошков. Они могут быть разделены на три большие группы: сфероидизация вещества, находящегося в расплавленном состоянии; сфероидизация вещества, находящегося в виде коллоидного раствора; сфероидизация вещества, находящегося в твердом состоянии. Аналогичную классификацию можно применить и к волокнистым материалам.

В первом случае исходное вещество в виде прутка или порошка требуемой дисперсности, которые плавят с применением низкотемпературной плазмы. Если вещество находится в виде прутка, то оплавляется торец, а распыление организуется или плазменной струей, или центробежными силами при вращении прутка. Сфероидизация предварительно гранулированного вещества не требует специальной организации распыления.

Во втором случае организуют слив вещества, расплавленного в относительно большом объеме, в виде струи, которую распыляют с применением вращающегося барабана или струей воды, или газа. Используют также метод распыления расплава центробежными силами, вращающимися при вращении печи с расплавом [10]. Общими процессами для обоих способов сфероидизации являются: плавление вещества, образование капель и их затвердевание. Под действием сил поверхностного натяжения капли принимают форму, близкую к сфере, которая фиксируется в процессе охлаждения. Наиболее правильная сферическая форма достигается при получении частиц небольшого диаметра (100—1000 мкм).

Третий способ заключается в диспергировании водного раствора

золя гидроксида металла в несмешивающихся с водой жидкостью и осуществления в образовавшихся частицах золь-гель перехода. В данном случае частицы также принимают сферическую форму за счет сил поверхностного натяжения. Получаемые сферические частицы гидроксида металла сушатся и прокаливаются с образованием оксида металла.

Получение волокон, подобно получению микросфер, однако, установки для получения волокон отличаются от установок для получения микросфер геометрией и скоростями подачи газа распылителя и расплава. Так на Сухоложском огнеупорном производстве изготовление мулито-кремнеземистых волокон МКРР—130 производится путем плавления исходной шихты в электропечи СКБ-6098, откуда расплав тонкой струей подается мимо инжекционной форсунки, через которую всасывается при помощи пара. Расплав растягивается в тонкие волокна и в таком состоянии застывает. Помимо этих методов, используются методы, основанные на экструзии и деформации порошковой смеси [11].

Применение золь-гель методов для получения волокон, известно лишь для получения суспензии тонкодисперсного порошка с органическим связующим, которая в дальнейшем используется для экструзии. Проводится экструзия волокон с одновременным постепенным их отверждением вытяжкой при намотке на барабан, удалении растворителя и обжиге сырого волокна при температуре, достаточной для удаления органических веществ. Этим методом получают непрерывные волокна оксидов металлов диаметром  $5 \div 30$  мкм. Применение золь-гель методов для получения волокон в настоящее время неизвестно.

### **3.4. Методы формования высокопористых огнеупорных материалов**

Существуют два основных пути формования огнеупорных керамических изделий. Первый путь — прямое спекание дисперсий керамических волокон. Данный путь реализуется только с применением высоких температур  $T = 0,7 \cdot T_{пл}$ . При этом в диапазоне температур  $T = 0,7 \cdot T_{пл} \div 0,9 \cdot T_{пл}$ , реализуется быстрое спекание, обусловленное испарением дислокаций. В этих условиях наблюдается

интенсивное уплотнение материала вследствие прохождения процессов предплавления. Процессы, связанные с применением связки, протекают при значительно более низких температурах соответствующих превращению в стабильно химические формы.

Примером процесса получения материала методом спекания является разработанный Научно-исследовательским центром им. Эймса процесс получения материала FRCI схематично изображен на рисунке 3.8.

Первоначально волокна каждого типа подвергают кондиционированию. Для обеспечения этого процесса волокна микрокварц помещают в пластмассовый контейнер с демонизированной водой и соляной кислотой, через который в течение 2 часов продувают азот высокой чистоты для удаления растворимых загрязняющих примесей и не волокнистых включений. Затем волокна микрокварц промывают 3 раза по 5 минут деионизированной водой.

Для кондиционирования алюмоборосиликатных волокон Некстель-312 их обжигают при 1090 °C в течение 90 минут, что способствует кристаллизации их структуры и уменьшает дисперсность. Промытые волокна микрокварц и Некстель-312 помещают в смеситель, добавляют по весу 2% карбида кремния и достаточное количество деионизированной воды. Затем в течение определенного времени, зависящего от требуемого состава материала FRCI и нужного значения плотности, осуществляют перемешивание дисперсии в смесителе.

После смешения образующуюся дисперсию волокон заливают в пресс и прессованием удаляют излишнюю воду, в результате чего получают влажный волокнистый фетр. Затем фетр медленно подогревают до 150 °C и выдерживают при температуре 18 часов. Полученный сухой фетр спекают при 1300 °C в течение 90 минут и разрезают для получения требуемых деталей.

Применение связующего позволяет значительно снизить температуру процесса получения пористого продукта.

Согласно [12] существуют 3 основных типа дислокаций связующего внутри структуры волокнистов: сегментная, агломератная и точечная. Такую классификацию, по-видимому, правомерно распространить и на композиции с неорганической связкой.

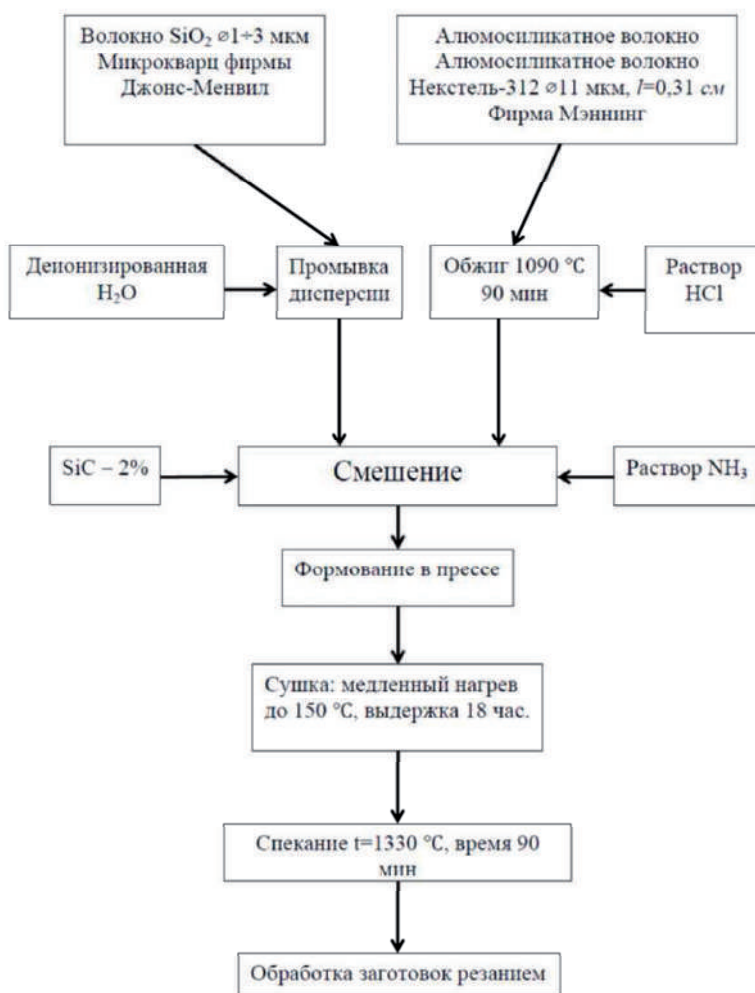


Рисунок 3.8 Технологический процесс производства материала FRCI

Сегментной структуре отвечает размещение связующего в волокнистой основе материала в ячейках, образованных при взаимном пересечении волокон.

Агломератная структура представляет собой случайные скопления связующего, которые имеют различную форму. Некоторые

агломераты вообще не участвуют в работе материала, так как располагаются между участками скопления волокон. Материалы с агломератной структурой характеризуются повышенной жесткостью.

Точечная структура соответствует распределению основного количества связующего в волокнистой структуре материала в виде отдельных точек, находящихся в местах пересечения волокон. Такая структура отвечает наиболее рациональному распределению связующего с максимальной степенью его использования.

Наиболее технологичным и практичным в изготовлении волокнистого материала является "мокрый способ". Этот способ, основан на приготовлении суспензии волокон с жидким связующим веществом, с последующей операцией формирования изделия.

Наиболее известными вяжущими в производстве волокнистых огнеупорных керамических материалов являются гидратированные оксиды кремния и алюминия [13].

Технология получения волокнистых материалов состоит из следующих операций:

- подготовки водной суспензии волокон;
- введения в суспензию раствора связующего в количестве, необходимом для связывания волокон в прочный каркас;
- осаждения связующего в виде дисперсной фазы гидроксида алюминия раствором аммиака с получением равномерной по концентрации суспензии;
- обезвоживания полученной суспензии, с подпрессовкой до заданного объемного веса;
- сушки материала с последующим обжигом.

Однако процессы осаждения гидроксида алюминия с помощью осадителей приводят к образованию неравномерной твердой фазы гидроксида, что затрудняет его равномерное распределение в объеме суспензии волокон. Известен способ гомогенного получения гидратированного оксида алюминия путем температурного гидролиза некоторых веществ осадителей [14]. К таким веществам относятся: уротропин, биурет, мочевины. Наиболее распространенным из них является мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Процессы гомогенного осаждения гидратированного оксида алюминия широко используется для производства сорбентов и носителей для катализаторов. Этот метод достаточно хорошо изучен и может представлять интерес для введения связующего при получении волокнистых материалов.

Известен способ получения теплозащитного материала путем нанесения гидромассы на конкретные участки изделия.

Подобный материал был разработан на основе волокон оксида алюминия и алюмосиликатных волокон с использованием неорганического связующего. Материал обладает достаточно высокой термостойкостью —  $1470 \div 1870$  К (в зависимости от типа волокон), неплохими физико-механическими характеристиками при кажущейся плотности  $0,30 \div 0,34$  г/см<sup>3</sup>.

### **3.5. Пористые нанокompозиты на основе аэрогелей**

Композитные материалы получают путем объединения двух различных материалов. В общем, создание композитов используется для того, чтобы использовать преимущества каждого типа материала, и минимизировать их недостатки. Например, аэрогели кремнезема являются хрупкими субстанциями. При этом другой компонент в полученном материале, может увеличивать прочность материала, который, в свою очередь, имеет желаемые оптические свойства, высокую площадь поверхности и низкую плотность как у аэрогеля кремнезема.

Помимо этих синтеза и методов обработки, необходимо подчеркнуть, что гибкость золь-гель процессов позволяет увеличить выбор аэрогелей кроме диоксида кремния, аэрогелями на основе материалов, который в настоящее время доступны. Архитектура массивных материалов может быть адаптирована с использованием темплатных методов [28]. Химия геля может быть изменена путем прививки, либо во время до [29] или после гелирования [30].

Композиты и нанокompозиты могут быть созданы путем пропитки пен или волокнистых сеток, диспергирования частиц [31], порошков [32], или полимеров [33], или путем синтеза смешанных оксидов на основе диоксида кремния [34,35], или оксидов других металлов [36,37]. Органические гибридные материалы на основе кремнезема [38], также могут быть получены с использованием различных технологических методов. Такими приемами могут являться процессы сополимеризации, гелирования и сшивки органической и минеральной полимерных составляющих [39]. А также путем взаимодействия органической составляющей с



функционализированными неорганическими частицами [40].

За последние годы было проведен большой объем исследований в области получения энергетических материалов. Были работы по применению материалов на основе аэрогелей и золь-гель-производных, для получения наноструктурированных энергетических композитов (например, взрывчатых веществ, ракетного топлива и пиротехнических составов), а также изучены их характеристики. Аэрогели имеют уникальную плотность, состав, пористость и размеры частиц, а также низкую температуру и мягкие условия химических методов синтеза, все это делает их привлекательными в качестве кандидатов для создания энергетических наноматериалов.

Применение этих материалов и методов в этой области технологии привело к трем основным типам золь-гель энергетических материалов [41]:

- 1) пиротехника - неорганические золь-гель окислители / топливо из металлов (термитные композиты);
- 2) золь-гель-производные пористых пирофорных металлических порошков и пленок;
- 3) органическое золь-гель топливо / неорганические нано-композитные окислители (композитные твердые ракетные топлива и взрывчатые вещества).

Поведение всех золь-гель наноструктурных энергетических материалов в значительной степени зависит от нескольких факторов, в том числе площади поверхности, степени смешения между фазами, тип перемешивания (золь-гель или физическое смешивание твердых веществ), способа загрузки твердых частиц, и присутствия примесей. Золь-гель методы привлекательны для области получения наноструктурированных энергетических материалов. Эти методы предлагают много вариантов формы получаемых материалов, таких как монолиты, порошки и пленки, а также имеют широкую композиционную универсальность. Эти атрибуты, в сочетании со строгостью синтетического контроля микроструктурных свойств золь-гель матрицы, обеспечивают подготовку энергетических нанокомпозитов с перенастраиваемыми характеристиками.

Энергетические материалы разделяются на три класса [42]:

- 1) взрывчатых веществ;
- 2) твердые ракетные топлива;
- 3) пиротехнические материалы.

Таким образом, материалы могут быть классифицированы, на основе их скоростей межфазного взаимодействия их реагентов, а также типа энергетического выхода. Взрывчатые вещества, это материалы, которые реагируют на сверхзвуковой скорости (детонация), и чьи продукты реакции, прежде всего, являются газообразными веществами. Ракетное топливо также реагирует быстро, и дает, в основном, газообразные продукты реакции, но реагируют, в отличие от взрывчатых веществ, с дозвуковыми скоростями. Пиротехнические материалы, как правило, реагируют наиболее медленно из всех трех видов энергетических материалов и генерируют высокотемпературные твердые продукты реакции и мало газообразных, и генерируя при этом интенсивный видимый световой поток.

По крайней мере, два прошедших десятилетия область нано исследований была одним из самых активных направлений исследований в различных научных дисциплинах, и энергетические материалы не были исключением из этого [42,43]. Благодаря использованию наноматериалов и передовых технологий изготовления, синтезированы наноэнергетические композиты, которые имеют перспективные возможности. Энергетические нанокомпозиты определяются как смеси окислителя и топлива, частицы которых имеют размеры, или, по крайней мере, один критический размер менее 100 нм [44]. Уменьшение размера увеличивает площадь поверхности контакта между фазами реагентов. Это было достигнуто с использованием различных методов, включая методы конденсации пара [45], мицеллярного синтеза, химическим восстановлением, ультразвуковым смешением [46], а также механическими методами смешения [47]. Были получены очень хорошие результаты [48]. Например, в пиротехнических нанокомпозиционных составах, содержащих Al/MoO<sub>3</sub>, были зафиксированы скорости горения почти на три порядка выше, чем у обычных смесей [49]. Кроме того, такие свойства энергетических материалов, как чувствительность к воздействиям, зависят от размера частиц. Энергетические материалы с меньшими размерами частиц могут быть менее чувствительны к зажиганию и, таким образом, обладают лучшими свойствами с точки зрения безопасности [50]. Эти два важных примера дают мощный стимул для применения наноматериалов и технологий в энергетических областях. Имея это в

виду, аэрогели и другие гелеобразные материалы, полученные из зольей, были исследованы в последнее десятилетие в качестве наноструктурированных энергетических материалов.

Наряду с хорошей смешиваемостью энергетические наноконкомпозиты имеют чрезвычайно высокие площади поверхности раздела фаз, золь-гель метод получения этих материалов позволяет обеспечить еще большие межфазные зоны контакта. Все эти благоприятные атрибуты привели к активным исследованиям по применению золь-гель химии к исследованиям и разработкам энергетических материалов.

Органоминеральные наноконпозиционные материалы, на основе аэрогелей кремнезема, обладают комплексом уникальных оптических свойств. Показатель преломления аэрогеля, модифицированного триметилсилильными группами может находиться в диапазоне  $1.008 \div 1.06$ , в зависимости от их плотностей. На рисунке 3.9 показана зависимость между плотностью и показателем преломления аэрогеля на основе оксида кремния, модифицированного триметилсилильными группами. Относительное значение показателя преломления  $n$ , почти пропорционально плотности материала аэрогеля в диапазоне высокой пористости. Этот результат соответствует теории, а именно соотношению Максвелла-Граната, в применении к наноконкомпозитам, составленным органически модифицированным оксидом кремния и воздухом [51].

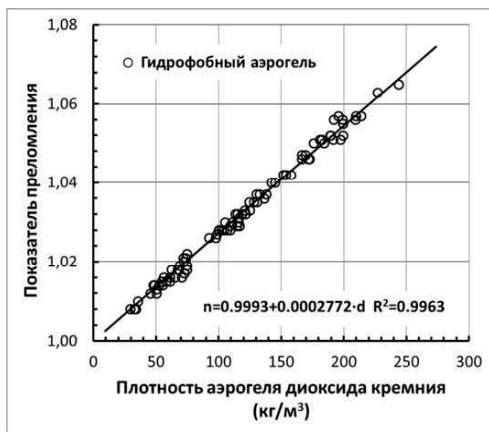


Рисунок 3.9. Корреляция между плотностью и индексов преломления гидрофобных аэрогелей кремнезема [53].

Так как модифицированные аэрогели обладают превосходными оптическими свойствами, прозрачностью, экстремально низким показателем преломления и высокой влагостойкостью. Они часто используются в качестве среды в счетчиках Черенкова. Когда заряженная частица проходит через прозрачную среду со скоростью быстрее, чем скорость света в материале, возникает свечение Черенкова [52].

Хотя монолитные блоки аэрогеля диоксид кремния, производимые методами сверхкритических способов сушки, довольно дороги для промышленного применения, они внесли большой вклад в прогресс в таких научных областях, как физика высоких энергий. Прогресс науки всегда способствовали улучшению научных исследований и разработок в промышленном мире, поэтому можно ожидать, что аэрогель может стать пионером новых технологий, таких как нанокompозиты, оптика, космические исследования, энергетические устройства, и так далее [41,54,55].

Активные работы ведутся в области нано размерной инженерии композитов на основе кремнезема для создания различных сенсоров [56-58]. В работе [57], они описаны "композиты кремнезем - модифицированный кремнезем", подготовленный после модификации геля кремнезема при гелеобразовании, катализируемом основанием, с другим зольем диоксида кремния, на этот раз полученным с использованием катализа кислоты. Этот катализируемый основанием, кислотнo модифицированный гель затем обрабатывают с помощью метода углекислотной суперкритической экстракции, для получения аэрогеля. Монолиты аэрогеля, полученные в результате такого процесса, имеют объемные свойства аэрогелей диоксида кремния, которые были получены с использованием основного каталитического процесса. Кроме того они обладают хорошей прозрачностью. При этом их поверхностные свойства оказываются более типичными для аэрогеля, полученного методом кислотного катализа. Следовательно, можно улавливать различные виды сильнополярных молекул, в том числе кислотнo-основных индикаторов, и использовать их в качестве интерфейса в соответствующих сенсорах.

В работе [56], сообщается о композициях на основе аэрогелей диоксида кремния, содержащих металлические коллоидные частицы (золота или платины) и, которые имели оптическую прозрачность аэрогелей кремнезема, в сочетании с поверхностными и оптическими

свойствами металлического коллоида. Металлические коллоидные частицы равномерно распределены по всему объему смеси и, следовательно, изолированы друг от друга. В то же время, пористость матрицы кремнезема делает эти металлические частицы коллоидов доступными для частиц, которые проходят через матрицу. Поверхность металлического коллоида может быть изменена либо до, либо после гелеобразования, чтобы адаптировать ее к оптическим свойствам материала.

Впоследствии этот метод был применен к подготовке монолитов аэрогеля легированных белком *cytochrome C* [58]. В буферном растворе, белок образует надстройку, содержащую тысячи отдельных белковых молекул вокруг одной частицы коллоидного золота. Модифицированные частицы золота подвергают взаимодействию с тетраметоксисилоном (ТМОС), в условиях гидролиза, катализируемого основанием. Золь для этого композитного материала, получали, как описано в [56]. Несмотря на то, что фрагменты *cytochrome C* на внешней части надстройки были повреждены во время процесса обмена и экстракции растворителем, большинство внутренних белков пережили процесс экстракции без изменений, в среде, подобной буферу, вокруг частиц золота. Монолиты этого аэрогеля сохранили некоторую реакционную способность *cytochrome C*. Эти свойства проявились через их реакцию на наличие NO в газовой фазе, наличие которого контролировалось по изменению величины оптической плотности с течением времени.

Отметим, что относительно низкая температура процесса при использовании метода углекислотной суперкритической экстракции имеет большое значение для сохранения функции белка в этом приложении. При использовании процесса быстрой суперкритической экстракции не следует ожидать сравнимых результатов, потому что этот белок не выжит более высокие температуры, необходимые, для осуществления такого процесса сушки.

В работе [59] описаны предварительные результаты, которые демонстрируют, что включение нановолокон полианилина в аэрогель диоксида кремния, который был получен на основе ТМОС и углекислотной суперкритической экстракции, приводит к увеличению прочности материалов. При этом появляется возможность их потенциального применения для обнаружения газообразных кислот и оснований. Было обнаружено, что в том числе при введении всего

около 6% полианилина от веса материала, была увеличена прочность аэрогеля в три раза, при получении материала такой же низкой плотности ( $0,088 \text{ г/см}^3$ ). При использовании золотых электродов на поверхности композитного аэрогеля, было обнаружено резкое снижение сопротивления, когда аэрогель подвергали воздействию паров HCl.

После проведения всей стадий процесса синтеза, аэрогель является твердым, аморфным, но чрезвычайно пористым (75-99% пористости) материалом. Последний шаг в трансформации является его уплотнение путем тепловой обработки. Часто бывает необходимо преобразовать материал путем спекания аэрогеля в твердое стекло, лишенное пористости, то есть, с относительной плотностью равной 1. Относительная плотность - отношение между объемной плотностью аэрогеля и плотностью кварцевого стекла ( $2,2 \text{ г/см}^3$ ). На рисунке 3.10 показана типичная эволюция относительной плотности и удельной площади поверхности во время спекания путем термообработки [41,57]. Эти кривые, сильно зависят от температуры термообработки, и от содержания гидроксильных групп, находящихся в структуре аэрогеля, которые влияют на вязкость аэрогеля [57].

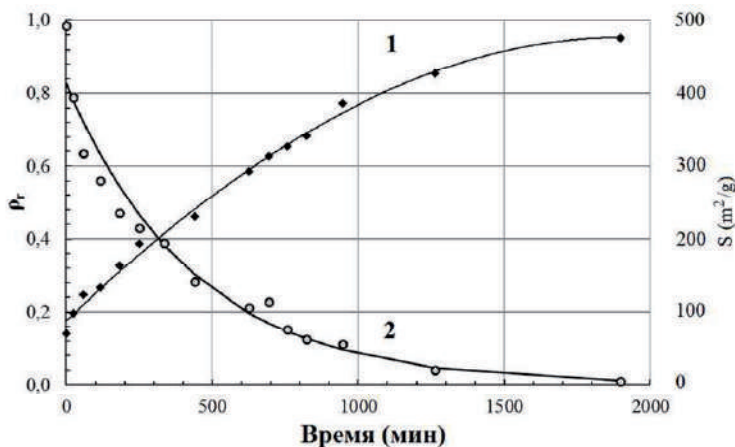


Рисунок 3.10. Эволюция аэрогеля относительной плотности  $\rho_r$  (1) и удельной поверхности  $S$  (2) в зависимости от времени спекания при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [53].

Гели, которые изначально некристаллические могут кристаллизоваться во время последующей термообработки. Успешное

образование стекла является результатом конкуренции между явлениями, которые приводят к уплотнению и те, которые способствуют кристаллизации [57,58].

Из этих данных следует важное применение нанокompозитов на основе аэрогелей оксида кремния, является герметизация радиоактивных отходов атомных электростанций. Актиниды и другие радионуклиды, генерируемые в ядерном топливном цикле, представлены в виде солей в водных растворах. Пользуясь полностью открытой пористой структурой аэрогеля, можно заполнить растворами этих солей весь объем аэрогеля. Затем жидкую фазу удаляют испарением, а пористый композиционный материал (аэрогель + соль) полностью спекают, что приводит к синтезу многокомпонентного материала. Пористая структура аэрогеля используется в качестве принимающего объема. В соответствии с малым размером пор аэрогеля, подготовка такого нанокompозита является очень простым процессом. Размер доменов будет зависеть от размера пор в аэрогеле и от содержания актинидов в жидкости.

Тем не менее, если пытаться заполнить аэрогель с жидкостью, такой как вода, капиллярные силы могут вызвать разрушение аэрогеля [60]. Благодаря сложности текстуры аэрогеля, подробный расчет локальных напряжений при заполнении его жидкостью произвести трудно, он зависит от поверхностной энергии жидкость-пар и размера пор. Таким образом, чтобы избежать растрескивания материала во время заполнения, могут быть предложены различные стратегии:

- 1) синтез аэрогеля с большими порами, которые уменьшат величину капиллярных сил;
- 2) улучшение механической прочности аэрогеля, за счет его частичного состаривания и спекания;
- 3) функционализация поверхности, за счёт привития к поверхности аэрогеля хелатообразующих группировок.

## Литература

1. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры оксидных сорбентов и катализаторов, Минск, 1971.
2. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И. Неорганические сорбенты. В кн.: Ионный обмен, М.: Наука, 1981, с. 25-44.
3. Воронцов Е.С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз, Успехи химии, 1965, Т. 34, № 11, с. 2020-2038.
4. Водоподготовка: Справочник. // Под ред. С. Е. Беликова. М.: Акватерм, 2007. — 240 с.
5. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его свойства и получение. Киев, 1973, с. 63.
6. Nishimura, S. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis (1st ed.), 2001, New York: Wiley-Interscience. pp. 7–19. ISBN 9780471396987.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.
8. Пензин Р.А., Шинелов Ю.Г., Киреев М.В. и др. Химия и технология неорганических сорбентов, Ашхабад, 1982, с. 17-21.
9. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 968 с. - ISBN 9786-5-9221-1211-6.
10. Пористая конструкционная керамика. /Под ред. Красулина Ю.Л., М.: Металлургия, 1980, 100 с.
11. Кербер М.Л., Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.
12. Тихомиров В.Б. Нетканые клеевые материалы. Л.: Легкая индустрия, 1966, с. 170—174.
13. Авсинеева Н.К., Калинин В.А., Куликов Ю.У. Применение пластмасс в машиностроении. Сб. тр. МВТУ им. Баумана, вып. 19, М., 1982, с. 9 -6.
14. Закшевска К., Соболевска А. и др. Способ изготовления огнеупорных изоляционных материалов. Патент ПНР N 139904 (1982).
15. Ушеренко, С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов, Минск: НИИ импульсных



процессов, 1998. - 210 с.

16. Фиговский, О.Л., Ушеренко, С.М. Композиционные наноматериалы, подготовленные методом СГП. Физика явления СГП, Нанотехника. – 2009 – Т. 19. - №3 - С. 27-37.
17. Ушеренко С.М. Пат. 2221904 Российской Федерации МПК7 C1 G 21 В 001/00 G 21 В 001/02 Сверхглубокое проникновение частиц в преграды и создание композиционных материалов, № 2000126315/06 завл. 24.10.1980; опубл. 03.08.1982.
18. Ушеренко, С.М. Представление об эффекте сверхглубокого проникновения, Сб. научн. трудов, БГУ. – 2007. - №11. - С. 13-23.
19. Figovsky, O.L. New Elaboration on the Field of Nanomaterials, Proceedings of International Conference "Information Society" (in Russian). - Almaty, Kazakhstan. 2007. P. 264-267.
20. Figovsky, O.L. The physics of super deep penetration phenomenon, Journal of Technical Physics. Vol. 49. №1, 2008. P. 3-25.
21. Фиговский О.Л., Готлиб Е.М., Наумов С.В. О применении метода сверхглубокого проникновения для получения полимерных нанокомпозитов, Вестник Казанского технологического университета. – 2010, №9. – С. 688–690.
22. Usherenko, S. The phenomenon of super deep penetration / S. Usherenko // Scientific Israel – technological advantages. – 2006. - Vol. 8 - P. 83-94.
23. Usherenko S., Figovsky O.L. Superdeep Penetration - Novel Method of Nano reinforced Composites Producing based on Metallic, Ceramic and Polymer Matrices. In the abstracts' book of 2nd International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. – China. – 2009. - № 141. - P. 33-34.
24. Usherenko S., Figovsky O., Usual history about unusual results – the phenomenon of superdeep penetration in a nanocomposite [in Russian], Journal "Idea", Metallurgical Science, Israel, Ashdod, 4, 24–33, 2006.
25. Usherenko S.M., Modern notions of the effect of superdeep penetration, J. Physics and Thermophysics, 75, 3, 753–770, 2002.
26. Roman O.V., Andilevko S.K., Karpenko S.S., Romanov G.S., Shilkin V.A., Effect of superdeep penetration. State of the art and prospects, J. Engineering Physics and Thermophysics, 75, 4, 997–1012, 2002.
27. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства, Минск: Наука и техника, 1977, 248 с.

28. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах, М.: «Химия», (2000).
29. Сергеев Г.Б. Нанохимия, М.: Издательство МГУ, (2003).
30. Smith D.M., Deshpande R., Brinker C.J. Preparation of low-density aerogels at ambient pressure. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (1992) Vol. 271 567–572
31. Kuhn J., Gleissner T., Aruini-Schuster M.C., Korder S., Fricke J. Integration of mineral powders into SiO<sub>2</sub> aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*, (1995), 186, pp. 291–295
32. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. Reactivity of CO<sub>2</sub> traps in aerogel-wollastonite composite. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2008), 48, pp. 224–230.
33. Kulkarni M.M., Bandyopadhyaya R., Bhattacharya B., Sharma A. Microstructural and mechanical properties of silica-PEPEG polymer composite xerogels. *Acta Materialia*, (2006), 54 pp. 5231–5240
34. Vicarini M.A., Nicolaon G.A., Teichner S.J. Propriété's texturales d'aérogels mine'raux mixte pré'pare's par hydrolyse simultané'e de deux alcoolates mé'talliques en solution dans un milieu organique. *Bulletin de la Socie'té' Chimique de France*, (1970), 10, pp. 3384–3387
35. Cao S., Yao N., Yeung K.L. Synthesis of freestanding silica and titania-silica aerogels with ordered and disordered mesoporous. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, (2008), 46, pp. 323–333
36. Кудрявцев П.Г., Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения, Золь-гель процессы получения неорганических материалов, тез, докл. семинара, Пермь, 1991, с. 3-5.
37. Kudryavtsev P.G. Alkoxides of chemical elements - promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries; *Journal "Scientific Israel - Technological Advantages"*, Vol. 16, 2, 2014, p. 147-170
38. Mosquera MJ, de los Santos D.M., Valdez-Castro L, Esquivias L (2008). New route for producing crack-free xerogels: obtaining uniform pore size. *J Non-Cryst Solids* 354:645–650
39. Meador M.A., Fabrizio E.F., Ilhan F., Dass A., Zhang G., Vassilarias P., Johnston J.C., Leventis N. Cross-linking amine-modified silica aerogels with epoxies: mechanically strong lightweight porous

- materials. *J. Chem. Mater.*, (2005), 17, pp. 1085-1098
40. Patwardhan S.V., Mukherjee N., Durstock M.F., Chiang L.Y., Clarson S.J. Synthesis of C-60 fullerene silica hybrid nanostructures. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, (2002), 12, pp. 49–55
  41. Aegerter M.A. Leventis N. Koebel M.M. eds. *Aerogels handbook*, Springer, (2011), 965 p.
  42. Cooper P.W. *Explosives Engineering*. New York: Wiley-VCH (1996).
  43. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. Direct preparation of nanostructured energetic materials using sol-gel methods. In Miziolek, AW, Karna Sp, Mauro JM, Vaia Ra (Eds.) *Defense applications of nanomaterials*. Washington DC: American Chemical Society, (2002).
  44. Dagani R. Putting the nano into composites. *Chemical & Engineering News*, (1999), 77, pp. 25–31.
  45. Wickersham C.E., Poole J.E. Explosive Crystallization in Zr/Si Multilayers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, (1988), 6, 3, pp. 1699–1702.
  46. Bockman B.S., Pantoya M.L., Son S.F., Asay B.W., Mang J.T. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites. *Journal of Applied Physics*, (2005), 98, 6, pp. 064903/1-064903/7.
  47. Umbrajkar S.M., Schoenitz M., Dreizin E.L. Structural refinement in Al-MoO<sub>3</sub> nanocomposites prepared by arrested reactive milling. *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 896; Multifunctional Energetic Materials*. Warrendale PA (USA): Material Research Society (2005).
  48. Son S.F., Yetter Y.A., Yang V. Introduction: Nanoscale energetic materials. *Journal of Power and Propulsion and Power*, (2007), 23, 4, pp. 643–644.
  49. Aumann C.E., Skofronick G.L., Martin J.A. Oxidation behavior of aluminum nanopowders. *J. Vac. Sci. Technol. B*. (1993), 13, 2, pp. 1178–1183.
  50. Armstrong R.W., Coffey C.S., DeVost V.F., Elban W.L. Crystal size dependences for the impact initiation of cyclo-trimethylenetrinitramine explosive. *J. Appl. Phys.*, (1990), 68, pp. 979–984.
  51. Maxwell Garnett J.C. Colors in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions Royal Society of London*, (1904), A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pp. 385–420.
  52. Cherenkov PA Visible radiation produced by electrons moving in a medium with velocities exceeding that of light. *Phys. Rev.* (1937). 52.

Рр. 378–379.

53. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Наноккомпозитные органоинеральные гибридные материалы, "Инженерный вестник Дона", №2, 2014.
54. Carlson P. Aerogel Cherenkov counters: construction principles and applications. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., (1986), Sect A248, pp. 110–117.
55. Gunter P. Aerogel Cherenkov counters at DESY. Nucl. Instr. and Meth., (1986), A248, pp. 118–129
56. Anderson M.L., Rolison D.R., Merzbacher C.I. Composite aerogels for sensing applications. Proc. SPIE. (1999), 3790, pp. 38–42.
57. Woignier T., Phalippou J., and Prassas M. Glasses from aerogels part 2: The aerogel glass transformation. J. Mater. Sci., (1990), Vol. 25 pp. 3118–3126.
58. Zanolto E.D. The formation of unusual glasses by sol-gel processing. J. Non-Cryst. Solids, (1992), 147&148, pp. 820–823
59. Boday D.J. Loy D.A. Poly aniline nanofiber/silica aerogel composites with improved strength and sensor applications. Polymer Preprints, (2009), 50, p. 282.
60. Woignier T., Reynes J., Phalippou J., Dussossoy J.L., Jacquet-Francillon N. Sintered silica aerogel: a host matrix for long live nuclear wastes. J. Non-Cryst. Solids, (1998), 225, pp. 353–357

## **4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ, ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **4.1. Жидкое стекло**

Понятие «жидкое стекло» весьма широкое и включает в себя водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и способа получения таких растворов. Так, кроме растворения в воде растворимых стекол, жидкое стекло получают растворением кремнезема в щелочах, а также растворением аморфных или кристаллических порошков гидратированных или безводных щелочных силикатов. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые, а также на основе четвертичного аммония или других сильных органических оснований. Область составов жидких стекол охватывает широкий диапазон. Они начинаются с высоко щелочных систем, и высоко кремнеземистых полисиликатных растворов, и заканчиваются в области стабилизированных кремнезелей.

Как растворимое, так и жидкое стекло являются крупнотоннажными продуктами неорганического синтеза и производятся во всех промышленно развитых странах мира. Интерес к этим техническим продуктам, значительно возрос в последние годы. Он определяется широким спектром их ценных свойств, экологической чистотой производства и применения, негорючестью и не токсичностью, а также во многих случаях дешевизной и доступностью исходного сырья. В последние годы количество публикаций посвященных жидкому стеклу монотонно возрастало примерно до 2005 года, а в настоящее время вышло на некоторый стабильный уровень и колеблется в диапазоне  $315 \pm 36$  публикаций в год.

Растворимые стекла (растворимые силикаты натрия и калия) представляют собой вещества в аморфном стеклообразном состоянии, характеризующиеся определенным содержанием оксидов —  $M_2O$  и  $SiO_2$ , где  $M$  — это  $Na$  и  $K$ . Мольное соотношение  $SiO_2/M_2O$  составляет  $2,6 \div 3,5$  при содержании  $SiO_2$   $69 \div 76$  масс. % для натриевого стекла и  $65 \div 69$  масс. % — для калиевого.

Жидкие стекла принято подразделять, по виду щелочного катиона. Они бывают: натриевые, калиевые, литиевые, органических оснований. По массовому или мольному соотношению в стекле  $SiO_2$  и  $M_2O$ , где  $M$  — это  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$  или органическое основание. При этом мольное соотношение  $n=SiO_2/M_2O$  называют силикатным модулем жидкого стекла. Вторичной характеристикой жидкого стекла является содержание в нем  $SiO_2$  и  $M_2O$ ; содержание примесных компонентов  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SO_4^{2-}$  и др., и его плотность ( $г/см^3$ ). Химический состав жидких стекол характеризуют по содержанию кремнезема и других оксидов, независимо от конкретной формы их существования в растворе. В некоторых странах в характеристику жидких стекол включают также значение вязкости растворов.

Натриевые жидкие стекла обычно выпускают в пределах значений силикатного модуля от 2,0 до 3,5 при плотности растворов от 1,3 до  $1,6 г/см^3$ . Калиевые жидкие стекла характеризуются значениями силикатного модуля 2,8—4,0 при плотности 1,25—1,40  $г/см^3$  [1-4].

## 4.2. Полисиликаты щелочных металлов

Жидкие стекла — растворы щелочных силикатов натрия и калия являются представителями более обширного класса водорастворимых силикатов и жидких стекол, выпускаемых в промышленных масштабах. К водорастворимым силикатам относятся: кристаллические безводные силикаты натрия и калия, кристаллические и аморфные гидросиликаты натрия и калия в виде порошков и др.

Аморфные порошки гидросиликатов щелочных металлов [6], характеризуются составами в пределах  $SiO_2/M_2O=2 \div 3,5$  при содержании связанной воды  $15 \div 20\%$ . Такие порошки получают, как правило, распылительной сушкой концентрированных жидких стекол

и высокотемпературной гидратацией стекловидных силикатов. Они сыпучи, быстро растворяются в холодной и горячей воде. Кристаллические гидросиликаты промышленного производства, обычно представлены кристаллогидратами двузамещенного ортосиликата натрия  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ , содержащими от 4 до 9 молекул кристаллогидратной воды. Этот гидросиликат называют также метасиликатом с формулами  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

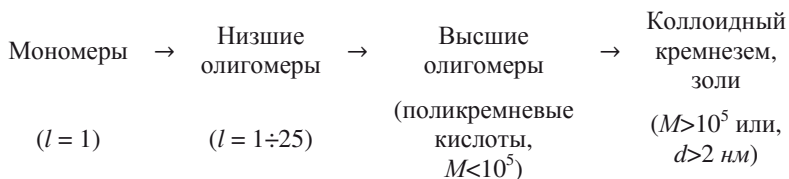
Перечисленные выше продукты — жидкие стекла, стекловидные силикаты, гидросиликаты в кристаллическом и аморфном состоянии — являются так называемыми низкомолекулярными силикатами с молярным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}=1\div 4$ . Необходимость улучшения некоторых свойств композиционных материалов на их основе, таких как водостойкость и термические свойства, привели к разработке «высокомолекулярных жидких стекол» — полисиликатов щелочных металлов. К полисиликатам относят [3] силикаты щелочных металлов (силикатный модуль от 4 до 25), представляющие собой переходную область составов от жидких стекол до кремнезелей, стабилизированных щелочью. Полисиликаты характеризуются широким диапазоном степени полимеризации анионов и являются дисперсиями коллоидного кремнезема в водном растворе силикатов щелочных металлов. Синтез и практическое применение полисиликатов, в качестве связующих компонентов, позволили заполнить существовавший пробел в ряду щелочных силикатных связующих, которые, таким образом, представлены тремя группами по мере уменьшения щелочности: растворимые (жидкие) стекла, полисиликаты, золи кремнезема.

Сравнительно новую область науки о водорастворимых силикатах, нашедшую в настоящее время значительный практический выход, составили силикаты органических оснований. Синтез этого класса соединений, основан на способности кремнезема растворяться в слабощелочных растворах, в области pH выше 11,5. В частности в органических основаниях различной природы, прежде всего в четвертичных аммонийных основаниях. Четвертичные аммонийные основания — являются достаточно сильными основаниями для растворения в них кремнезема. Силикаты четвертичных аммониевых оснований — это отдельный класс водорастворимых силикатов. Они характеризуются общей формулой  $[\text{N}(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4)]_2\text{O}_{1-n}\text{SiO}_2$ , где  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  — H, алкил-, арил- или алканол-группы [7,8].

Растворы силикатов четвертичного аммонийного основания — это обычно высококремнеземные лиофильные стабильные дисперсные системы, в которых кремнезем присутствует как в коллоидных формах, так и формах, характерных для истинных растворов. Их производят часто в тех случаях, когда натриевые или калиевые аналоги таких систем оказываются недостаточно устойчивыми [3]. Растворенный кремнезем в таких системах представляет собой олигомеры со степенью полимеризации  $10 \div 25$ , размер частиц коллоидного кремнезема возрастает от 2 до 100 нм в зависимости от значения силикатного модуля системы в пределах  $n=2 \div 12$ . Наибольшее практическое применение нашли низшие алкил- и алканол-производные, такие как силикаты тетрабутиламмония, силикаты тетраэтиламмония, силикаты тетраэтанолламмония. В составе этой группы водорастворимых силикатов отсутствуют ионы щелочных металлов. Кроме того, возможность широкого варьирования состава органических оснований, открыли новые, отличающиеся от традиционных, области применения таких водорастворимых силикатов.

Таким образом, группа жидких стекол — щелочных силикатных растворов весьма обширна. Входящие в эту группу силикатные системы классифицируют по следующим признакам.

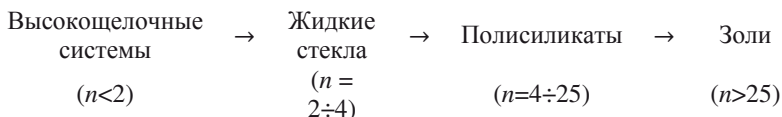
По степени полимеризации ( $l$ ) кремнезема — среднему числу атомов кремния, образующих непрерывную систему силоксановых связей  $\equiv \text{Si}—\text{O}—\text{Si} \equiv$  в процессе полимеризации. При полимеризации кремнезема происходит возрастание его молекулярной массы ( $M$ ), а при высоких степенях полимеризации — увеличение размера ( $d$ ) коллоидных частиц кремнезема. При определенной степени полимеризации ( $l$ ) в щелочных силикатных системах появляется коллоидный кремнезем, как в виде золя, так и в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема:



По химическому составу по мере возрастания щелочности, характеризующейся мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (силикатным



модулем системы  $n$ ) щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырем вышеприведенным формам кремнезема:



По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований. Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп [2].

### 4.3. Коллоидные растворы – кремнезоли

Новое направление в технологии керамики и неорганических композитов - формование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов. Сущность этих процессов заключается в применении золей - коллоидных растворов, соответствующих оксидов и оксигидратов металлов, обладающих способностью в определенных условиях превращаться из жидких систем в твердые продукты.

С точки зрения керамической технологии наибольший интерес представляют процессы получения золей наиболее тугоплавких оксидов металлов и в первую очередь оксидов алюминия и кремния [9].

Наиболее важными факторами, характеризующими совершенство процесса синтеза золей, служат: агрегативная устойчивость, максимально достигаемая концентрация, монодисперсность золя.

Классическими способами получения золей являются диализ и электродиализ, ионный обмен, пептизация гелей, гидролиз, электролиз соединений металлов.

Самым распространенным способом получения гидрозолей, в частности, оксидов кремния и циркония в настоящее время является метод ионного обмена. Ионообменный метод отличается простотой, не требуется предварительная очистка сырья, получают достаточно концентрированные золи, содержащие небольшое количество электролитных примесей. Ионообменному способу получения золей кремнезема посвящено много работ [10-14]. В [13] дана стандартная

методика получения кремнезоля, обеспечивающая наиболее воспроизводимые свойства конечных продуктов его использования - сорбентов. Полученный золь отличается тем, что в нем отсутствуют посторонние электролиты, его можно стабилизировать щелочами. Авторами [14] предложено проводить подщелачивание получаемого ионообменным способом золя, специально приготовленным щелочным золем, что позволяет избежать повышенного содержания щелочного металла. Существует несколько вариантов метода получения золя кремневой кислоты ионным обменом [11,12]. Раствор силиката натрия пропускают через неподвижный слой катионита сверху или снизу, последнее позволяет лучше использовать смолу. Ионообменную смолу можно добавлять в раствор силиката натрия, используя обычный реактор с мешалкой, или их вместе подавать в реакционную среду, где поддерживается необходимое постоянное значение pH [10]. В последнем случае можно одновременно вести выращивание частиц.

Электродиализный метод выгодно отличается тем, что процесс можно вести непрерывно, получая концентрированные, практически чистые золи [15-17]. При успешной реализации метода отпадает необходимость в проведении регенерации и обезвреживании сточных вод. Однако использование этого метода находится в нашей стране на стадии научно—исследовательских и опытных разработок. Метод электродиализа не получил пока широкого распространения вследствие жестких требований, предъявленных к золю в отношении содержания натрия и размера частиц на электродах [11,12]. В [18] предложен способ получения зольей элементов (кремния, алюминия, сурьмы, хрома, марганца, олова), включающий электродиализный перенос катионов щелочных металлов, содержащихся в водном растворе соли при тщательном и непрерывном регулировании pH раствора.

Учитывая недостатки вышеприведенных методов, был разработан метод, представляющий из себя совмещение ионного обмена и электродиализа для регенерации смолы. Эти процессы идут одновременно, что позволяет однажды загруженную смолу использовать для непрерывного получения раствора кремневых кислот. Продуктом регенерации является раствор щелочи, который может быть использован в этом же производстве.

В [19] подробно описан этот метод для получения золей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Промышленное применение находит метод предварительного получения геля и последующей его пептизации. Получение кремнезоля осуществляется взаимодействием силиката натрия и кислоты. После промывки от солей свежесозданный гель смешивают с водным раствором аммиака и пептизируют под давлением при температуре 200 °С. Полученный золь, содержащий 3%  $\text{SiO}_2$ , выпаривают до содержания 20÷25%  $\text{SiO}_2$  [20]. В связи с потребностью получения устойчивых золей высокой концентрации, используется две разновидности процесса пептизации: адсорбционная и десольюционная [20].

Недостатками метода пептизации является сравнительно большой объем аппаратуры, который требуется для его осуществления, а также неполное диспергирование, и существование агрегатов в получаемом золе.

Золи оксидов металлов могут быть получены гидролизом соединений, например, алюмозоль - гидролитическим разложением алюмината натрия, а кремнезоль – гидролитическим разложением щелочных силикатов [21].

Один из новых процессов, описанных в литературе [22-24] основан на гидролизе алкоксидов металлов и поликонденсации продуктов реакции, приводящей к образованию геля, а затем твердого геля. Гидролиз протекает при кислотном ( $\text{HCl}$ ) либо основном ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) катализе. Наиболее простой системой, используемой для получения золей поликремневых кислот, является трехкомпонентная система тетраэтоксисилан (ТЭОС) — вода — этанол. Катализатор влияет не только на скорость гидролиза, но и на структуру продукта поликонденсации. При этом в кислой среде образуются линейные полимеры, а в щелочной среде - разветвленные кластерные агрегаты. Взаимосвязь процессов гидролиза и поликонденсации не позволяет точно зафиксировать переход золь-гель. Кроме того, гидролизуемые металлоорганические соединения достаточно дороги и сложны в получении.

Таким образом, выбор того или иного способа получения золей гидроксидов металлов будет зависеть от области применения конечного продукта (сорбенты, катализаторы, связующие и т.д.), что в

свою очередь определяется такими свойствами золь, как концентрация, дисперсность, pH, чистота и т.д.

Во многих случаях целевые свойства золя определяет размер частиц, например, установлено [11], что оптимальны связующие свойства кремнезоля, наблюдаются у частиц с размерами в диапазоне  $6 \div 12$  нм, при этом обеспечивается большая поверхность контакта.

В настоящей работе диаметр частиц определялся методом адсорбционного титрования [25] и методом ультрацентрифугирования. Исходный, свежеприготовленный кислый золь (pH 2,5) имеет размер частиц.  $2 \div 2,2$  нм. Кинетику роста частиц кремнезема целесообразно было рассмотреть в двух областях в кислой среде (pH 2,5) и щелочной (pH 7,5) при комнатной температуре.

Продолжительность жизни кислого золя ( $\text{SiO}_2$  - 3%) составляет 14 дней. Было установлено, что в течение этого времени частицы практически не растут, их средний размер сохраняется на уровне  $2,0 \div 2,4$  нм. В золе, стабилизированном щелочью до pH 8, полимеризация протекает до некоторого значения, отвечающего удельной поверхности  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует размеру частиц  $4,5 \div 5,0$  нм. Реакция поликонденсации, протекающая между силанольными группами, в течение процесса старения золя, приводит к росту pH.

В следующих экспериментах изучалась полимеризация кремнезема под действием температуры в щелочной области. Экспериментально установлено, что рост частиц под действием температуры в основном происходит за первые 60 минут (Рисунок 4.1).

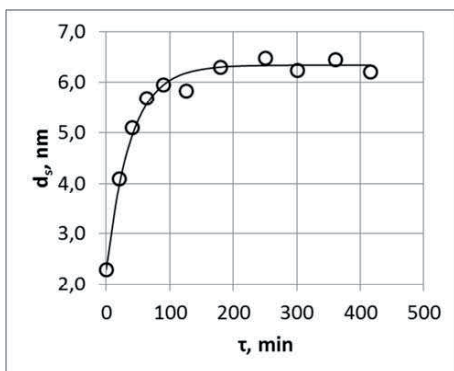


Рисунок 4.1. Влияние времени термостатирования на размер коллоидных частиц кремнезоля.

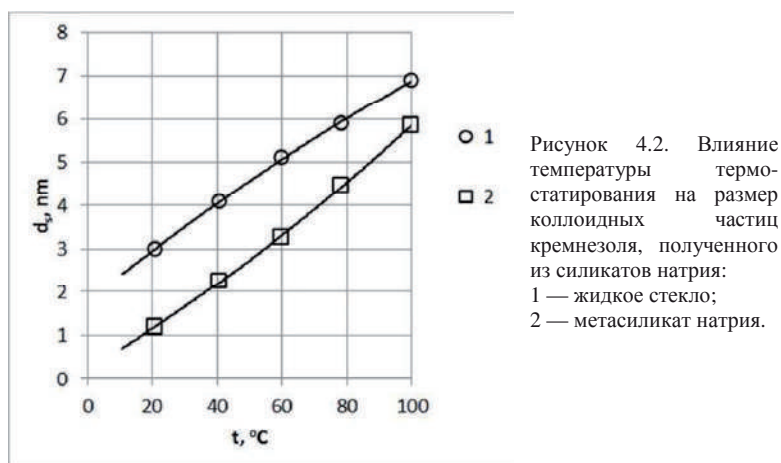
Из рисунка 4.1. видно,

что при дальнейшем увеличении времени термостатирования скорость уменьшения удельной поверхности резко снижается. Так, в течение 60 минут размер частиц увеличивается в 2—2,5 раза, в дальнейшем изменяется незначительно [26].

Влияние температуры изучалось в диапазоне  $60 \div 100$  °C на образцах золей, полученных на основе жидкого стекла и метасиликата натрия с концентрацией двуокиси кремния 3%. Термостатирование проводилось в течение 60 минут, pH золей 8.

Как видно из рисунка 4.1, с ростом температуры значения размера частиц во всём исследуемом диапазоне значительно увеличивается, каждой температуре соответствует свой конечный размер частиц (от 3 до 7 нм). Рост частиц происходит за счёт ускорения реакции полимеризации и увеличения растворимости  $\text{SiO}_2$ , при этом дисперсионная среда обогащается гидроксильными ионами, которые дополнительно ускоряют процесс.

Кроме того, экспериментальные данные показали (Рисунок 4.2), что средний размер коллоидных частиц в золях, полученных из жидкого стекла при всех температурах несколько больше, чем в случае метасиликата натрия, что, вероятно, связано с большей степенью полимеризации кремний кислородного каркаса из-за более высокого силикатного модуля у жидкого стекла, чем у метасиликата натрия.



Таким образом, экспериментально получены временная и температурная зависимости размеров частиц, отображающие так называемый процесс старения золей. Старение золя — это сравнительно медленный, по отношению к гелеобразованию, процесс изменения его свойств, связанный с реакциями поликонденсации и агрегации. Процесс старения без дополнительных воздействий может перейти в процесс гелеобразования. Старение кислого кремнезоля проявляется в изменении его эффективной вязкости, что обусловлено агрегацией частиц. Старение щелочного кремнезоля проявляется в изменении функции распределения его частиц, увеличении среднего размера его частиц.

Для решения ряда технологических задач с использованием золь-гель технологий и для проведения длительных экспериментальных работ часто бывает необходимо иметь партию золя с неизменными свойствами. Стабильность или изменение свойств кислого слабо концентрированного кремнезоля можно определить по изменению его эффективной вязкости [27]. Для иллюстрации этого метода был проведён следующий эксперимент [28].

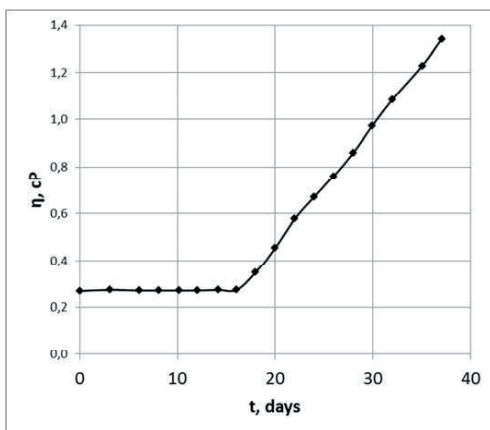


Рисунок 4.3. Зависимость эффективной вязкости 2,5% кремнезоля при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  от времени.

Ионообменным способом из метасиликата натрия был приготовлен 5% кремнезоль с  $\text{pH} \sim 2,5$ . Затем он был разбавлен  $\text{H}_2\text{O}$  в 2 раза и его  $\text{pH}$  посредством добавления концентрированной серной кислоты изменено до  $\text{pH} 1,2$ . Золь хранился в плотно закрывающейся ёмкости из оргстекла при температуре  $18 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Его эффективная вязкость измерялась при помощи капиллярного вискозиметра ВПЖ—

2 при температуре 20 °С. Как видно из рисунка 4.3, свойства золя практически не изменяются при данных условиях в течение суток. Величина этого интервала времени зависит от ряда параметров, таких как рН, размер частиц, концентрация золя, температура, присутствие различных химических добавок.

Величина этого интервала времени зависит от ряда параметров, таких как рН, размер частиц, концентрация золя, температура, присутствие различных химических добавок. Далее начинаются процессы растворения мелких и увеличение размеров более крупных частиц. Начинают проявляться процессы агрегации частиц. До начала процесса гелирования, происходит формирование небольших агрегатов частиц, которые свободно перемещаются в объеме золя.

Такое увеличение размеров частиц и появление агрегатов, приводит к увеличению вязкости всей системы.

#### **4.4. Коллоидные растворы – золи оксидов различных металлов**

Большое значение при получении композиционных материалов имеют не только кремнезоли, но и коллоидные растворы других металлов.

Частицы коллоидных размеров могут иметь различную внутреннюю структуру, что существенно сказывается как на методах получения коллоидных растворов, так и на их свойствах. Существуют следующие три типа внутренней структуры первичных частиц коллоидных размеров.

I тип — суспензоиды (или необратимые коллоиды, лиофобные коллоиды). Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по своей внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку, или могут являться аморфными образованиями. Суспензоиды — типичные гетерогенные высокодисперсные системы, свойства которых определяются очень сильно развитой межфазной поверхностью. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью. Суспензоидами их назвали

потому, что, как и суспензии, они не могут длительно существовать в отсутствие стабилизатора дисперсности. Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся при выпаривании таких коллоидных растворов, не образуют вновь золя при контакте с дисперсионной средой. Лиофобными (в греческом языке: "лиос" — жидкость, «фобио» — ненавижу) их назвали, предполагая, что особые свойства коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. В отличие от слабых взаимодействий в ядерных силах, эти слабые взаимодействия, действительно слабые по сравнению с Кулоновскими силами, и являются разновидностью дисперсионных - Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Концентрация лиофобных зольей невелика, обычно меньше. Вязкость таких зольей, обычно, незначительно отличается от вязкости дисперсионной среды.

Лиофобные золи, как вообще дисперсные системы, в соответствии с их промежуточным положением между миром молекул и крупных тел, могут быть получены двумя путями: методами диспергирования, т.е. измельчения крупных тел, и методами конденсации молекулярных - или ионных растворенных веществ. Измельчение путем дробления, помола, истирания дает сравнительно крупнодисперсные порошки. Более тонкого измельчения достигают с помощью специальных агрегатов, получивших название коллоидных мельниц, или применяя ультразвук и другие высокоэнергетические воздействия на вещество.

Метод конденсации назван по аналогии процесса перехода газообразного вещества в жидкое состояние. Он состоит в получении нерастворимых соединений путем различных химических реакций, например, реакций обмена, гидролиза, восстановления, окисления, присоединения. Проводя эти реакции в сильно разбавленных растворах и в присутствии небольшого избытка одного из компонентов, получают не осадки, а коллоидные растворы. К конденсационным методам относится также получение лиофобных зольей путем замены растворителя.

Чем выше дисперсность, тем больше свободная поверхностная энергия, тем больше склонность к самопроизвольному уменьшению дисперсности. Сравним состояние молекулы вещества золя, находящейся вблизи границы раздела твердо и жидкой фаз, с состоянием молекул, находящейся вдали от этой границы, внутри



частицы. Молекула внутри частицы окружена другими молекулами со всех сторон. Молекулу же, находящуюся на границе раздела фаз, молекулы вещества золя окружают только с одной стороны, со стороны же жидкой фазы молекул почти нет. Притяжение, испытываемое молекулой со стороны своих соседей, в случае «внутренних» молекул взаимно уравнивается; для молекул, расположенных у поверхности, сложение всех сил дает равнодействующую, направленную внутрь частицы. Поэтому, для того чтобы перевести молекулу из внутренних слоев к поверхности, надо совершить работу против указанной равнодействующей силы. Иначе говоря, каждая молекула, находящаяся вблизи поверхности жидкости, обладает некоторым избытком потенциальной энергии по сравнению с молекулами, находящимися внутри частицы золя. Чем больше поверхность частицы, тем большее число молекул обладает этой избыточной потенциальной энергией. Следовательно, при увеличении поверхности данной твердой фазы (например, при дроблении или помоле) энергия твердой фазы увеличивается. Это — один из случаев изменения внутренней энергии тел. В этом случае внутренняя энергия тела пропорциональна размерам поверхности, и эту часть внутренней энергии тела называют поверхностной энергией. Вследствие стремления молекул уйти внутрь фазы частицы с ее поверхности, малые частицы стремятся принять такую форму, при которой их свободная поверхность имеет наименьшее возможное значение [29].

Поэтому для получения устойчивых, т.е. длительно сохраняющихся коллоидных растворов необходимо не только достигнуть заданной дисперсности, но и создать условия для ее стабилизации. Ввиду этого устойчивые дисперсные системы состоят не менее чем из трех компонентов: дисперсионной среды, дисперсной фазы и третьего компонента — стабилизатора дисперсной системы.

Стабилизатор может иметь как ионную, так и молекулярную, часто высокомолекулярную, природу. Ионная стабилизация золей лиофобных коллоидов связана с присутствием малых концентраций электролитов, создающих ионные пограничные слои между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды, полимерные спирты, полиэферы и другие), добавляемые для стабилизации дисперсных систем, называют защитными коллоидами.

Адсорбируясь на границе раздела фаз, они образуют в поверхностном слое сетчатые и гелеобразные структуры, создающие структурно-механический барьер, который препятствует объединению частиц дисперсной фазы. Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации концентрированных суспензий.

II тип — ассоциативные, или мицеллярные, коллоиды. Их называют также полукolloидами. Коллоидные дисперсные частицы этого типа возникают при достаточной концентрации дифильных молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в агрегаты молекул, супрамолекулярные образования — мицеллы — сферической или пластинчатой формы. Примеры таких образований представлены на рисунке 4.4.

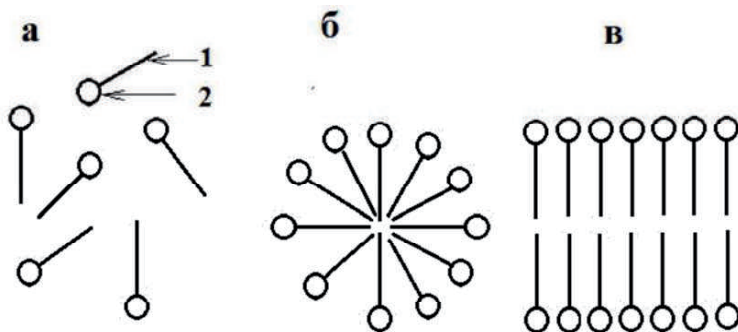


Рисунок 4.4. Растворы мицеллярных коллоидов; молекулярный раствор (а), коллоидные растворы со сферическими (б) и пластинчатыми (в) мицеллами. Дифильная молекула: 1 — углеводородный радикал; 2 — полярная группа.

Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами.

Образование мицелл характерно для водных растворов моющих веществ — щелочных солей высших жирных кислот, карбоксилатов переходных металлов и некоторых органических красителей с большими молекулами. А также они широко используются при получении неорганических золь в неводных средах, а также используются как нанореакторы при получении соответствующих наночастиц [30,31].

III тип — молекулярные коллоиды. Их называют также обратимыми или лиофильными (от греческого "филио" - люблю) коллоидами. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому их называют макромолекулами. При получении неорганических композитов, находят применение различные металлоорганические полимеры [32,33].

Разбавленные растворы высокомолекулярных соединений — это истинные, гомогенные растворы, которые при предельном разведении подчиняются общим законам разбавленных растворов. Растворы высокомолекулярных соединений могут быть приготовлены также с высоким содержанием по массе — до десяти и более процентов. Для получения растворов молекулярных коллоидов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем. Неполлярные макромолекулы растворяются в углеводородах, а полярные макромолекулы — в полярных растворителях. Вещества этого типа называли обратимыми коллоидами потому, что после выпаривания их растворов и добавления новой порции растворителя сухой остаток вновь переходит в раствор.

Растворение макромолекулярных коллоидов проходит через стадию набухания, являющуюся характерной качественной особенностью веществ этого типа. При набухании молекулы растворителя проникают в твердый полимер и раздвигают макромолекулы. Из-за своего большого размера, они медленно диффундируют в раствор, что внешне проявляется в увеличении объема полимера. Набухание может быть неограниченным, когда конечным его результатом является переход полимера в раствор, и ограниченным, если набухание не доходит до растворения полимера. Ограниченно набухают обычно полимеры с особой, «трехмерной» структурой, отличающейся тем, что атомы всего вещества соединены валентными связями. Химическая модификация полимеров путем «сшивания» их макромолекул с целью уменьшения набухания полимера является важной стадией в производстве многих материалов (дубление сыромятной кожи, вулканизация каучука при превращении его в резину).

Растворы высокомолекулярных соединений имеют значительную вязкость, которая быстро возрастает с увеличением концентрации

растворов. Повышение концентрации макромолекулярных растворов, добавки веществ, понижающих растворимость полимера, и часто понижение температуры приводят к застудневанию, т.е. превращению сильновязкого, но текучего раствора в сохраняющий форму твердообразный студень. Растворы полимеров с сильно вытянутыми макромолекулами застудневают при небольшой концентрации раствора. Высушенные студни способны вновь набухать, что является их существенным отличием от гелей.

Застудневание является важной стадией получения волокнистых материалов из растворов полимеров. Свойства растворов высокомолекулярных соединений с повышением их концентрации все больше и больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Это происходит в результате взаимодействия друг с другом отдельных макромолекул, приводящего к образованию надмолекулярных структур, оказывающих большое влияние на качества изделий (волокон, пластмасс) из полимеров.

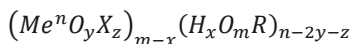
#### **4.5. Алкоксиды металлов**

Алкоксиды химических элементов образуют класс соединений, практическое значение которого велико и постоянно возрастает [24].

После опубликования первого обзора по алкоголятам металлов в 1960 г. эта области химии начала интенсивно развиваться; обзор 1967 г. содержит уже свыше 300 ссылок и обзор 1978 г. содержит 320 ссылок. К наиболее значительным успехам последних лет относятся исследования алкоголятов переходных металлов, с применением методов электронной спектроскопии, магнетохимии, рентгенографии и ЯМР-спектроскопии на основе представлений теории поля лигандов [24,34-39]. Промышленное значение алкоголятов связано с использованием их в качестве компонентов растворимых катализаторов Циглера-Натта в процессе полимеризации олефинов, а также в качестве исходных веществ, используемых для получения чистых окислов металлов [36]. В журнале Успехи химии в период после 2003 года было опубликовано 13 обзоров посвященных синтезу и применению различных алкоголятов металлов. В последние годы количество публикаций посвященных алкоголятам химических

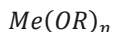
элементов уже вышло на некоторый стабильный уровень и колеблется в диапазоне  $50 \pm 13$  публикаций в год.

Алкоголяты, продукты замещения атома Н в гидроксильной группе молекулы спирта на атом химического элемента. Спиртовые производные известны сейчас почти для всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Данный класс соединений можно представить в виде следующей обобщенной формулы:



где: *Me* – химический элемент; *R* – углеводородный радикал спирта; *n* – степень окисления химического элемента в алкоголяте; *m* – основность спирта; *X* = ОН, Hal, и т.д.

В отличие от гидратированных оксидов химических элементов, свойства спиртовых производных определяются не только природой элемента, но зависят еще и от характера спиртового радикала, входящего в состав молекулы. Поэтому за основу классификации спиртовых производных различных элементов Периодической системы, принята кислотность спирта (т.е. подвижность атома водорода в спиртовом гидроксиде) и электро-отрицательность элемента [37-39]. Наибольшее распространение получили простые алкоголяты химических элементов, обладающих металлическими и металлоидными свойствами и образованных простыми одноосновными спиртами. С этой точки зрения можно выделить три группы соединений, имеющих следующей обобщенной формулой:



1. Соединения, образованные элементами с резко выраженными металлическими свойствами и радикалами спиртов, имеющих наиболее сильнокислотный характер ( $pK_{dis} \leq 10$ ), по сравнению с остальными спиртами. К этому типу относятся производные щелочных, щелочноземельных металлов и таллия(I) с фенолами, нафтолами, антролами и другими органическими соединениями ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца. Эти соединения обладают характером подобным солям и, как «соли сильных оснований и средней силы кислот», способны существовать в водном

растворе. При растворении в воде они подвергаются незначительному гидролизу, придавая раствору буферные свойства. Они не растворимы в органических растворителях (даже в абсолютированных низкомолекулярных спиртах), имеют, как правило, определенные температуры плавления, обладают высокой термической устойчивостью и практически не существуют в газообразном состоянии [37].

2. Другую группу составляют производные неметаллических и металлоидных элементов и спиртов, имеющих слабую кислотную функцию. Эти соединения представляют собой — сложные эфиры неорганических кислот. Для них характерны низкие температуры плавления и кипения, высокое давление пара, растворимость в органических растворителях и неустойчивость даже по отношению к следам воды. Молекулы таких сложных эфиров очень мало полярны, обычно сильно ассоциированы и склонны к комплексообразованию. Характерными представителями сложных эфиров могут служить, например, алкилбораты, свойства которых подробно рассмотрены в работах [40-44]. Однако следует отметить, что перечисленные общие признаки соединений этой группы в значительной степени свойственны и спиртовым производным металлов III—VIII групп Периодической системы [37-39,45-49].

3. Характерными представителями соединений третьей группы — алкоголятов, являются соединения, в состав которых входит активный металл и алкоксильный радикал спирта, константа кислотной диссоциации которого  $pK_{dis} \gg 10$ . В эту группу входят производные металлов I и II главных подгрупп, таллия(I) и алифатических спиртов. По характеру химической связи  $Me-OR$  они занимают промежуточное положение между полярными фенолятами и неполярными сложными эфирами, что и определяет своеобразие их свойств. Эти алкоголяты, как и сложные эфиры неорганических кислот, крайне чувствительны к действию влаги, иногда (как в случае Li) ассоциированы и склонны к комплексообразованию. По аналогии с фенолятами, алкоголяты этой группы способны к электролитической диссоциации (в спиртовых растворах они обладают значительной электропроводностью и иногда реагируют в ионной форме), не растворимы в органических растворителях (за исключением спиртов). Однако, в отличие от соединений первых двух классов, алкоголяты не плавятся и не перегоняются, их термическое

разложение происходит при 200—300° [37]. Сравнительные свойства алколюатов различных элементов представлены в таблице 4.1.

Талица 4.1.  
Физико-химические свойства алколюатов различных  
химических элементов [24,37-49,53]

Соединение	$m^*$	$d_4^{20}$	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C / мм Hg$	Растворимость в РОН (20°С), % по массе
NaOCH <sub>3</sub>	$\infty$	1,28	400 (разла- гается)	—	32,1
NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\infty$	—	320	—	21,8
NaOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	$\infty$	—		—	18,9
KOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	$\infty$	—		—	18,3
LiOCH <sub>3</sub>	$\infty$	1,30	310	—	12,5
LiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\infty$		325 (разлагается)	150/0,01 (возгоняется)	16,4
LiOC <sub>4</sub> H <sub>9- tert</sub>	6	1,471		110/0,1 (возгоняется)	
Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	4; 5→ $\infty$	1,25	≤140	200/0,1 (возгоняется)	2—14
Al(OC <sub>3</sub> M <sub>7-i</sub> ) <sub>3</sub>	3→4	1,07	≤140	122/4 (возгоняется)	4,3
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	1→6	0,967 6	-60	165-166	$\infty$
TiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	3,493	9,5	80 (разлагается)	7,0 и 95 (верх. и ниж. слой)
Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	3; 4	1,07	40	133/5	75
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9- n</sub> ) <sub>4</sub>	3	0,993 2	<-40	142/0,1	$\infty$
Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>4</sub>	3,3-3,6		135	160/0,1	1,5— $\infty$
Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	2		—	156/0,05	—

\*  $m$  - степень ассоциации; стрелкой показано изменение  $m$  при старении.

В последние годы начали интенсивно развиваться работы по синтезу смешанных алкоксидных соединений. Это обусловлено, прежде всего, развитием таких отраслей как нанотехнология, технология высокотемпературных сверхпроводников, радиоэлектроника и т.д. [24,50-52].

#### 4.6. Металлоорганические силоксаны

Металл органосилоксаны представляют собой новый класс соединений, чрезвычайно интересный как с теоретической, так и с практической точки зрения. Главная их особенность заключается в том, что по своему строению они занимают промежуточное положение между молекулярными соединениями и нанокомпозитам. Наиболее подробный обзор химии этих соединений сделан в работе [54].

Металл органосилоксаны (МОС) — соединения, содержащие фрагмент  $=\text{Si}(\text{R})\text{OM}$ , где М — металл. Эта область химии возникла как раздел химии кремнийорганических соединений и постепенно превратилась в самостоятельное научное направление. Большинство превращений МОС протекает с участием фрагмента  $\text{SiOM}$ , а координационные свойства входящих в них металлов играют в решающую роль формировании их структуры.

Интенсивное изучение индивидуальных металл органосилоксанов началось в 1950-х гг., основные результаты этих исследований отражены в ряде обзоров и монографий [55,36]. Параллельно проходило изучение олигомерных и полимерных соединений класса МОС, содержащих металлосилоксановые фрагменты в составе органосилоксановой цепи [56]. Некоторые из этих соединений буквально в первые годы после их получения стали объектами промышленного производства [57]. Полимерные МОС нашли разнообразное применение в технике, например, в качестве термостабилизаторов, жаростойких покрытий, вспомогательных компонентов для полимерных композиционных материалов, и многотоннажных полимерных продуктов, таких как гидрофобизаторы строительных материалов.

Развитие современного материаловедения привело к созданию функциональных материалов, обладающих специальными



свойствами, изготовленных на основе полимерных МОС. Так были созданы: термостойкая керамика нового поколения и нанокмпозиционные материалы, обладающие необычными электрофизическими, нелинейно-оптическими, магнитными и др. свойствами, а также полимерные полупроводники. Была выявлена возможность использования высокотемпературных превращений в олигомерных МОС, для получения нанокмпозитивов с парамагнитными и ферромагнитными свойствами. Другим направлением применения МОС является синтез прекурсоров, исходных полимерных веществ, предназначенных для получения стойкой высокотемпературной керамики.

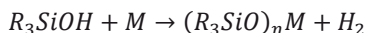
Установлено, что при синтезе МОС, в их структуре, происходит самоорганизация атомов металлов, что приводит к формированию особых кластеров. Такие металлические кластеры представляют исключительный интерес для управления магнитными, электрофизическими и другими полезными свойствами наносистем, получаемых с использованием соединений типа МОС, как основы для получения металлосодержащих наночастиц.

За последние 20 лет наиболее интересные результаты в химии металл органосилоксанов получены при проведении исследований в следующих направлениях:

- разработка новых методов формирования металл силоксанового фрагмента. Это привело к обнаружению новых структурных типов МОС и позволило расширить диапазон ионов металлов, вводимых в силоксановый фрагмент;
- изучение своеобразных химических превращений МОС;
- развитие обобщенных представлений, описывающих формирование структуры МОС;
- создание концепции, которая интерпретирует закономерности перегруппировок металл органосилоксановых фрагментов в структуре МОС;
- применения МОС в качестве каталитических систем для процессов органического синтеза.

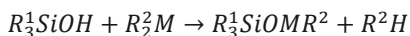
Способы создания металл силоксанового фрагмента весьма разнообразны. Некоторые методы, разработанные еще в предыдущие годы, используются в современных работах в модифицированном виде. Один из первых способов основан на взаимодействии

органоцианолю с активными металлами, такими как щелочные металлы, цинк и алюминий.



$M = K, Na, Zn, Al$ ;  $n$  — степень окисления металла.

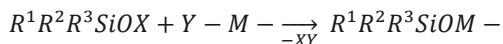
В настоящее время этот метод сохранил препаративное значение преимущественно для получения органоцианолютов щелочных металлов, по аналогии с алкоксидами щелочных металлов. Менее распространена методика, использующая реакцию органоцианолю с металлоорганическими соединениями:



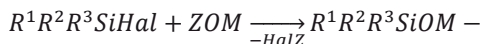
$R^1 = Me, Et, Ph$ ;  $R^2 = Me, Et$ ;  $M = Zn, Cd$ .

Обычно, такая реакция сопровождается выделением соответствующего углеводорода, но в некоторых случаях происходит изменение строения углеводородного лиганда металла.

Наиболее универсальный метод синтеза МОС основан на гетерофункциональной конденсации, которая может быть проведена различными способами. Этот метод позволяет получать как индивидуальные, так и олигомерные МОС ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  и  $R^5$  — органические заместители).

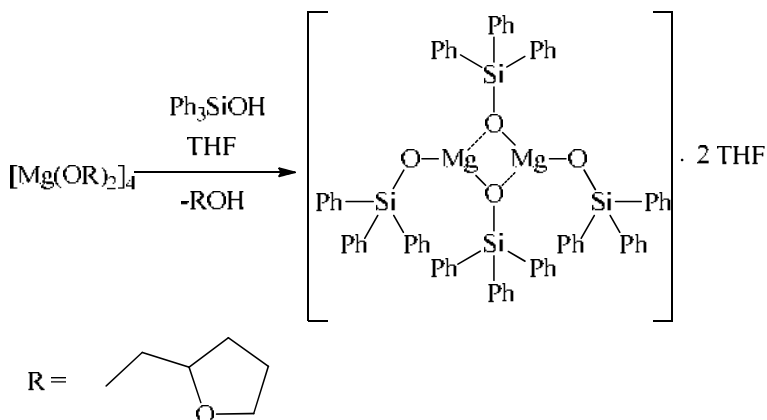


$X = H, R^5, Ac$ ;  $Y = Hal, R^4O, AcO$ ;

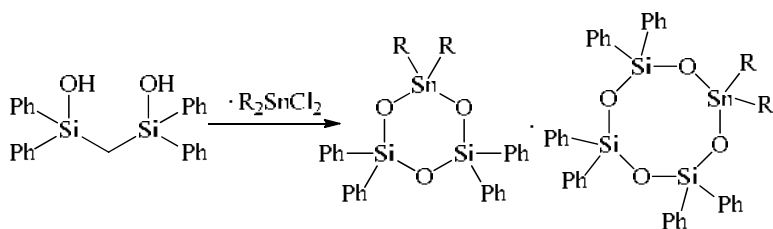


$Z = H, R^4$ .

Сочетание  $X = R$ ,  $Y = Hal$  удобно для получения полимерных соединений класса МОС. Это связано с тем, что низкомолекулярный продукт, который образуется в результате конденсации ( $R^4Hal$ ), не приводит к деструкции полимерной цепи готового продукта [58]. Если самоконденсация силанола  $R_3SiOH$  возникают кинетические или стерические затруднения, то, например, можно использовать металлоорганические производные с  $Y = OR$  [59]:

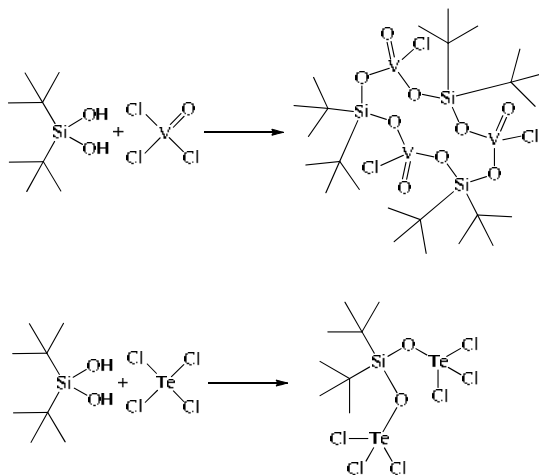


Гетерофункциональную конденсацию силанолов с галогенидами металлов ( $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{Hal}$ ) применяют в тех случаях, когда у атома кремния (или у атома металла) находится разветвленная группа (*i*-пропильная или *трет*-бутильная) [60]:

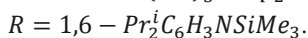
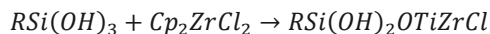
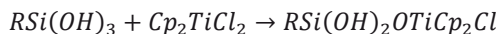


$\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$ .

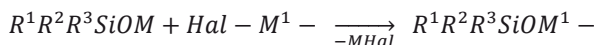
При синтезе МОС путем взаимодействия органо-силандиолов с галогенидами металлов, нередко происходит лишь частичное замещение атомов Cl органическими силокси-группами [61]:



Если в исходном кремнийорганическом соединении, у атома Si находится Вu-группа, можно получить производные с одной или двумя Ср-группами у атома металла, что недостижимо при использовании исходных соединений с Et- и Ph-заместителями у атома кремния. Наличие разветвленной группы у атома кремния, позволяет использовать в таких реакциях, не только, диорганосиландиолы, но и органосилан-триолы. У триолов, в этом случае, самоконденсация будет затруднена [62]:



Широко распространен вариант гетерофункциональной конденсации, через взаимодействие органосилан-олятов щелочных металлов с галогенидами поливалентных металлов (M<sup>1</sup>). Такой процесс носит название обменной реакции:



Эта реакция наиболее универсальна, с ее помощью были получены МОС, содержащие Mg, Zn, Al, Ga, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu и другие металлы [56]. Таким образом, был существенно расширен ряд

металлов, вводимых в металл силоксановый фрагмент[63,64]. Решающую роль, в развитии возможностей этого метода, сыграло использование объемных органических групп у атома кремния. Кроме того, обменные реакции позволили синтезировать полиэдрические МОС на основе трифункциональных кремнийорганических фрагментов  $RSiO_{1.5}$ . В результате была синтезирована новая группа МОС с необычной архитектурой каркасов.

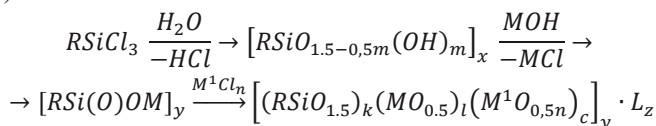
Общая схема реакции состоит из следующих стадий:

- гидролиз органического производного трихлорсилана;
- щелочное расщепление полисилоксана;
- обменное взаимодействие полученных органических силанолатов с галогенидами поливалентных металлов.

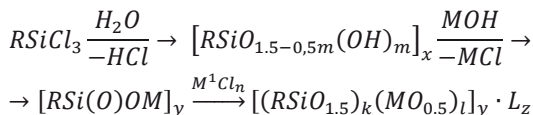
Продукт первой стадии процесса — полисилоксан — содержит силанольные группы  $Si-OH$ , которые способны к самоконденсации, сопровождающейся отщеплением воды. Это приводит к частичному удалению металла из реакционной среды, в виде гидроксида. Поэтому, на стадии расщепления полисилоксана, необходимо ввести дозированное количество металлического натрия, совместно со щелочью (на приведенной далее схеме реакции он не показан). Введенный металлический натрий реагирует с силанольными группами; что позволяет свести к минимуму возможность процесса их самоконденсации.

Известны [65] два возможных способа проведения реакции: частичное (а) и полное (б) замещение силанолатных групп  $SiOM$  атомами поливалентного металла  $M$

а)



б)



$M = Na, K$ ;  $M^1 = Cu, Ni, Co, Mn, La, Nd, Gd, Dy$ ;  $R = Ph, Vin, Et$ ,  $L = EtOH, Bu^nOH, H_2O$ ;  $n$  – степень окисления  $M^1$ .

Большинство из соединений, которые были синтезированы по указанной схеме, имеют свои структуры в форме призмы. В некоторых случаях структура получаемых соединений имеет вид скошенной призмы. При этом возникновение такой формы у молекулы не зависит от того, каким образом они были получены. То есть вне зависимости от того, явились ли они результатом частичного или полного замещения силанольных групп. Основной особенностью формы структуры этих молекул является то, что в основаниях образующих их приз, расположены циклосилоксановые фрагменты. Пример одной из таких структур представлен на Рисунок 4.5. Фактически по своему внешнему виду молекулы этих соединений представляют собой нано трубки и эти вещества можно с полным основанием отнести к супрамолекулярным соединениям.

Помимо рассмотренных выше способов формирования фрагментов Si-O-M, существует метод, основанный на расщеплении силоксановых звеньев соединениями металлов, который представляет особый интерес. Это явление было обнаружено при действии галогенидов металлов на соединения с силоксановой связью:

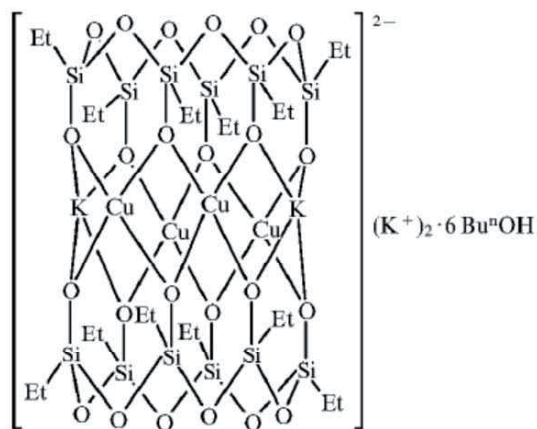
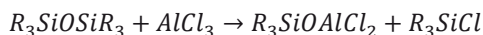
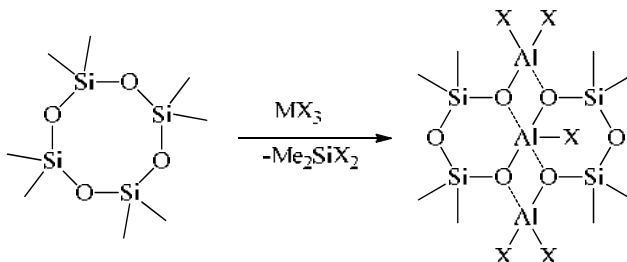


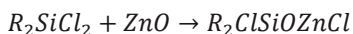
Рисунок 4.5. Структурная формула смешанного силоксанолята калия и меди типа  $[(EtSiO_{1.5})_6(KO_{0.5})(CuO)_2]_2 \cdot (K^+)_2 \cdot 6Bu^nOH$ , который имеет форму призмы или нанотрубки [54].

Было также обнаружено, что некоторые галогениды и алкильные производные металлов расщепляют силоксановую связь в органосилоксановых циклах.

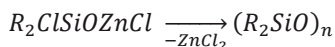


M = Al, Ga; X = Hal, Alc.

Для формирования металл-силоксановых фрагментов обнаружен еще один необычный способ, основанный на взаимодействии органохлорсиланов с оксидом цинка [66]:



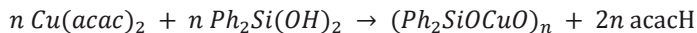
Образующиеся МОС представляют собой промежуточные реагенты при синтезе полисилоксанов. Образование полимерного соединения класса цинкорганосилоксана происходит с участием координационных мостиковых связей:



R = Me, Ph.

Данный метод позволяет формировать силоксановые фрагменты безгидролизным способом. Таким способом, впервые удалось получить полностью растворимый продукт, представляющий собой высокомолекулярный полиметилсилесеквиоксан  $(MeSiO_{1,5})_n$ , с молекулярной массой ~25000, на основе  $MeSiCl_3$ .

Завершая рассмотрение синтетических методов в химии МОС, обратим внимание на возможность применения механохимической активации для получения МОС. Такой подход позволяет проводить процесс в отсутствие растворителей. Примером его реализации может служить взаимодействие ацетилацетоната меди и дифенилсиландиола [67]:



Разнообразие существующих синтетических подходов к формированию фрагмента Si—O—M, обусловило большое количество исследований, посвященных их получению. Особенно широкое развитие получил метод, основанный на расщеплении силоксановой связи металлоорганическими соединениями. В свою очередь сами органические металл-силоксаны служат реагентами для синтеза ряда силоксанов, которые невозможно получить другими способами. Так, расщепление каркасных органических металл-силоксанов, с помощью электрофильных реагентов, приводит к образованию стереорегулярных циклических силоксанов.

С теоретической точки зрения особое внимание привлекают вопросы, связанные с особенностями строения органических металл-силоксанов, в том числе факторы, приводящие к формированию у них определенного структурного типа. Установлено, что во многих случаях конечный продукт является результатом перегруппировки, первоначально образующегося органического металл-силоксана. Подобные перегруппировки приводят к неравномерности распределения кремния и металла между продуктами реакции. Часто образуются соединения, обогащенные, соответственно, металлом или кремнием. В предельном случае, металл может быть полностью выведен из силоксановой матрицы в виде оксида. Предложены эффективные способы торможения и, наоборот, ускорения процесса перегруппировки в зависимости от стоящих задач. Отмечено, что не склонные к перегруппировкам устойчивые структуры, возникают в тех случаях, когда в заполнении координационной сферы иона переходного металла участвуют крупные анионы. К таким анионам, прежде всего, относится силанолят-анион.

Возможно создание сферических как фуллерены, органосилоксановых молекул, на основе каркасных органических металл-силоксанов. Получение таких соединений другими методами представляет собой весьма трудную задачу [68]. Квантово-химическими расчетами показано [69,70] что при определенных структурных параметрах также теоретически возможно образование конструкций в форме нанотрубок.

В перспективе следует ожидать появления класса катенановых органических металл-силоксанов. Уже получен один из



представителей этого класса. Это соединение обладает весьма необычной топологией, его молекула включает два взаимопроникающих бициклических фрагмента [71].

Основное практическое применение органические металл силоксаны находят в качестве катализаторов, причем, как правило, каталитические свойства, обусловлены природой переходного металла. В последнее время особое развитие получили работы по синтезу комплексов металлов с низкими координационными числами, содержащие объемные органические заместители у атома кремния. Они обладают специфическими физико-химическими свойствами, обусловленными необычным электронным строением. В частности, такие соединения обнаружены у вольфрама, и они перспективны для создания современных материалов для электронной техники.

Значительным потенциалом в качестве каталитических систем обладают олигомерные органические металл силоксаны. Первоначально их использовали как аналоги неорганических силикатов в процессах нефтехимического синтеза. Впоследствии была обнаружена их активность в других промышленно важных реакциях, в частности в конверсии галогенуглеводородов и в процессах обменного галогенирования. Следует отметить, что в случае олигомерных органических металл силоксанов, важную роль играет, не только природа металла, но и тип силоксановой матрицы, который определяет доступность каталитического центра.

#### **4.7. Неорганические связующие на основе различных соединений химических элементов**

Одним из распространенных типов термостойких связующих для композиционных материалов, являются связующие на основе гидроксонитратов и гидроксохлоридов алюминия. Получение основных солей алюминия было разработано для использования этих солей как связующих для грануляции адсорбентов на основе цеолитов [72]. Коллоидно-химические и связующие свойства основных солей алюминия зависят от соотношения  $Al/NO_3$  в их молекулах, с увеличением основности солей, возрастает pH, степень полимеризации и, соответственно, вязкость их растворов. При

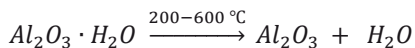
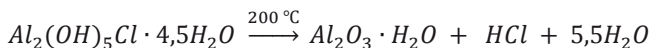
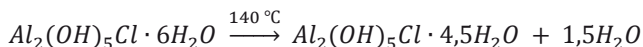
$Al/NO_3 = 1/2$  раствор опалесцирует, и реально являются коллоидными растворами. Растворы солей с  $Al/NO_3 > 2$  — представляют собой студни, при содержании менее 81 % воды.

Гидроксонитраты алюминия используют в качестве связующих в виде растворов или золь. Основные соли алюминия состава  $Al(OH)_2NO_3$ ,  $Al_2(OH)_5NO_3$ ,  $Al_3(OH)_8NO_3$ ,  $Al_4(OH)_{11}NO_3$  (данные условные брутто-формулы, не отражают входящие в молекулы основных солей: аква-, гидроксо-, оксо- и других групп) готовят, растворяя свежесажженный гидроксид алюминия в стехиометрическом количестве азотной кислоты.

Чтобы материал, полученный при использовании гидроксонитратов в качестве связующих, был водостоек (например, гранулы цеолитов), его подвергают прокаливанию при 450÷550 °С. В результате термообработки образуется  $Al_2O_3$ , а прочностные свойства материала повышаются [73].

При получении гидроксохлоридов алюминия и циркония, свежесажженный гидроксид соответствующего элемента растворяли в концентрированной (36 %) соляной кислоте, количество которой рассчитывали исходя из условия получения основных солей следующего состава:  $Al_2(OH)_5Cl$  и  $Zr(OH)_2Cl_2$  [74]. Прозрачные растворы затем выпаривали до содержания соответственно  $Al_2O_3$  — 25÷27 %,  $ZrO_2$  — 31÷35%, при дальнейшем повышении концентрации наблюдается стеклование их растворов.

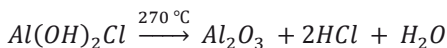
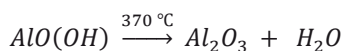
В соответствии с данными [75], разложение гидроксохлорида алюминия при нагревании протекает по следующей схеме:



На основе гидроксохлоридов кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, были получены связующие в работе [76]. Такие связки являются аналогами гидроксохлоридной алюминиевой связки и относятся к группе кислых связок. По сравнению с гидроксосолями алюминия и циркония, они имеют ряд недостатков: первые три

элемента дают окрашенные соединения, а кроме того все они в присутствии оксидов кремния дают эвтектики с достаточно низкими температурами плавления. Это затрудняет их использование в термостойких, огнеупорных композитах, хотя в некоторых особых случаях они могут успешно использоваться. Элементы с *3d*-орбиталями и Cd образуют хорошо растворимые в воде основные соли, дающие при растворении основные ионы, представляющие собой димерные комплексы  $Zn_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Cd_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Ni_2(OH)_2^{2+}$ . При повышении концентрации соли образуются более высокополимерные группировки. Получают связующие вещества, растворением свежесажженных гидроксидов в HCl при нагревании. Далее раствор концентрируют, упариванием. Таким путем удастся получить связки со степенью основности 15÷50 % и плотностью 1,4÷1,8 г/см<sup>3</sup>. Повышение плотности связки увеличивает ее вяжущую активность.

Предложен способ получения гидроксохлоридов алюминия термоллизом  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  [77]. Водный раствор продукта термоллиза, по валовому составу отвечающий 5/6 гидроксохлориду алюминия, содержит некоторое количество примесей гидроксохлоридов алюминия другой основности. Этим способом можно получать продукты с отношением Al/Cl от 1,1 до 2,3 и различной растворимостью в воде. Термические превращения продукта термоллиза реализуются по схеме:



Растворимость в воде 5/6 гидроксохлорида алюминия, полученного пептизацией свежесажженного гидроксида алюминия хлористоводородной кислотой, повышается после его высушивания с последующим растворением. Это явление связано с разрушением высокополимерных образований и образованием большего количества олигомерных частиц в получаемом продукте.

Использование гидроксохлоридных связок позволяет получать более плотную корундовую керамику, чем при использовании связки

на основе поливинилового спирта и других органических связующих. Исследование вяжущих свойств связующих на основе гидроксосолей алюминия  $[Al_2(OH)_nX_6]$ , где X -  $Cl^-$  или  $NO_3^-$  показало, что хорошими связующими свойствами обладают гидроксосоли с  $n = 4,5$ . При увеличении основности ( $n = 5$ ) или кислотности ( $n = 4$ ) связующая способность падает [75]. Связующим, при применении гидроксосолей алюминия, является низкотемпературная форма  $\gamma-Al_2O_3$ , которая образуется при термической обработке, соответствующих солей [78].

Следующим интересным классом неорганических связующих являются материалы на основе гидроксонитратов циркония. Известно, что у нитрата циркония, в интервале температур от 110 до 250 °С, после ухода групп  $NO_3$ , происходит усложнение структуры его катионных комплексов. Кроме того, с увеличением концентрации соли в растворе возрастает степень их полимеризации. Исходя из этого, были приготовлены связующие на основе раствора нитрата циркония с концентрацией 60 % [79]. Раствор подвергали кипячению, что приводило к гидролизу соли циркония и образованию коллоидного раствора его гидратированного оксида. Полученный раствор упаривали до плотности  $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$ . Образовавшийся в результате вязкий опалесцирующий раствор являлся весьма устойчивым по времени и сохранял устойчивость при разбавлении. Полученное таким образом вязкое связующее, содержит 33 %  $ZrO_2$  ( $\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$ ), имеет в своем составе 30,8 %  $NO_3$ , что отвечало мольному отношению  $NO_3/ZrO_2 = 0,97$  против 2 в исходной соли циркония.

Результаты испытаний полученного связующего представлены на рисунке 4.6. При нагревании, такое связующее превращалось в высокодисперсный диоксид циркония. Его применение привело к улучшению спекаемости и уменьшению в два раза пористости изделий, по сравнению с плотностью изделий на поливиниловом спирте. Вид представленных зависимостей указывает на то, что при изготовлении изделий наблюдается два взаимно противоположных процесса. Первый связан с потерей воды и остатков анионных групп и, соответственно, исчезновению координационных связей, обусловленных координацией воды и гидроксо-групп. Эти процессы протекают на начальном этапе термообработки и приводят к снижению прочностных характеристик материала с использованием данного связующего.

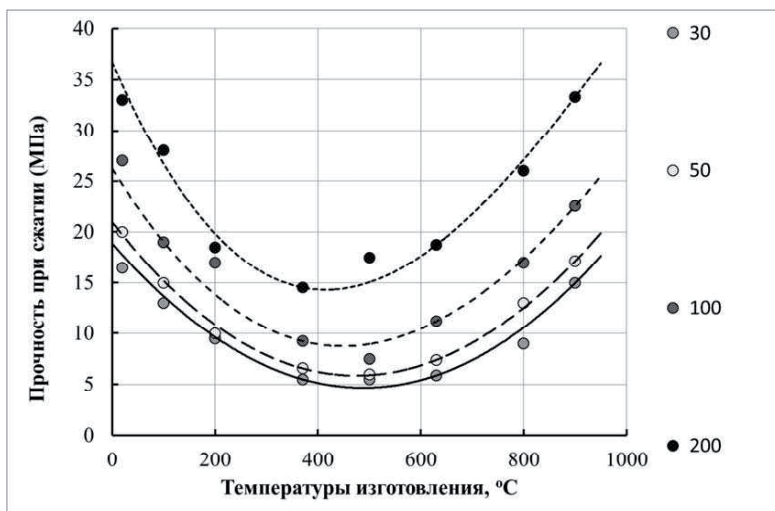


Рисунок 4.6. Использование связующего на основе гидроксонитратов циркония, для получения термостойких композиционных материалов.

В качестве наполнителя использовался порошок циркона с размером частиц:  $63 \div 160$  мкм.

Давление прессования при изготовлении материала: 30, 50, 100, 200 МПа.

Второй процесс, связанный с увеличением прочности материала при более высокой температуре обработки, обусловлен активацией процессов спекания и диффузионного переноса материала связующего. Этот процесс происходит при весьма низкой температуре и связан с высокодисперсным характером частиц связующего. При анализе полученных данных был обнаружен интересный эффект, который представлен на рисунке 4.7. На этом рисунке представлено изменение положения минимума на кривых зависимости прочности материала от температуры его изготовления. Из него видно, что при повышении давления при изготовлении материала, положение минимума смещается в сторону низких температур. Этот эффект обусловлен уменьшением толщины пленки связующего между частицами наполнителя, и соответственно, увеличению скорости переноса вещества к межфазной границе и облегчению процессов спекания. Аналогичные материалы могут быть получены и при использовании хлоридных систем.

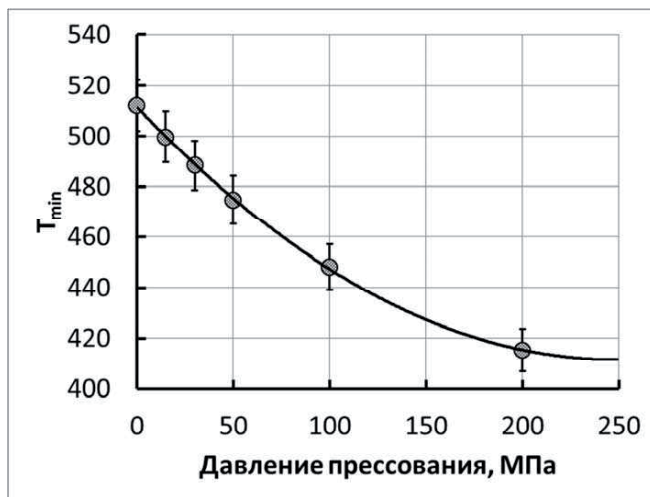


Рисунок 4.7. Изменение положения температурного минимума на кривых зависимости прочности материала от температуры спекания при использовании гидроксонитратного циркониевого связующего, от величины давления прессования.

Известны связующие на основе гидроксокомплексов хрома. Разработаны [80] способы получения связки на основе солей хрома. Соединения хрома хорошо изучены как дубители, причем установлена полимерная природа солей хрома. В зависимости от степени основности солей изменяется молекулярная масса и число атомов хрома в молекуле в нитратных солях хрома:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_4$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Cr}_4(\text{OH})_7](\text{NO}_3)_5$ .

При растворении гидроксида хрома в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  удавалось получить вязкие растворы с основностью 83 %, при растворении в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 60% при плотности растворов 1,65 г/л; при более высокой концентрации растворы стеклются [75].

Активность связующих растет в ряду соединений хрома с различными анионами:  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом, имеется прямая корреляция между поляризуемостью аниона цементирующей фазы и прочностью материала. Повышение отношения количества жидкой и твердой фаз существенно снижает прочность. Кроме того, прочность материалов растет, при одинаковой основности, при увеличении плотности связующего [75]. Этот факт еще раз подтверждает эффект обнаруженный при получении материалов на основе гидроксонитратного циркониевого связующего.

Связка на основе гидрокосульфата хрома проявляет хорошие адгезионные свойства к меди и латуни ( $2,0 \div 2,7$  МПа) и удовлетворительные — к бронзе и стали ( $0,7 \div 1,0$  МПа). По живучести связки располагаются в ряд:  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ .

Синтез гидроксохроматов алюминия, магния, циркония осуществляли растворением свежесожденного, промытого и отфильтрованного гидроксида соответствующего элемента в оксиде хрома (VI); последний прибавляли до различной степени основности [81]. Таким способом были получены гидроксохроматы со степенью основности  $20 \div 50$  %. В зависимости от степени основности гидроксохроматы обладают различной растворимостью в воде. В качестве связок использованы концентрированные водные растворы солей следующих составов:  $\text{AlOHCrO}_4$ ,  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , поскольку они имеют наибольшую растворимость. Область существования основных солей заданного состава ограничивается определенным интервалом pH. Установлено, что для гидроксохромата алюминия этот диапазон находится в области  $\text{pH} = 4,5 \div 5$ ; магния —  $6,5 \div 7$ ; циркония —  $5,5 \div 6$ . Концентрирование гидроксохроматных растворов осуществляют выпариванием под вакуумом. Установлено, что максимальной адгезией к различным наполнителям обладают  $50 \div 55$  % растворы плотностью  $1,60 \div 1,65$  г/см<sup>3</sup>. При дальнейшем повышении концентрации растворы загустевают, а затем переходят в стеклообразное состояние.

Основными продуктами термического разложения этих связующих являются тонкодисперсные высокоогнеупорные оксиды, хотя материалы на основе хром содержащих систем, вследствие наличия окраски у соединений хрома, имеют худшие показатели по теплопроводности.

#### **4.8. Растворимые силикаты, как прекурсоры в золь-гель технологии получения нанокмполитов**

Растворимые силикаты натрия и калия (растворимые стекла) представляют собой вещества в аморфном стеклообразном состоянии, характеризующиеся определенным содержанием оксидов —  $\text{M}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , где М — это Na и К. Мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  составляет

2,6÷3,5 при содержании  $\text{SiO}_2$  69÷76 масс. % для натриевого стекла и 65÷69 масс. % — для калиевого.

Кислотостойкие строительные материалы на основе жидкого стекла находят широкое применение в строительстве в качестве силикатных полимербетонов, замазок, шпатлевок и т.п. Растворимые силикаты натрия (жидкие стекла) используются как связующие компоненты для изготовления жаропрочных, химически стойких материалов. Жидкие стекла обладают высокой когезионной прочностью, легки и безопасны, имеют низкую стоимость, не подвергаются коррозии, не испаряют пожароопасных летучих компонентов и не ухудшают окружающую среду в процессе эксплуатации.

В последние годы получило интенсивное развитие направление в технологии керамики и неорганических композитов - формование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов. Естественно, в первом ряду таких материалов стоят продукты на основе кремнезелей, которые, в данном случае, являются продолжением ряда жидких стекол, при устремлении силикатного модуля к бесконечности [5].

Практическое использование жидких стекол осуществляется по следующим направлениям. Первое направление связано с проявлением жидким стеклом вяжущих свойств — способности к самопроизвольному отвердеванию с образованием искусственного силикатного камня. Уникальной способностью жидкого стекла являются также его высокие адгезионные свойства к подложкам различной химической природы. В этих случаях жидкое стекло выступает в качестве химической связки для склеивания различных материалов, изготовления покрытий и производства композиционных материалов широкого применения.

Второе направление предусматривает применение жидких стекол в качестве источника растворимого кремнезема, т.е. исходного сырьевого компонента для синтеза различных кремнеземсодержащих веществ — силикагеля, белой сажи, цеолитов, катализаторов и носителей для них, кремнезоля и др.

Третья область относится к применению силикатов щелочных металлов в качестве химических компонентов в составе различных веществ. Это направление предусматривает использование жидкого



стекла в производстве синтетических моющих средств, для отбели и окраски тканей, при производстве бумаги и т.д.

Процессы, которые происходят при отверждении, достаточно сложны и многообразны. Современный взгляд на общее представление об отверждении жидкого стекла как такового и в составе различных гомогенных и гетерогенных систем, наиболее широко встречающихся в практике, представлен в ряде обзоров [2,4,82]. Выполняя функцию склеивающего или связующего материала, жидко стекольная система переходит из жидкого состояния в твердое состояние различными способами. Можно разделить их на три типа:

- 1) потеря влаги испарением при обычных температурах;
- 2) потеря влаги системой при последующем нагревании выше 100 °С;
- 3) переход в твердое состояние путем введения специальных реагентов, которые называют отвердителями. Естественно, что эти три типа могут использоваться в сочетании.

В растворах силикатов степень полимеризации анионов, как известно, зависит от двух факторов — силикатного модуля и концентрации раствора. Каждый раствор имеет некоторое распределение анионов по степени полимеризации. На полимерное распределение накладывается распределение анионов по зарядам, которое также определяется этими двумя факторами.

Метасиликат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , высокомодульные силикаты натрия, также известный как водное стекло или жидкие стекла, представляют собой неорганические соединения, которые легко растворяется в воде. Насыщенный раствор является вязким с плотностью около  $1,4 \text{ г/см}^3$  и имеет рН около 12,5. Жидкие стекла синтезируют путем реакции коммерческого кварцевого песка с гидроксидом натрия и / или карбонатом натрия при повышенной температуре и давлении. Учитывая широкое изобилие и недорогой характер этих реагентов, жидкое стекло, пожалуй, наименее дешевый источник промышленного кремния. Полярная природа молекулы (ионных пар  $\text{Si-O}^-$  и  $\text{Na}^+$ ), с одной стороны делает его легко растворимым в воде и, с другой стороны, предотвращает самопроизвольное образование больших поликонденсационных соединений соответствующих гидратированным оксидам кремния или гелеобразования за счет электростатических эффектов. Кроме того, он

прост в обращении и не представляет опасности воспламенения, что может происходить с алкоксидами кремния, такими как ТЭОС или ТМОС. Кроме того он химически устойчив в долгосрочной перспективе при стандартных условиях использования и хранения. Следовательно, этот тип предшественника сочетает в себе большинство из ключевых преимуществ, необходимых для производства нанокompозитов на силикатной основе в промышленном масштабе.

### Литература

1. Figovsky O., Beilin D., Advanced Polymer Concretes and Compounds @ CRC Press, Tailor & Francis Group, 2013, 245 pp.
2. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996.
3. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, 1982, 1127 с.
4. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло (получение, свойства и применение) – М., 1956
5. Кудрявцев П.Г., Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения, Золь-гель процессы получения неорганических материалов, тез. Докл. семинара, Пермь, 1991, с. 3-5.
6. Christophlien P. Glastechn. Ber., 1985, 85, N 11, S. 308.
7. Porter M.R., Handbook of Surfactants. Blackie, Glasgow (UK), 1994.
8. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах, Нанотехнологии в строительстве (Nanobuild), №3, (2012), с. 6-21
9. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б. Методы получения золь-гелей оксигидратов металлов, используемых в качестве связующих для формирования неорганических композитов, Сб. научн. трудов. Композиционные материалы на основе дисперсных систем, Екатеринбург: УрО РАН, 1994, с. 21-29.
10. Баженов А.В. Коллоидно-химические основы непрерывной ионообменной технологии гидрозоля кремнезема, дисс. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
11. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 263 с.

12. Получение и применение гидрозолей кремнезема. Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1979, с. 137.
13. Пospelов А.А., Скороходова И.Е. Методика приготовления золя кремневой кислоты, используемого для формования неорганических сорбентов. В сб.: Химия и технология неорганических сорбентов, Пермь, ППИ, 1979, с. 92-94.
14. Пospelов А.А., Галкин Ю.М. Анализ способов получения и разработка безотходной технологии кислого золя кремнезема. В сб.: Химическая подготовка огнеупорного сырья. Л.: ЛТИ, 1984, с. 33 - 41.
15. Лайб Д.Ф. Патент США 4124471. Регулирование размера частиц золя кремнезема, Заявл. 22.08.77, опубл. 7.11.78 МКИ В 01 D 13/02.
16. Лейси Р.И., Леб С. В Кн.: Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976.
17. Липкинд В.А., Дрожженников С.В. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979, с. 26 - 31.
18. Шенкер Х.А. Патент США 4147605 Способ электродиализного изготовления зольей. Заявл. 14.04.77., опубл. 03.04.79 МКИ В 01 В 13/02.
19. Фролов Ю.Г., Градский А.С. Получение гидрозолей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979,
20. Пospelов А.А., Крылов В.Н. Применение зольей и золь—гель методов в технологии синтеза сорбентов. В сб.: Химия и технология неорганических сорбентов. Пермь, ППИ, 1979.
21. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Вольхин В.В. Получение и стабилизация растворов оксидов металлов, Семинар: Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Пермь, 1991, с. 33.
22. Гордова И.Р., Кондратьев Ю.И., Куркин В.П. Неорганические стекла и изделия на их основе для волоконнооптических систем связи и датчиков. В сб.: Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1989, т. 2, с. 175.

23. Получение оксида алюминия особой чистоты: обзорная информация. Серия: Реактивы и особо чистые вещества. М.: НИИТХИМ, 1987, 40 с.
24. Kudryavtsev P.G. Alkoxides of chemical elements - promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries; Journal "Scientific Israel - Technological Advantages", Vol. 16, N 2, 2014, p. 147-170
25. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide, Anal. Chem., 1956, 28 (12), pp. 1981–1983, DOI: 10.1021/ac60120a048.
26. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б. Динамика изменения размеров частиц неорганических полимеров в растворах, Конф.: Формирование поверхности и межфазные взаимодействия в композитах, Ижевск, 1988, с. 58.
27. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Молодчикова С.И. Закономерности изменения вязкости гидрозолей кремнезема // Коллоид. журн. 1983. Т. 45, № 5. С. 970-975.
28. Кудрявцев П.Г., Колтаков А.И. Реологические исследования гелеобразования, Реофизика и теплофизика неравновесных систем - 4.1, Неравновесные процессы в гетерогенных средах: Междунар. школа-семинар, Минск, 1991, с. 164.
29. Гегузин Я.Е. Капля, М., Наука, 1973, 160 с.
30. Третьяков Ю. Д. и др. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов, Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974—998.
31. Miura K. et al. Nano-reactor for producing high performance nanomaterials, Chem. Eng. News. 2007. V. 62. P. 5655-5660.
32. Silverman, et al. Organometallic compounds and polymers made therefrom, United States Patent 5,786,392, July 28, 1998
33. Silverman, et al. Organometallic compounds and polymers made therefrom, United States Patent 5,637,745, June 10, 1997
34. Bradley D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I., Singh A. Aryloxo Derivatives of Metals, Academic Press, 2001.
35. Mehrotra R.C., Singh A.. Organometallic Chemistry, NAI, 2004, 617 p.
36. Bradley D.C, Fisher K.J., M. T.P. International Rev. Sci. General Chem. of Transition Metals, ed. D.W.A. Sharp, 5, part 1, Butterworth's, London, (1972), 65.

37. Турова Н.Я., Новоселова А.В.. Спиртовые производные щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I), Успехи химии, т. 34, 3, 1965, с. 385-433.
38. Пенкось Р. Алкоголяты алюминия, Успехи химии, 37, 4, (1968), с. 647-676.
39. Bradley D.C. Metal Alkoxides and Dialkylamides, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 15, (1972), 259.
40. Toussaint R., *Rev. chim. industr.*, 39, (1930), 162.
41. Toussaint R., *Rev. chim. industr.*, 39, (1930), 226.
42. Toussaint R., *Rev. chim. industr.*, 39, (1930), 290.
43. Toussaint R., *Rev. chim. industr.*, 39, (1930), 322.
44. Byrkit G.D., Soule E.C., *Chem. and Eng. News*, 22, 1903 (1944).
45. Левицкий М., Завин Б.Г., Биляченко А.Н. Химия металлорганосилоканов. Современные тенденции развития и новые концепции, Успехи химии, 76, (2007), с. 907-926
46. Иванов, С.В. Получение особо чистых исходных веществ для нанотехнологии, М., РФ (2005).
47. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний - Наука, Москва, (1968)
48. Tretyakov Yu.D. Self-organization processes in the chemistry of materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2003, 72 (8), 651–679, DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000836
49. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров, Успехи химии, 75, (2006), 715
50. Роко М.К., Уильямс Р.С. и Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М., «Мир», (2002).
51. Беляков А.В., Методы получения неорганических неметаллических наночастиц. М., Изд. центр РХТУ им. Менделеева, (2003).
52. Пул Ч, Оуэнс Ф., Нанотехнологии, М., Техносфера, (2004).
53. Стрельникова, И.Е. Особо чистые алкоголяты металлов для получения оксидных систем, Москва, (2005).
54. Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N., Chemistry of metallasiloxanes. Current trends and new concepts, *Russ. Chem. Rev.*, 2007, 76 (9), 847–866, DOI: 10.1070/RC2007v076n09ABEH003691.

55. Coates G.E., Aylett B.I., Green L.H.. Organometallic Compounds. Groups IV and V. Chapman and Hall, London, 1979.
56. Жданов А.А., Левицкий М.М.. В кн. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. (Под ред. В.В. Коршака). Наука, Москва, 1988, С. 143
57. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М.. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. Химия, Москва, 1973
58. Sugama T., Carciello N., Rast S.L. Zirconocene-modified polysiloxane-2-pyridine coatings. *Thin Solid Films*, Vol. 258, 1–2, 1995, P. 174–184, doi:10.1016/0040-6090(94)06411-3
59. Sobota P., Przybylak S., Ejfler J., Kobylka M., Jerzykiewicz L.B. Synthesis and structural characterization of magnesium and titanium siloxanes. *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 334, 2002, Pages 159–164, doi:10.1016/S0020-1693(02)00744-2
60. Beckmann J., Jurkschat K. Stannasiloxanes: from rings to polymers, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 215, 1, 2001, P. 267–300, doi:10.1016/S0010-8545(01)00319-8
61. Gosink, H.-J., Roesky, H. W., Noltemeyer, M., Schmidt, H.-G., Freire-Erdbrügger, C. and Sheldrick, G. M. (1993), Modellreaktionen zur Verankerung von Molybdän-und Vanadium-Oxiden auf Silicium-Sauerstoff-Oberflächen. *Chem. Ber.*, 126: 279–283. doi: 10.1002/cber.19931260202
62. Voigt A., Murugavel R., Roesky H.W., Schmidt H.G. Syntheses, spectroscopy and crystal structures of new group 4 metallasiloxanes, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 436–437, 1997, P. 49–57, doi:10.1016/S0022-2860(97)00222-6
63. Sydora O.L., Wolczanski P.T., Lobkovsky E.B., Buda C., Cundari T.R. Low-Coordinate Chromium Siloxides: The “Box”  $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OSi}^i\text{Bu}_3)]_4$ , Distorted Trigonal  $[(^i\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}][\text{Na}(\text{benzene})]$  and  $[(^i\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}][\text{Na}(\text{dibenzo-18-c-6})]$ , and Trigonal  $(^i\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}$ , *Inorg. Chem.*, 2005, 44 (8), pp 2606–2618, DOI: 10.1021/ic0488334
64. Rosenfeld D.C., Kuiper D.S., Lobkovsky E.B., Wolczanski P.T. Synthesis and reactivity of  $(\text{silox})_2\text{R}_2\text{WO}$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$  and  $n\text{Bu}$ ;  $\text{silox} = \text{OSi}^i\text{Bu}_3$ ) and  $(\text{silox})_2\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  and  $\text{W}$ ), *Polyhedron*, 25, 2, 251 (2006), doi:10.1016/j. poly.2005.06.050
65. Levitsky M.M., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Igonin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. An Unusual

- sandwich-type nickel oxide-siloxanolate complex  $\{[\text{PhSiO}]_6 \cdot (\mu_4\text{-O})_2, (\mu_3\text{-O})_4[\text{Ni}_8(\mu_3\text{-O})_2](\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2 \cdot [\text{PhSiO}]_6\} \cdot 14n\text{-BuOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ . Synthesis and crystal structure. *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 401, 1–2, 1991, P. 199–210, doi:10.1016/0022-328X(91)86208-8
66. Borisov Yu.A., Papkov V.S., Rabkina A.Yu., Zavin B.G.. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 664 - 665, 157 (2003)
  67. Капустина А.А., Шапкин Н.П., Гаврилова Н.И., Калугина М.Ю., Бессонова В.И. *Журнал общей химии*, 70, 258 (2000)
  68. Kruger R.P., Much H., Schulz G., Rikowski E. Zur Charakterisierung von Si-Polymeren durch flüssigchromatographische Verfahren in Kopplung mit MALDI-TOF-MS, *Monatsh. Chem.*, 130, 163 (1999), DOI: 10.1007/PL00010162
  69. Wichmann D., Jug K. MSINDO Study of Hydridosilsesquioxanes. *The Journal of Physical Chemistry*, B, 1999, Vol. 103, 46, pp. 10087-10091, DOI: 10.1021/jp990707b
  70. Jug, K. and Wichmann, D. (2000), MSINDO study of large silsesquioxanes. *J. Comput. Chem.*, 21: 1549–1553. doi: 10.1002/1096-987X(200012)21:16<1549::AID-JCC11>3.0.CO;2-J
  71. Greiser, T., Jarchow, O., Klaska, K.-H. and Weiss, E. (1978), Dioxotetradecakis (trimethylsiloxo) octadecakupfer(I),  $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$ , ein silikon-analoges Oligomeres mit Kupfer als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst. *Chem. Ber.*, 111: 3360–3366. doi: 10.1002/cber.19781111010
  72. Тикавый В.Ф., Лесникович В.А.— *Журнал Прикладной Химии*, 1978, № 7, с. 1728—1732.
  73. Белоцерковский Г.М., Сасин Э.М., Плаченев Т.Г. — *Журнал Прикладной Химии*, 1969, т. 12, № 6, с. 1325—1330.
  74. Комарова Т.И., Корнеева Т.Ф. Получение связки на основе 5/6 оксихлорида алюминия. В сб.: *Нестроительные вяжущие вещества*. Л., 1975, с. 52 — 56.
  75. Сычев М.М. *Неорганические клеи*. 2-е изд., Л.: Химия, 1986, 152 с.
  76. Барвинок Г.М., Сычев М.М., Воронович А.Н., Богомолов Н.Н.— *Неорг. материалы*, 1979, т. 15, № 1, с. 2067—2069.
  77. Безлепкии В.А., Гордеев С.Я., Дегтярева Э.В. — *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.*, 1982, т. 25, вып. 6, с. 740—743.
  78. Белоцерковский Г.М., Кузнецова В.Н., Плаченев Т.Г.—*Журнал Прикладной Химии*, 1969, т. 13, № 7, с. 1485—1490. 132.

79. Сычев М. М.— Цемент, 1975, № 3, с. 9—10.
80. Сычев М.М., Архинчеева Н.В., Нахленова Г.Д.— Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 6, с. 1153—1155.
81. Комарова Т.И., Сычев М.М., Гришко А.А. В кн.: Физическая химия и технология силикатных материалов, Л.: ЛТИ, 1978, вып. 6, с. 113—118.
82. Vail J.G. Soluble Silicates. Reinhold, New York. (1952), V.1,2.



## 5. ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ И КЕРАМИКИ

Наиболее изученные системы в золь-гель химии, безусловно, системы на основе кремния, которые также явились исторический началом химии золь-гель процессов [1]. Впервые еще в 1845 году Ebelmen получил прозрачный материал путем медленного гидролиза сложного эфира кремниевой кислоты. При этом образование геля кремниевой кислоты при подкислении силикатов щелочных металлов было известно ученым химикам еще раньше, но практического значения этому процессу никто не придавал. На первых этапах исследований золь-гель процесса, из чистого диоксида кремния в основном, формировались керамика. Однако вскоре стало ясно, что процесс может использоваться также для формирования оксидов других металлов [2]. Кроме того, было показано, что смешение нескольких исходных веществ позволяет получать материалы более сложного состава. Однако в подобных сложных системах, для достижения однородности материала, необходимо знать свойства и поведение каждого индивидуального компонента в условиях осуществления синтеза.

По отношению к другим методам синтеза неорганических оксидных материалов, в том числе и наночастиц [3,4], золь-гель процессы обладают рядом существенных преимуществ [5], к ним, в частности, относятся:

- возможность создания уникальной структуры с ультрадисперсной фазой; возможность вести контролировать поверхность материала на ранней стадии его получения;
- обеспечение высокой чистоты, как исходного материала, так и получаемого продукта (особенно в случае использования алкоксидов);
- гомогенность распределения компонентов, в том числе и небольших модифицирующих добавок;

- возможность достижения однородности образующихся соединений, вплоть до молекулярного и ионного уровней;
- возможность получения новых кристаллических и аморфных фаз, материалов с катионами в несвойственных им степенях окисления, синтез которых традиционными методами затруднителен либо невозможен;
- регулирование реологических свойств золь и дисперсий наночастиц, что позволяет получать широкий спектр изделий от покрытий до монолитов.

Как правило, для реализации золь-гель процессов используют два традиционных подхода [4], которые, однако, имеют ряд ответвлений:

- коллоидный метод — гелеобразование гидрозолей, происходящее благодаря ассоциации частиц водной суспензии (например, через водородные связи между группами, принадлежащими разным частицам). Разновидностью данного метода является прямое осаждение и полимеризация гидратированных оксидов химических элементов из растворов их солей, например, из растворимых силикатов;
- алкоксидный метод — гидролитическая поликонденсация исходных соединений (алкоксидов, нитратов и т.д.) в водно-органических средах, с последующим высушиванием продуктов, либо в атмосферных, либо в сверхкритических условиях. В последние годы стал использоваться — негидролитический метод. Это альтернативный путь заключается во взаимодействии галогенида металла с донорами кислорода - алкоксидами металлов, в безводной среде.

### **5.1. Алкоксидный метод золь-гель синтеза**

Существуют альтернативные схемы реакций при формировании оксидных материалов путем осаждения [6], гидротермальной обработкой [7,8] или использование золь-гель процесса [9,10]. Золь-гель процесс является наиболее интересным процессом, в связи с высоко технологичностью применений в таких современных областях, как тонкие пленки в электронных или оптических приборах [11-14]. Она начинается с молекулярной прекурсоров, и

формирование оксидной сетки происходит при довольно низких температурах [15]. В отличие от классических твердофазных реакций, формирование материала обычно проводят в растворе. Таким образом, активные формы реагентов рассредоточены на молекулярном уровне, который обеспечивает малую длину диффузии реагирующих веществ и, таким образом, высокую скорость реакций при умеренных условиях. Кроме того, молекулярные предшественники показывают то преимущество, что они могут быть очищены обычными способами, такими как ректификация и хроматография, и, следовательно, для формирования материалов доступны очень чистые исходные вещества, что очень важно в прикладных областях, таких как электроника, оптика, или биомедицинские устройства.

Одной из основ нанотехнологии является то, что первичный размер исходных структурных элементов, образующихся в золь-гель процесса, находится в диапазоне нанометрового размера. Есть несколько технологий, где золь-гель процесс является самым передовым уровнем техники, например, износостойкие или просветляющие покрытия [16,17]. В настоящее время, этот процесс широко используется в производстве наночастиц [18,19].

Золь-гель процесс обеспечивает управление структурой в различных масштабах длины и, таким образом позволяет формировать иерархически структурированные материалы [20]. Преимущества золь-гель процесса по отношению к производству нанокompозитных материалов, заключаются в возможности контроля над механизмом и кинетикой существующих реакционных стадий. Это дает возможность формирования иерархических материалов, например, управлять свойствами материалов начиная с макроскопического уровня и заканчивая молекулярным уровнем. Кроме того, благодаря мягким условиям этого процесса, можно осуществлять такие модификации материалов, которые не возможны в случае классического высокотемпературного керамического синтеза. Например, благодаря низкой температуре и наличию растворителей, можно включать в структуру материала органические или биологические группы и компоненты. Это дает возможность осуществлять формирование органоминеральных гибридных материалов или нанокompозитов, которые демонстрируют свойства, полностью отличающиеся от традиционных материалов [21].

Таким образом, золь-гель процесс больше подобен процессу полимеризации, приводящему к образованию трехмерной керамической структуры, как в случае образования полимерной сети. Этим он отличается от классического высокотемпературного неорганического твердофазного процесса. Из-за этого сходства, процесс золь-гель идеально подходит для формирования нанокомпозитов, которые содержат как неорганические, так и органические полимерные структуры.

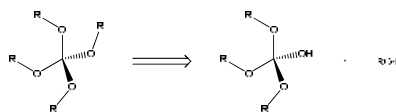
Золь-гель процесс является химической реакцией, которая начинается от иона или молекулярного соединения и позволяет образовать трехмерную полимерную сеть через образование мостиковых оксо-связей между ионами (рисунок 5.1) и освобождения воды или других небольших молекул. Таким образом, процесс является реакцией поликонденсации, которая приводит к трехмерной полимерной сети.

При протекании золь-гель процесса в водном растворе, особым видом радикала является, образующаяся на первом этапе М-ОН связь, которая не является стабильной и вступает в реакцию с другими видами радикалов.

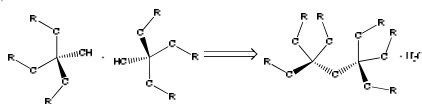
Эта первая стадия является гидролизом. На второй стадии, лабильная группа М-ОН конденсируется с другими М-ОН или М-OR (если исходными продуктами в золь-гель процессе были алкоксиды используемых элементов) группами с образованием М-О-М связи и выделением воды или спирта. Таким образом, формируется трехмерная решетка. Как правило, полученные промежуточные продукты не полностью конденсируют в этом процессе, в следствие стерических и кинетических затруднений. Они включают в свою структуру молекулы воды или гидроксильные группы. Поэтому получаемые продукты правильнее отнести к классу гидратированных оксидов [22,23].

Протекание процессов гидролиза и конденсация приводят сначала к образованию твердых частиц, которые взвешены в жидкости, к так называемому золю. Частицы на этапах конденсации содержат на своей поверхности активные группы и, поэтому, они сшиваются в гель. Гель формируется в виде твердой ажурной сети или каркаса, которые содержат в своих порах жидкость.

### Гидролиз:



### Конденсация:



### Или:

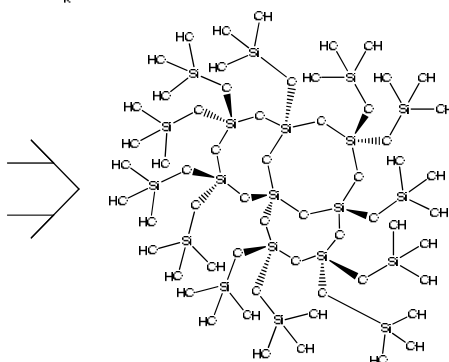
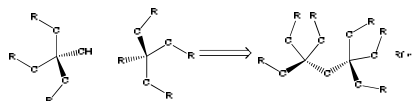


Рисунок 5.1. Основные химические реакции, протекающие в водном растворе при протекании золь-гель процесса.

Как правило, гидролиз алкоксидов кремния является довольно медленным процессом. Таким образом, как правило, для ускорения золь-гель процесса применяются как катализаторы кислоты или основания. Катализаторы оказывают существенное влияние на конечную структуру образующейся сети. Кроме того, существует также различная реакционная способность у не сконденсировавшихся и частично сконденсировавшихся промежуточных частиц кремниевой кислоты, что приводит к образованию различных силикатных структур. Стадия формирования сети носит статистический характер. В результате этого формируются силикатные структуры, которые лучше всего описываются с помощью фрактальной геометрии [24].

Как правило, кислоты, как катализаторы, приводят к расширенной структуре, подобной полимерам, в то время как

основания приводят к структуре, состоящей из отдельных связанных между собой частиц. В случае гелей на основе алкоксисиланов, размер, структура и сшивка, образованных полимерных сетей, зависят от соотношения  $\text{SiOR}$  в  $\text{SiOH}$ , и скоростей гидролиза и конденсации.

Для понимания этих процессов следует особо остановиться на электронном строении атома кремния и образуемых им силанольных и силоксановых связей. В целом можно выделить два важных отличия органических производных элементов подгруппы углерода от аналогичных производных подгруппы бора: низкая полярность связи  $\text{E-C}$  (где  $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) и стабильная конфигурация октета у центрального атома в бинарных соединениях типа  $\text{ER}_4$ . Важным вопросом, имеющим отношение к механизму реакций замещения, к природе кратных связей и объяснению наличия у этих элементов гипервалентных соединений типа  $[\text{SiX}_6]^{2-}$ .

Традиционно считалось, что  $3d$ -орбитали атома кремния участвуют в гибридизации ( $\text{sp}^3d$  и  $\text{sp}^3d^2$ ). Однако более поздние исследования показали, что  $d$ -орбитали кремния лежат слишком высоко по энергии и не вносят существенного вклада. Альтернативой является концепция отрицательной гиперконъюгации [25] (Рисунок 5.2). В случае «кратных» связей  $\text{Si-O}$  в силанолах в качестве акцепторов электронов могут выступить разрыхляющие орбитали  $\sigma^*(\text{Si-C})$ .

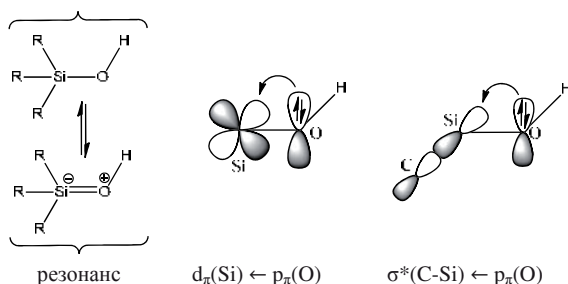


Рисунок 5.2. Отрицательная гиперконъюгация, на примере структуры силанола.

Частичный  $\pi$ -характер связи  $\text{Si-O}$  объясняет более высокую кислотность силанолов по сравнению с обычными спиртами. Другим важным свойством элементов, начиная с кремния, является гипервалентность. Это увеличение координационного числа  $>4$  для

непереходных элементов или, в общем виде, нарушение правила октета. Гипервалентность не обязательно является следствием участия центрального атома в связывании **nd**-орбиталей. Строение таких соединений можно объяснить на основании трехцентровых взаимодействий, например трех 4e3c-связей X(σ)-E(p)-X(σ) в октаэдрических комплексах EX<sub>6</sub>. Необходимость использования d-орбиталей, как базисных функций, в квантовохимических расчетах как гипервалентных, так и «обычных» соединений непереходных элементов объясняется тем, что они позволяют учесть поляризацию электронов.

В золь-гель процессе, катализируемой кислотой, на первой стадии происходит быстрое протонирование алкоксидной группы. Данная реакция является реакцией нуклеофильного замещения. В ней атаку осуществляет нуклеофил — реагент, несущий неподеленную электронную пару. Алкоксидная группа замещается водой по схеме реакции S<sub>N</sub>2. Механизм реакции S<sub>N</sub>2 или реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения происходит в одну стадию, без промежуточного образования интермедиата. При этом атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно. Скорость реакции S<sub>N</sub>2 зависит как от концентрации нуклеофила, так и концентрации субстрата [26]:

$$r_a = k_a \times [Si(OR)_4] \times [H_3O^+]$$

$$r_b = k_b \times [Si(OR)_4] \times [OH^-]$$

Так как в процессе реакции атака нуклеофилом, ионом гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup> ионом, может происходить только с одной стороны, результатом реакции является стереохимическая инверсия образующегося продукта. Это явление может оказаться полезным при получении биологически активных нанокмпозитов с использованием методов стереоселективного синтеза.

Стереоселективный синтез (хиральный синтез, асимметрический синтез, энантиоселективный синтез) — это химическая реакция, в ходе которой образуются стереоизомерные продукты в неравных количествах. Методология стереоселективного синтеза играет важную роль в фармацевтике, поскольку различные энантиомеры и

диастереомеры одной молекулы часто имеют различную биологическую активность.

Таким образом, катализируемая кислотой реакция гидролитического нуклеофильного замещения, более вероятно протекает на концах образующихся олигомеров, с предпочтительным образованием линейных полимеров (рисунок 5.3).

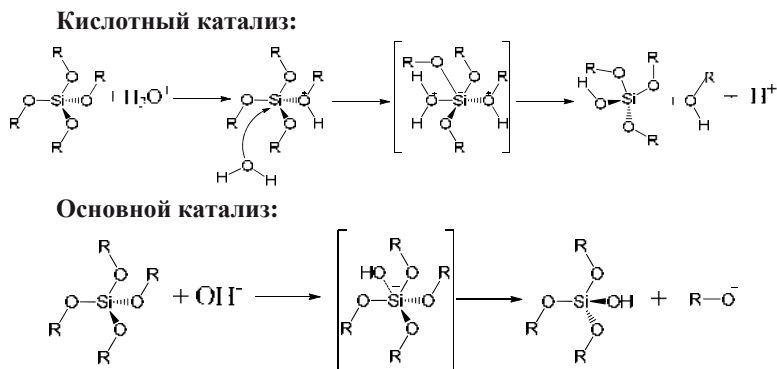


Рисунок 5.3. Механизм формирования силанольных групп в зависимости от используемого катализатора

Из сказанного выше становится ясно, почему нуклеофильное замещение при атоме кремния не происходит по диссоциативному механизму ( $D$ ,  $S_N1$ ) через промежуточное образование силил-катионов. Вместо этого предполагается участие ассоциативного механизма ( $A$ ,  $S_N2$ ). Это предположение подтверждается зависимостью скорости замещения от природы атакующего нуклеофильного агента, замедлением реакции при наличии электронодонорных заместителей  $R$ , а также часто наблюдаемым обращением конфигурации окружения у атома кремния. Прямое использование последнего критерия, (эффекта обращения) в химии кремния, невозможно из-за легкого увеличения координационного числа центрального атома, что ведет к перегруппировке тригонально-бипирамидальных интермедиатов через псевдобрращение. Такая фронтальная атака возможна из-за наличия у атома кремния свободных  $d$ -орбиталей и низколежащих разрыхляющих  $\sigma^*$ -орбиталей, которые стабилизируют координационное число 5. Часто наблюдаемая в реакциях нуклеофильного замещения рацемизация может привести к ошибочному выводу о диссоциативном механизме.



Однако на самом деле рацемизация не является свидетельством в пользу промежуточного образования силил-катиона, поскольку гиперкоординированные интермедиаты могут претерпевать перегруппировки (псевдовращение), которые могут приводить к потере хиральности в результате инверсии или ее сохранению со статистической вероятностью.

В щелочной среде, поликонденсации происходит гораздо быстрее, и реактивность возрастает с уменьшением числа алкоксигрупп, связанных с атомом кремния. Механизм в этом случае основан на взаимодействии нуклеофильного гидроксильного аниона с атомом кремния алкоксисилана. Реакция гидролиза происходит через образование отрицательно заряженного промежуточного продукта с координационным числом 5. Конденсация из силанольных групп предпочтительно происходит не на концах цепи, а на внутренних центрах олигомеров, что приводит к сильно разветвленным плотным структурам. Таким образом, образуются небольшие сферические частицы.

Обычно, в качестве катализатора применяются простые минеральные кислоты или гидроксиды металлов, но также могут быть использованы и фторид ионы  $F^-$ .

Переход золь-гель зависит от концентрации исходного реагента, воды, катализатора, температуры и pH. Конечный твердый материал имеет множество поверхностных гидроксильных групп, которые могут быть стабилизированы водородными связями с растворителем и остаточной водой. Кроме того, после гелеобразования, в материале присутствуют еще много остаточных алкоксидных групп и не сконденсировавшихся гидроксильных групп. На стадии старения, эти группы реагируют друг с другом с образованием дополнительного количества воды и спиртов. Кроме того, в процессе старения происходит перенос вещества частиц геля из внешней зоны, в зону контакта частиц между собой, и таким образом происходит укрупнение частиц, сформировавших гель. Таким образом, время старения оказывает большое влияние на текстурные свойства материала. Дальнейшие стадии конденсации приводят к уплотнению материала и сжатию геля. Старение может быть ускорено путем повышения температуры. Но это может привести к образованию трещин в чистых гелях.

Для последующих применений, гель должен быть высушен. Удаление жидкости из геля означает резкое сжатие структуры геля, в результате чего изделие, получает сильную усадку по сравнению первоначальной формой. Сжатие структуры геля, носит название синерезиса. Усадка геля при синерезисе может составлять до 50-70% от исходного размера. В процессе синерезиса происходят два типа процессов. Первый – перенос вещества геля с наружной части частиц, образующих гель, во внутреннюю часть, в зону их контакта между собой. При этом в зоне контакта формируются мостики между частицами из материала геля. Второй процесс обусловлен перемещением самих частиц относительно друг друга с постепенным уменьшением порового пространства в геле.

При получении нанокompозита летучие компоненты должны быть удалены, из конечного материала, перед его применением в соответствующих изделиях. Этот процесс тоже важен для получения качественного материала. При удалении жидкой фазы из структуры геля, в порах геля появляется свободная поверхность жидкости, и, соответственно, возникают капиллярные силы, которые стремятся разрушить структуру геля. Если возникающие капиллярные силы превышают прочность структуры геля, то наблюдается явление декриптации – разрушения структуры геля за счет его растрескивания, а в некоторых случаях вообще образование порошкообразного материала. Поэтому правильное проведение старения геля и правильное проведение процесса синерезиса и сушки, обеспечивают получение качественных изделий при реализации золь-гель процессов получения нанокompозитов.

Как правило, в качестве исходного сырья для осуществления золь-гель процесса используются алкоксиды соответствующих химических элементов. В случае кремния, наиболее известны следующие алкоксиды: тетраметоксисилан  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (ТМОС) и тетраэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (ТЭОС). Скорость гидролиза ТМОС значительно выше по сравнению с ТЭОС, в то же время в результате реакции образуется метанол, который не всегда является допустимым спиртом в золь-гель реакции, из-за его токсичности. Оба вещества являются жидкими при стандартных условиях и могут быть очищены методом ректификации. Как правило, модель замещения и, следовательно, органические остатки в предшественниках оказывают большое влияние на кинетику золь-гель процесса. Как было показано

выше, применение ТМОС или ТЭОС в качестве предшественников в золь-гель процесса при средней термообработке приводит к трехмерной решетке кремнезема. Однако золь-гель процесс хорошо известен для производства гибридных материалов, которые включают в себя органические функциональные группы, которые прикреплены к неорганической решетке. Для этого требуются различные исходные вещества, которые содержат Si-OR группы и могут быть гидролизованы, а также Si-C связи, которые стабильны к гидролизу. Результатом применения таких промежуточных соединений во время золь-гель процесса, является введение органической группы в конечный материал. Применение этой методологии позволяет легко встраивать органические функциональные группы в образовавшуюся неорганическую решетку. В результате появляется конечный материал, который может нести определенные органические функциональные группы. Эти группы могут придавать материалу определенные оптические или электронные свойства, а также изменять химическую реакционную способность и полярность кремнеземной решетки. Формирование решетки возможно, только в случае, если используемое исходное соединение имеет, по крайней мере, три возможных места для сшивки. Оба, тетраалкоксисиланы  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и триалкоксисиланы  $(\text{RO})_3\text{SiR}^0$ , обладают этой способностью (рисунок 5.4).

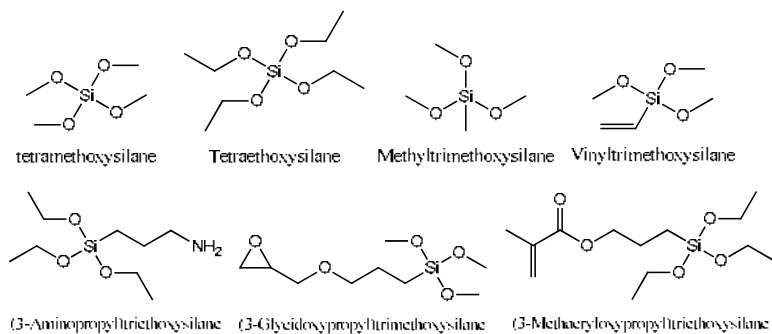


Рисунок 5.4. Выбор часто используемых алкоксисилановых соединений

Другие алкоксиды типа  $(\text{RO})_2\text{SiR}^0_2$  или  $(\text{RO})\text{SiR}^0_3$  также могут реагировать путем гидролиза и конденсации, но бис-алкоксиды могут образовывать только цепочечные молекулы, а моно-алкоксиды

образуют только димеры. Если они используются в обычном золь-гель процессе, они могут модифицировать неорганическую решетку. Например, если присоединить моно алкоксисилан к поверхности кремнеземной решетки, то появится определенное количество функциональных групп, присоединенных к поверхности неорганической субстанции. Хотя моно алкоксисиланы не используются в обычном золь-гель процессе, они могут быть использованы для модификации поверхности, неорганического компонента за счет поверхностных реакций.

Молекулы, которые содержат более одной алкоксиднокремниевой группы, например, системы, содержащие две или более алкоксигруппы (триалкоксид  $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}^0-\text{Si}(\text{OR})_3$ ), также используются в золь-гель процессах [27]. Эти исходные вещества позволяют включать органическую функциональную группу непосредственно в решетку твердого материала, а это значит, что органические функциональные группы являются частью решетки, в то время как молекулы типа  $(\text{RO})_3\text{SiR}^0$  присоединяют функциональную группу  $\text{R}^0$  к сети (рисунок 5.5).

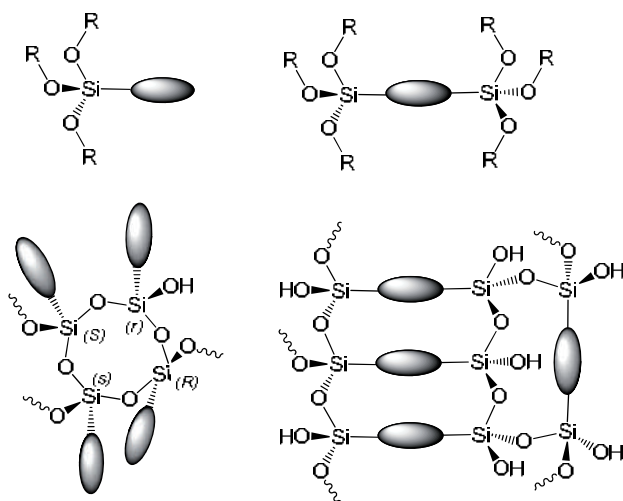


Рисунок 5.5. Различие между органосиланами типа  $(\text{RO})_3\text{SiR}^0$  и  $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}^0-\text{Si}(\text{OR})_3$ , в реакции образования силоксаново-органической сети.

С одной стороны, смесь тетра-алкоксисиланов и три-алкоксисиланов используют в процессах золь-гель синтеза для

получения плотной кремнеземной решетки, путем гидролиза и конденсации тетра-алкоксидов. С другой стороны присутствие в реакционной смеси три-алкоксисиланов используют для включения в структуру органических функциональных и образования гибридных материалов.

Важным параметром оптимизации золь-гель процесса, являются: соотношения различных компонентов, например, отношение воды к алкоксиду  $C=H_2O/M(OR)_n$ ; использование катализаторов; а также природа алкоксидного предшественника. В зависимости от типа алкоксигруппы, кинетика процесса может значительно меняться [28].

Материалы на основе кремния, полученные с помощью золь-гель процесса, часто бывают пористыми, в связи с тем, что конечный материал представляет собой гель. В его порах находится растворитель, например, вода и спирт, образованный из исходного алкоксида кремния. Кроме того, образование геля при гелировании золя не означает, что реакции гидролиза и конденсации остановлены в реакционном сосуде. Точка гелеобразования только определяет момент времени, когда происходит резкое увеличение вязкости, из-за трехмерной сшивки частиц золя. Поэтому, как правило, полученные материалы старятся в течение некоторого времени при комнатной или повышенной температуре. Во время старения, происходит дальнейшее уплотнение материала, обусловленное продолжающимися реакциями гидролиза и конденсации, в результате чего, гель дает усадку. Удаление растворителя из не модифицированного геля, например, путем его испарения при повышенной температуре, обычно приводит к разрушению структуры геля и заканчивается образованием порошка. Причиной этого являются высокие капиллярные силы, возникающие в процессе испарения, которые разрушают филигранную сеть геля. Для ликвидации или уменьшения этого явления жидкость в порах геля может быть заменена на растворитель, который обеспечивает низкие капиллярные силы. Одним из таких процессов является обмен растворителя в составе геля, на вещество, которое находится в его сверхкритическом состоянии и, таким образом, может быть введено в материал непосредственно в газовой фазе. Этот прием называется сушкой в закритической области. Применение этого метода приводит к сохранению структуры геля. Полученные таким образом легкие материалы называются аэрогели. В дополнение к упомянутой

морфологии сетки геля, в зависимости от условий обработки, также могут быть получены различные частицы, волокна и тонкие пленки.

Если тетра-алкоксисиланы являются единственными предшественниками, используемыми при формировании структуры оксида кремния, то получаемые материалы имеют гидрофильную поверхность. Таким образом, во многих случаях, материалы могут активно взаимодействовать с водой и атмосферной влагой. Особенно это характерно для случая, когда материалы имеют высокую пористость, например, аэрогели [29]. Гидрофильные свойства поверхности могут быть изменены, если силанольные группы на поверхности заменены органическими гидрофобными группами. Этот процесс может происходить как после получения материала, так и в процессе его получения. В последнем случае это возможно, если материал получается совместной конденсацией, в присутствии второго органического функционального вещества.

Возможность придать структуре геля определенные функциональные свойства, пользуясь различными путями, также является важным шагом в формировании нанокompозитов. Это обусловлено тем, что в этих материалах, межфазное взаимодействие между неорганической и органической составляющими, играет важную роль при определении, какой образуется материал - гомогенный или гетерогенный.

## **5.2. Негидролитический метод золь-гель синтеза**

Другим направлением получения органоинеральных гибридных материалов является негидролитический способ. Он строится либо на негидролитической реакции гидроксирования или на апротонных реакциях конденсации (рисунок 5.6) [30,31]. В конкретном случае, этот метод основан на реакции галоида металла (MX) с донорами кислорода (такими как алкоксид металла, простой эфир, спирт и т.д.) в безводной среде. В качестве побочного соединения этой реакции образуется алкилгалоидное соединение.

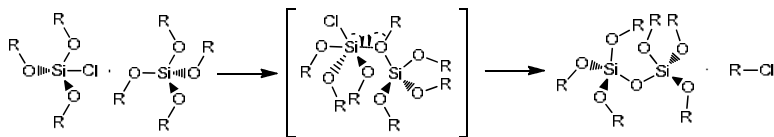


Рисунок 5.6. Пример одного из механизмов для реакции негидролитического золь-гель процесса получения неорганических оксидов

Во многих случаях для осуществления этих реакций требуются более высокие температуры. Поэтому, применимость этого процесса к органическим группам, ограничена. Реакции негидролитического или неводного золь-гель процесса недавно было уделено большое внимание, потому что он представляет собой метод для создания высоко окристаллизованных наночастиц [19].

При подготовке нанокомпозитов, это метод редко используется, в связи с температурными ограничениями, и, следовательно, доступен только для определенных типов полимеров.

Однако этот метод имеет ряд преимуществ:

- отсутствие растворителей;
- уменьшение или исключение образования силанольных групп в конечном продукте вследствие иного механизма реакции по сравнению с гидролитическим методом золь-гель синтеза;
- легче добиться однородности смеси исходных веществ, особенно для неполярных молекул.

Одновременно с этим следует иметь в виду, что:

- необходимо проявлять повышенную осторожность при работе с некоторыми высокореакционными реагентами, которые используются в негидролитическом методе;
- взаимодействие кислородсодержащих молекул может быть осложнено их участием в реакциях в качестве донора кислорода.

Негидролитический метод был предметом исследования ряда работ [32-38] для выявления его преимуществ с целью получения неорганических оксидов. Однако он крайне мало используется для синтеза органоминеральных гибридов. Еще в 1955 году был описан синтез некоторых алкил- и арил- модифицированных силикатов (и линейных полиорганосилоксанов) посредством различного комбинирования диметилдихлорсилана, метилфенилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана, фенилтриэтоксисилана и фенилэтилдиетоксисилана в присутствии хлорида железа (III) или хлорида алюминия

(III), при  $t=95\div 100$  °C [39]. Проверка полученных результатов показала, что эти реакции протекают по механизму гетерофункциональной ступенчатой поликонденсации с образованием нерастворимого, разветвленного орстано-модифицированного силиката, когда в качестве кремнийсодержащего прекурсора использовались ди- и три- функциональные алкоксисиланы. Но никаких дополнительных исследований полученных образцов не было проведено.

Негидролитический метод золь-гель синтеза изучали при формировании орстано-модифицированных силикатов (называемых ORMOSIL) с различными органическими группами [40]. Для формирования кремнеземной решетки были использованы моно- и ди-замещенные алкокси прекурсоры с алкильными группами различной длины: от  $-\text{CH}_3$  до  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ . Хотя аналогичные гибриды могут быть получены и гидролитическим методом, все же негидролитический подход имеет некоторые преимущества, особенно при синтезе гидрофобных гибридов. Например, существует ограничение на введение соединения содержащего  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$  группы в процессе синтеза гибрида гидролитическим путем, так как при увеличении их концентрации в системе наблюдается фазовое разделение смеси [41]. Таких проблем не возникает в процессе негидролитического синтеза кремнийсодержащих соединений, имеющих в качестве заместителей даже  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  группы. Единственным ограничением взаимодействия таких объемных заместителей является стерический эффект, который может оказывать влияние на скорость реакции конденсации и общую степень конденсации.

Например, гибриды состава  $\text{SiO}_2$ –полидиметилсилоксан могут быть получены как гидролитическим, так и негидролитическим золь-гель способом. Используя гидролитический метод золь-гель синтеза можно получать материалы [42], характеризующиеся различной твердостью в зависимости от соотношения прекурсоров. Таким образом, можно получать как твердые, так и резиноподобные материалы [43]. При помощи негидролитического способа можно синтезировать гибридные материалы на основе кремнийсодержащего соединения и полидиметилсилоксана, используя в качестве катализатора хлорид железа (III). При этом продукты реакции не обладают эластическими свойствами даже при 50% содержании силоксана.



### 5.3. Коллоидный метод золь–гель синтеза

Первый шаг в подготовке нанокompозитов из кремнезема, представляет собой золь-гель процесс получения геля. Коллоидный метод золь–гель синтеза включает в себя как совместное связывание коллоидных частиц, так и формирование трехмерных сеток. Преимущества коллоидного метода по сравнению с алкоксидным заключаются в следующем:

- использование готовых агрегативно устойчивых золей поликремниевой кислоты с разными размерами частиц от 5 до 100 нм;
- низкая стоимость кремнийсодержащего прекурсора;
- возможность использования различных модифицирующих агентов, способствующих изменению адгезионных, прочностных, электрических и других свойств получаемого материала.

Термин «коллоидный кремнезем» относится к стабильным дисперсиям, состоящим из дискретных частиц аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ). Его обычно считают гидрофильным золем, поскольку частицы стабилизируются посредством «сольватации» или «гидратации». Такое определение исключает растворы поликремниевых кислот, в которых полимерные молекулы или частицы настолько малы, что оказываются нестабильными. В водном растворе кремнезем при  $t=25^\circ\text{C}$  и pH 7 существует в виде  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и его растворимость составляет примерно 0,001 масс. %. При pH 2 она увеличивается в 1,5 раза, а при pH 10 – почти в 10 раз. Когда концентрация мономера в растворе превышает значение, соответствующее равновесной растворимости, а твердая фаза, на которой мог бы осаждаться растворимый кремнезем, отсутствует, имеет место полимеризация мономера путем поликонденсации [44]. В результате поликонденсации низкомолекулярных кремниевых кислот образуется зародышевый золь и происходит рост его частиц. Никакой агрегации частиц нет, если концентрация электролита составляет менее 0,1-0,2 N в зависимости от концентрации кремнезема. В золях кремнезема свободная энергия поверхности раздела аморфный кремнезем-вода составляет  $50 \text{ эрг/см}^2$  [44].

Силикагели синтезируют из молекулярных кремнийсодержащих предшественствующих соединений. Два общих метода используются для иницирования гелеобразования раствора жидкого стекла:

1. Подкисление или частичной нейтрализации раствора силиката натрия при добавлении кислоты Бренстеда.

2. Замена ионы натрия  $\text{Na}^+$  на протоны  $\text{H}^+$  с помощью ионообменной смолы в кислотной форме, формируя, таким образом, раствор кремниевой кислоты и иницируя гелеобразование путем добавления основания Льюиса ( $\text{F}^-$ ) или основания Бренстеда ( $\text{OH}^-$ ).

Способ (1) представляет собой так называемый процесс одного этапа. Доведение pH до величины между 5 и 9 эквивалентно частичной нейтрализации силиката натрия. Как правило, для описания этого процесса используется термин кислотный катализ. Строго говоря, это верно лишь отчасти, потому что добавление кислоты служит основной цели, частичной нейтрализации щелочного раствора силиката натрия и снижению pH. Метод (2) является классическим двухэтапным процессом. Чтобы описать различные стадии получения золя и образования геля, тот же язык часто встречается в литературе для системы жидкого стекла. В дальнейшем, давайте обсудим образование силикагеля из жидкого стекла. Двумя ключевыми этапами в этом процессе являются нейтрализация и конденсации [45]. Рисунок 5.7 показывает нейтрализацию силиката с образованием кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . На втором этапе, соответственно, показано формирование димерных частиц с одним эквивалентом кремниевой кислоты (A) или силиката натрия (B).

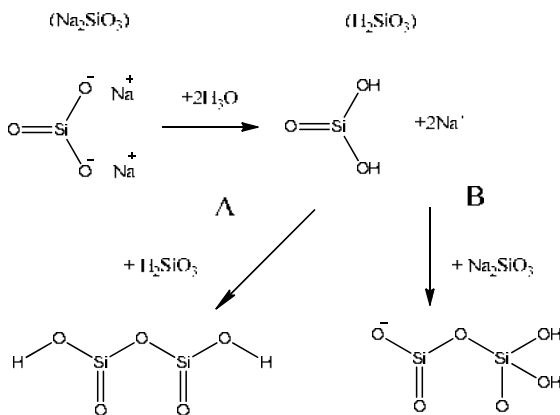


Рисунок 5.7. Подкисление молекулы силиката натрия с получением кремниевой кислоты и реакции с другой молекулой (A) кремниевой кислоты или (B) силиката натрия.

Основная стадия в процессе образования геля – столкновение двух кремнеземных частиц, обладающих достаточно низким зарядом поверхности. Когда частицы вступают во взаимный контакт, между ними образуются силоксановые связи, необратимо удерживающие частицы вместе. Для формирования подобной связи необходимо, либо каталитическое действие ионов гидроксила, либо дегидратация поверхности частиц при более высоких значениях pH. Это доказывается тем фактом, что скорость образования геля в области pH 3÷5 возрастает с повышением значения pH и пропорциональна концентрации в золе ионов гидроксила. При pH>6 недостаток ионов гидроксила уже не является фактором, ограничивающим скорость гелеобразования. Однако скорость агрегации понижается из-за более редкого числа столкновений между частицами вследствие возросшей величины заряда на их поверхности. Суммарным результатом одновременного действия этих двух эффектов оказывается наибольшая скорость гелеобразования при pH 5. Как только между частицами образуются силоксановые связи, происходит дальнейшее осаждение кремнезема в точке контакта благодаря отрицательному радиусу кривизны [46]. Такой процесс идет быстро выше pH 5 и медленно при pH 1,5.

Скорость гелеобразования, по-видимому, пропорциональна суммарной площади поверхности кремнезема, имеющегося в данном объеме золя, и возрастает с повышением температуры. Существенные данные, относящиеся к энергии активации процесса агрегации частиц, могут быть получены только в том случае, когда частицы уже закончили свой рост и стабилизированы при более высокой температуре, чем предусматривалось в проводимых экспериментах. Ниже pH 3,5 присутствие солей слабо влияет на скорость гелеобразования, тогда как смешиваемые с водой органические жидкости, подобные спирту, замедляют этот процесс.

Когда золь превращается в гель, сначала повышается вязкость системы, поскольку связанные вместе частицы образуют разветвленные цепочки, которые целиком заполняют объем, а затем происходит его затвердевание. Такая сетка благодаря капиллярному строению может удерживать жидкость.

#### 5.4. Методы получения золей оксидов металлов

В последние годы получило интенсивное развитие направление в технологии керамики и неорганических композитов — формирование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов. Сущность этих процессов заключается в применении золей — коллоидных растворов, соответствующих оксидов и оксигидратов металлов, обладающих способностью в определенных условиях изменять свое агрегатное состояние, превращаясь из жидких систем в твердые материалы.

С точки зрения керамической технологии наибольший интерес представляют процессы получения золей наиболее тугоплавким оксидов металлов и в первую очередь оксидов алюминия и кремния.

Наиболее важными факторами, характеризующими совершенство процесса синтеза золей, служат: агрегативная устойчивость, максимально достигаемая концентрация, монодисперсность золя.

Классическими способами получения золей являются диализ и электроанализ, ионный обмен, пептизация гелей, гидролиз, электролиз соединений металлов.

Самым распространённым способом получения гидрозолой, в частности, оксидов кремния и циркония, в настоящее время является метод ионного обмена. Ионнообменный метод отличается простотой, не требуется предварительная очистка сырья, получают достаточно концентрированные золи, содержащие небольшое количество электролитных примесей. Ионному способу получения золей кремнезема посвящено много работ [47-51]. В [50] дана стандартная методика получения кремнезоля, обеспечивающая наиболее воспроизводимые свойства конечных продуктов его использования — сорбентов. Полученный золь отличается тем, что в нем отсутствуют посторонние электролиты, его можно стабилизировать щелочами. Авторами [51] предложено проводить подщелачивание получаемого ионнообменным способом золя, специально приготовленным щелочным золем, что позволяет избежать повышенного содержания щелочного металла. Существует несколько вариантов метода получения золя кремневой кислоты ионным обменом [48,49]. Раствор силиката натрия пропускают через неподвижный слой катионита сверху или снизу, последнее позволяет лучше использовать смолу. Ионнообменную смолу можно добавлять в

раствор силиката натрия, используя обычный реактор с мешалкой, или их вместе подавать в реакционную среду, где поддерживается необходимое постоянное значение pH [47]. В последнем случае можно одновременно вести выращивание частиц.

Исследования по ионообменному получению золей гидратированных оксидов алюминия и железа были начаты Бэрдом, который, пользуясь слабоосновными анионитами, получал золи основных солей, содержащие  $<1\%$   $\text{Me}_2\text{O}_3$ . С помощью сильно-основных анионитов в гидроксильной и в карбонатной формах, были получены золи гидратированных оксидов железа и алюминия, почти свободные от исходного аниона.

Возможно также получение золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из  $\text{AlI}_3$  с помощью жидкого анионита сильноосновного типа, экстрагирующего HAc. Золи оксидов It, Or, He могут быть получены пропусканием  $0,05\div 1$  М растворов основных солей через колонку со среднеосновным аммонитом, например, Амберлитом RI-45 [52]. Недостатками метода ионного обмена являются длительность регенерации смолы, большие расходы для этого кислоты, периодичность процесса, отходы, представляющие из себя слабо концентрированные растворы щелочных металлов и кислоты, гелеобразование в ионообменных колонках.

Электродиализный метод выгодно отличается тем, что процесс можно вести непрерывно, получая концентрированные, практически чистые золи [53-55]. При успешной реализации метода отпадает необходимость в проведении регенерации и обезвреживании сточных вод. Однако использование этого метода находится в нашей стране на стадии научно-исследовательских и опытных разработок. Метод электродиализа не получил пока широкого распространения вследствие жестких требований, предъявленных к золю в отношении содержания натрия и размера частиц на электродах. Подобный метод получения золей кремневой кислоты электродиализом был разработан авторами работ [48,49].

В [56] предложен способ получения золей элементов кремния, алюминия, сурьмы, хрома, марганца и олова, из щелочных растворов, включающий электродиализный перенос катионов щелочных металлов, содержащихся в водном растворе соли, при тщательном и непрерывном регулировании pH раствора.

Учитывая недостатки вышеприведённых методов, был

разработан метод, представляющий из себя совмещение ионного обмена и электродиализа для регенерации смолы. Эти процессы идут одновременно, что позволяет однажды загруженную смолу использовать для непрерывного получения раствора кремневых кислот. Продуктом регенерации является раствор щелочи, который может быть использован в этом же производстве.

В [57] подробно описан этот метод для получения золь  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Наиболее перспективным методом синтеза водных золь гидратированных оксидов циркония, титана и олова является электролиз растворов их хлористых солей. Сущность метода состоит в удалении из водных растворов этих солей соляной кислоты путем разложения ее на электродах на водород и хлор при пропускании электрического тока. В результате удаления соляной кислоты происходит гидролиз и полимеризация ионов  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$  и образование соответствующих гидратированных оксидов.

В качестве электродов используют стойкие в соляной кислоте материалы: платину, титан, цирконий, графит. Процесс может быть осуществлен в бездиафрагменном (однокамерном), двухкамерном и трехкамерном электролизерах. Преимущество метода: простота аппаратного оформления, полное отсутствие жидких и твердых отходов [58,59].

Промышленное применение находит метод предварительного получения геля и последующей его пептизации.

Получение кремнезоля осуществляется взаимодействием силиката натрия и кислоты. После промывки от солей, свежесажженный гель смешивают с водным раствором аммиака и пептизируют под давлением при температуре  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученный золь, содержащий 3%  $\text{SiO}_2$ , выпаривают до содержания 20÷25%  $\text{SiO}_2$  [48]. Для получения устойчивых золь высокой концентрации используется две разновидности пептизации: адсорбционную и десольюционную [60].

При адсорбционной пептизации, например, гель гидроксида железа обрабатывают раствором  $\text{FeCl}_3$ , а при десольюционной — соляной кислотой. Десольюционным способом производится основной хлорид алюминия из свежесажженного геля гидроксида, используемый для производства сферического алюмогеля в качестве связующего при производстве катализаторов [48,61].

Псевдо золь гидроксида алюминия, получаемый пептизацией, представляет собой тонкодисперсную суспензию гидратированных частиц псевдобемита в растворе основной соли алюминия. Установлено [62], что хорошо отмытый гидрогель, содержащий менее 0,4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , поэтизируется малыми добавками  $\text{HCl}$ . При добавлении кислоты в количестве 0,3 *моля/моль*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вся система превращается в гель.

В работе [63] рассматривается способ получения алюмозоля, включающий приготовление псевдобемита путем барботирования диоксида углерода в растворе алюмината натрия и диспергирования полученного псевдобемита в сильной одноосновной кислоте, например азотной или соляной. Показано действие мольного отношения различных кислот на получение зольей, причем оптимальным мольным отношением алюминий к кислотный радикал является отношение от 12:1 до 15:1.

В [64] описан процесс получения прозрачной связки на основе 5/6 оксихлорида алюминия и концентрирования раствора полученного золя методом вакуумного выпаривания. Авторами [62] предложен способ получения гидрозоля оксида алюминия, отличающийся тем, что с целью ускорения процесса перевода алюмогеля в гидрозоль осуществляют ультразвуковое диспергирование. Недостатками метода пептизации является сравнительно большой объем аппаратуры, который требуется для его осуществления, а также частичное не диспергирование, существование агрегатов.

Золи оксидов металлов могут быть получены гидролизом соединений, например, алюмозоль — гидролитическим разложением алюмината натрия.

Таким образом, выбор того или иного способа получения зольей гидроксидов металлов будет зависеть от области применения конечного продукта (сорбенты, катализаторы, связующие и т.д.), что в свою очередь определяется такими свойствами зольей, как концентрация, дисперсность, рН, чистота и т.д..

## 5.5. Влияние различных факторов на устойчивость золей

Наиболее важными характеристиками золей являются: химический состав, размер частиц, их распределение по размерам, концентрация, значение pH, вязкость. Каждая из вышеприведенных характеристик золя по-своему влияет на стабильность коллоидной системы.

Способность золей к гелеобразованию дает возможность использовать их в качестве связующих, с другой стороны — применение золей с различными свойствами для формирования требует определения времени их жизни.

Продолжительность жизни золей до застудневания сильно зависит от pH раствора и содержания солей в дисперсионной среде, для кремнезоля — это одна из наиболее важных его характеристик. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезема рассмотрено в работах [49,77]. Показано на рисунке 5.8, что максимальная по времени устойчивость золей наблюдается при pH  $1,5 \div 3$ , наиболее быстро протекает процесс превращения раствора кремневых кислот в гель при pH  $5 \div 7$ . При pH больше 7 устойчивость поликремневой кислоты повышается и зависит от концентрации электролита и кремнезема в золе, частицы кремнезема заряжаются, происходит их рост.

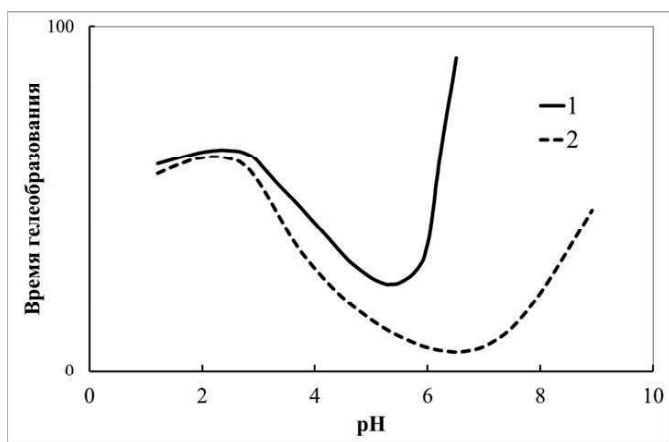


Рисунок 5.8. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезёма:

1 - без электролита;

2 - в присутствии электролитов - солей натрия.



Размер частиц также влияет на продолжительность жизни золей, а во многих случаях определяет целевые свойства золя. Например, оптимальные связующие свойства кремнезоля отвечают малым размерам частиц ( $6,0 \div 10,0$  нм), обеспечивающим большую поверхность контакта. Золь кремнезема, состоящий из мелких частиц, превращается в гель при более низкой концентрации.

Известно, что скорость гелеобразования возрастает с повышением температуры. В работе [65] показано влияние температуры и дисперсности золя на время его застудневания. При увеличении температуры от 20 до 80 °C скорость застудневания золя с частицами размером 4,8 нм возрастает в 5 раз, а золь с частицами размером 10 нм — менее чем на порядок. При всех условиях время застудневания проходит через минимум при pH  $5 \div 6$ . Но при значении pH 5,5 влияние температуры на время застудневания смазывается. Так с увеличением температуры от 20 до 100 °C скорость застудневания возрастает в 7 раз [66].

Стабильность псевдозолей оксида алюминия, как и в случае истинных золей (например,  $\text{SiO}_2$ ), сильно зависит от содержания в их составе электролитов, которые могут присутствовать в недостаточно отмытом гидрозоле оксида алюминия. Концентрация электролита, при которой псевдозоль затвердевает, в течение менее чем 30 сек, была названа предельной концентрацией золя [67]. Время гелеобразования псевдоалюмозоля и его связывающая способность зависят также от концентрации в коллоидном растворе и соотношения  $\text{Al}/\text{An}$ . Показано [63], что наиболее стабильными являются алюмозоли с молярным соотношением  $\text{Al}/\text{An}$  от 18 до 15.

Наряду с pH, концентрацией, дисперсностью на устойчивость коллоидных растворов существенное влияние оказывает состав жидкой фазы золей. В работах [49,67] рассматривается действие полимеров (катионных ПАВ) на устойчивость кремнезоля. В зависимости от pH, концентрации раствора один и тот же полимер может быть по отношению к коллоидным частицам как флокулянт, так и стабилизатор. По данным [68] низшие спирты оказывают стабилизирующее действие на кремнезоль, особенно в кислой среде.

Авторами [69] исследована адсорбция анионов алюминат на поверхности коллоидных частиц кремнезоля, которая как следствие, повышает его устойчивость.

В патенте [70] приведен способ получения устойчивых золей (в

частности золь оксидов Al, Zr, Ti), включающий контактирование золя с эпоксидными соединениями (оксид этилена, пропилена, бутилена) при этом образуется раствор, в котором соотношение анионов к катионам ниже, чем в исходном золе.

Согласно [71], образование устойчивого золя гидратированной Диоксида титана при электролизе возможно в присутствии стабилизирующей добавки, в качестве которой использован цирконий в количествах от 0,2 до 15%.

Существует несколько способов концентрирования золь. Если выбран процесс с выращиванием частиц, концентрирование проводят выпариванием воды и с золе—питателем. При этом в щелочной золе с pH 8÷9 при упаривании добавляют свежеприготовленный золь, имеющий pH 7. Такой способ позволяет получать 30% и более концентрированные золи [49]. Концентрирование под давлением или под вакуумом дает возможность сократить время и вести процесс при более низких температурах. В [72] золь концентрировался в течение 30÷120 сек. на первой ступени под давлением, а на второй ступени, под вакуумом, до концентрации твердой фазы 23÷40%, и с размером частиц 4 нм.

Для получения золь с небольшими частицами выгодно концентрирование методом ультрафильтрации, что позволяет удалить воду, небольшие по размеру ионы и растворимые вещества из золя. Существенной особенностью процесса, предложенного авторами [73], является концентрирование золя путем удаления натриевой соли через ультрафильтр. Этим методом можно получать 30÷40% золи без отложения на мембране, размер частиц не должен превышать 10 нм.

Таким образом, все вышеперечисленные факторы влияют на устойчивость золь и тем самым на свойства получаемых из них керамических материалов.

## **5.6. Применение золь для получения неорганических композитов и керамики**

Применение золь для получения неорганических композитов широко освещается в литературе.

В работе [74] в качестве связующего применяются золи кремневой кислоты с концентрацией SiO<sub>2</sub> от 5 до 12% и размером

частиц от 4 до 10 нм. Приведены также данные по усадке в зависимости от температуры. Так, с повышением температуры с 1000 до 1400 °С, усадка растёт с 1,22 до 3,4 %.

Для повышения прочности на растяжение, при изготовлении огнеупорного теплоизоляционного материала, в работе [75] предлагается использовать компоненты в следующем порядке: алюмосиликатное волокно — 75÷95%, золь кремневой кислоты 5÷15%. В работе [76] рассматривается применение алюмогеля для связывания керамических волокон при получении жидкой массы.

В обзоре [62] рассмотрены технологические проблемы, возникающие при получении монолитных стекол золь-гель методами. Главная из них — сохранение целостности (предотвращение растрескивания) при переходах коллоидный раствор — гидрогель — ксерогель — стекло [77].

В работах [78,79] проанализированы специфические особенности получения ультрадисперсных порошков золь-гель технологией с использованием, как неорганических веществ, так и алкоголятов металлов.

Авторами [75] разработана технология производства жаростойких плит на зольях кремневой кислоты. Получают плиты размером 1000 × 500 мм, плотностью 200÷230 кг/м<sup>3</sup>, прочностью на сжатие при 10% деформации 0,08÷0,1 МПа.

Таким образом, использование золь в качестве связующих для получения керамики требует, прежде всего, решения таких вопросов как выбор способа получения связок, исследование их свойств (дисперсности, pH, концентрации, времени гелеобразования) и изучение влияния этих свойств на структурные характеристики образующихся из них гелей.

Осаждение. Этот метод - один из самых наиболее распространенных методов получения пористых материалов, сопровождающийся, как правило, переходами: золь—гель—ксерогель. Каждый из этих переходов, будь то золь—гель, гель—ксерогель, независимо от механизма его действия, вносит определенный вклад в общий процесс парообразования. Эти переходы, как показано в работах [80], очень чувствительны к внешним воздействиям: pH среды, природа интермицеллярной жидкости, присутствие поверхностно-активных веществ, что резко сказывается на агрегации частиц с образованием рыхлых ажурных

пространственных структур или плотных образований. Поэтому разумно действуя на протекание указанных процессов, регулируя их глубину и направление, можно управлять структурообразованием, получая материалы с заранее заданной пористостью и механической стойкостью.

Подробно изучено получение методом осаждения адсорбентов, катализаторов, неорганических ионитов. Для их получения чаще всего используются растворы солей минеральных и карбоновых кислот. Осаждение можно проводить водными растворами аммиака, щелочей или карбонатов, при комнатной температуре или при нагревании, в концентрированных или разбавленных растворах. Концентрацию, температуру и быстроту осаждения можно менять в самых широких пределах, устанавливаемых эмпирически. Свежеосажденные гидроокиси, как правило, аморфны (гели  $MnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nd_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ) и лишь некоторые из них (гели  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ) со временем кристаллизуются, превращаясь в ограненные частицы [81]. Старение геля приводит к перераспределению вещества, в результате чего частицы сближаются и в ряде случаев укрупняются, а их контакты срстаются. Это приводит к упрочнению скелета геля, уменьшению его дисперсности и соответственно к уменьшению усадки во время сушки. По типу и форме частиц, составляющих гель и ксерогель, их можно подразделить на глобулярные (силикагель и алюмогель), стержнеобразные (гель оксида вольфрама), веретенообразные (сульфат бария), палочкообразные и нитевидные (оксид ванадия(V)) и др. Часто используются смешанные материалы, которые в большинстве случаев обладают синтетическим эффектом [82].

Термическое разложение. Данный метод применяется для получения оксидных пористых материалов путем термического разложения различных соединений: гидроксидов, карбонатов, оксалатов, гидридов и т.д. Получающиеся продукты представляют собой высокодисперсные вещества с широко развитой системой капилляров, иногда вполне определенных по размеру и форме. Нередки случаи топотаксического механизма протекания процессов разложения, когда получаемые структуры сохраняют внешние размеры и форму исходных кристаллов со строго определенным набором пор [83]. Характер структуры таких материалов зависит от природы исходных продуктов и температуры реакции.

## Литература

1. Dimitriev Y. Ivanova Y. Iordanova R. History of sol-gel science and technology (review). *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, (2008), 43, pp. 181–192
2. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State.*, (1988), 18, 4, pp. 259–341. doi:10.1016/0079-6786(88)90005-2
3. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process, *Chem. Rev.*, (1990), 90, 1, pp. 33–72, DOI: 10.1021/cr00099a003.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия, М.: Издательство МГУ, (2003).
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах, М.: «Химия», (2000).
6. Blesa M.A., Candal R.J. Powder production from aqueous solutions for ceramics application. Miguel A. Blesa et al., *Key Engineering Materials*, (1991), 58, 107–128. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.58.107
7. Hirano S. Hydrothermal processing of ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, (1987), 66, 9, pp. 1342–1344
8. Somiya S., Roy R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bull. Mater. Sci.*, (2000), 23, 6, p. 453–460. doi:10.1007/BF02903883
9. Lakeman C.D.E., Payne D.A. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, (1994), 38, 4, pp. 305–324. doi:10.1016/0254-0584(94)90207-0
10. Livage J., Beteille F., Roux C., Chatry M., Davidson P. Sol-gel synthesis of oxide materials. *Acta. Mater.*, (1998), 46, 3, pp. 743–750. doi:10.1016/S1359-6454(97)00255-3
11. Komarneni S., Abothu I.R., Rao A.V.P. Sol-gel processing of some electroceramic powders. *J Sol-Gel Sci. Technol.*, (1999), 15, 3, pp. 263–270
12. Lee G.R., Crayston J.A. Sol-gel processing of transition-metal alkoxides for electronics. *Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.)*, (1993), Vol. 5, 6, (1993), 434–442. doi:10.1002/adma.19930050604
13. Sakka S. Sol-gel coating films for optical and electronic application. *Struct. Bonding (Berlin)* 85(Optical and electronic phenomena in sol-gel glasses and modern application), (1996), 1–49

14. Levy D., Esquivias L. Sol-gel processing of optical and electro optical materials. *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.), (1995), 7, 2, pp. 120–129. doi: 10.1002/adma. 19950070204
15. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Access online via Elsevier, (1990).
16. Nemeth S. Processing and mechanical properties of hybrid sol-gel-derived nanocomposite coatings. CRC Press, Boca Raton, (2010), pp. 147–204
17. Glaubitt W., Loebmann P. Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: principles and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2012), 32(11), p. 2995–2999. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.032
18. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* (Washington, DC, US), (2004), Vol. 104, 9, pp. 3893–3946. doi:10.1021/cr030027b
19. Niederberger M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. *Acc. Chem. Res.*, (2007), 40(9):793–800. doi: 10.1021/ar600035e
20. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sasseo C., Boissiere C., Nicole L. «Chimie douce»: a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C.R.Chim.*, (2010), 13, 1–2, pp. 3–39. doi:10.1016/j.crci.2009.06.001
21. Kickelbick G. (Editor). *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, (2007), Wiley, 516 p.
22. Amphlett C.B. *Inorganic ion exchangers*, Elsevier, Amsterdam, (1964).
23. Tanabe K. *Solid Acids and basis. Their catalytic properties*, Kodansha, Tokyo, (1970).
24. Мандельброт Б. - Фрактальная геометрия природы - М., ИКИ, 2002, 656 с.
25. Эльшенбройх К. *Металлоорганическая химия*, М., Бином, 2011, 746 с.
26. Smith M.B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 7th Edition, (2013), 2080 p.
27. Loy D.A., Shea K.J. Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials. *Chem. Rev.* (Washington, DC), (1995), 95(5), pp. 1431–1442. doi:10.1021/cr00037a013

28. Pomogailo A.D. Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites, Colloid Journal. (2005), Vol. 67. № 6. pp. 658-677.
29. Aegerter M.A. Leventis N. Koebel M.M. eds. Aerogels handbook, Springer, (2011), 965 p.
30. Yoshiki Chujo, Takeo Saegusa Advances in Polymer Science, (1992), Vol. 100, P.11 - 29.
31. Hay J.N., Raval H.M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the nonhydrolytic sol-gel process. Chem. Mater., 2001, 13(10), pp. 3396-3403. doi:10.1021/cm011024n
32. Acosta S., Arnal P., Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P. H. and Vioux A.J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (1994), Vol. 43, P. 346.
33. Corriu R.J.P., Leclercq D., Lefèvre P., Mutin P.H., Vioux A. Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 146, (1992), P. 301–303.
34. Andrianainarivelo M., Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P.H., Vioux A. Nonhydrolytic Sol-Gel process: Aluminium and zirconium titanate gels, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (1997), Volume 8, Issue 1-3, pp 89-93.
35. Anil K.P.S., Alias J.P., Date S.K. Effect of compositional homogeneity on the magnetic properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . J. Mater. Chem., (1998), 8, 1219-1223, DOI: 10.1039/A708235E .
36. Hay J.N., Raval H.M. Preparation of Inorganic Oxides via a Non-Hydrolytic Sol-Gel Route, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (1998), Vol. 13, Issue 1-3, pp 109-112.
37. Arnal P., Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P.H. and Vioux A. Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non-hydrolytic sol-gel methods. J. Mater. Chem., (1996), 6, p. 1925-1932, DOI: 10.1039/JM9960601925.
38. Guenther E., Jansen M. J. Chem. Mater., (1995), Vol. 7, P. 2110.
39. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. – М.: Государственное научно – техническое издательство химической литературы, (1955).
40. Hay J., Raval H., Porter D. A non-hydrolytic route to organically-modified silica. Chem. Commun., (1999), 81-82, DOI: 10.1039/A807491G

41. Park M., Commarneni S., Choi J. Effect of substituted alkyl groups on textural properties of ORMOSILs. *Journal of Materials Science*, (1998), Vol. 33, 15, pp. 3817-3821.
42. Schmidt P. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *J. Non-Cryst. Solids*, (1985), Vol. 73, P. 681-691. DOI: 10.1016/0022-3093(85)90388-6
43. Iwamoto T., Mackenzie J.D. Hard ormosils prepared with ultrasonic irradiation. *J. Sol-Gel Science and Technology*, (1995), Vol. 4, 2, pp. 141-150.
44. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, (1982), 416 с.
45. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. Reactivity of CO<sub>2</sub> traps in aerogel-wollastonite composite. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2008), 48, pp. 224-230.
46. Hwang, S.-W.; Jung, H.-H.; Hyun, S.-H., Ahn, Y.-S., Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2007), 41, 139-146
47. Баженов А.В. Коллоидно-химические основы непрерывной ионообменной технологии гидрозоля кремнезема, дисс. канд. хим. наук. М.. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
48. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 263 с.
49. Получение и применение гидрозолей кремнезема. Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1979, с. 137.
50. Поспелов А.А., Скороходова И.Е. Методика приготовления золя кремневой кислоты, используемого для формования неорганических сорбентов. В сб.: Химия и технология неорганических сорбентов, Пермь, ППИ, 1979, с. 92-94.
51. Поспелов А.А., Галкин Ю.М. Анализ способов получения и разработка безотходной технологии кислого золя кремнезема. В сб.: Химическая подготовка огнеупорного сырья. Л.: ЛТИ, 1984, с. 33 - 41.
52. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия, 1973, 232 с.
53. Лайб Д.Ф. Патент США 4124471. Регулирование размера частиц золя кремнезема, Заявл. 22.08.77, опубл. 7.11.78 МКИ В 01 D 13/02.



54. Лейси Р.И., Леб С. В Кн.: Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976.
55. Липкинд В.А., Дрожженников С.В. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979, с. 26 - 31.
56. Шенкер Х.А. Патент 4147685 (США) Способ электродиализного изготовления зольей. Заявл. 14.04.77., опубл. 03.04. 79 МКИ В 01 D 13/02.
57. Фролов Ю.Г., Градский А.С. Получение гидрозольей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979.
58. Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Вовк С.М., Коренкова А.В. Исследование образования золя гидроксида циркония при электролизе раствора  $ZrOCl_2$ . Коллоидный журнал, 1985, т. 47, № 1, с. 120.
59. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Барыбин В.И. Исследование образования золя гидратированной двуокиси олова при электролизе раствора хлористого олова. Коллоидный журнал, 1981, т. 43, N 1, с. 192.
60. Поспелов А.А., Крылов В.Н. Применение зольей и золь—гель методов в технологии синтеза сорбентов. В сб.: Химия и технология неорганических сорбентов. Пермь, ППИ, 1979.
61. Бабенков Е.А. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977, 227 с.
62. Чупин А.И., Полежаев Ю.М. А.С. СССР №1133232, Способ получения гидрозоля оксида алюминия, Заявл. 13.12.83., Опубл. 07.01.85. в Б.И., 1985, N 1, МКИ С 01 F 7/34.
63. Скотт Г.А. Патент 1440194 (Великобритания) Золь глинозема, Заявл. 16.81.73., опубл. 23.06.76. МКИ С 01 7/14.
64. Комарова Т.И., Корнеева Т.Ф. Получение связки на основе 5/6 оксихлорида алюминия. В сб.: Нестроительные вяжущие вещества. Л., 1975,
65. Колосенцев С.Д., Белоцерковский Г.М. Об изменении удельной поверхности высокодисперсного кремнезема при переходе из состояния золя в ксерогель. В сб.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: ЛТИ мм. Ленсовета, 1975, с. 42 - 45.
66. Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С. Формовка сферической окиси алюминия и алюмоокислых катализаторов углеводородно—

- аммиачным методом. Коллоидный журнал, 1966, т. 28, N 1, с. 46 — 50.
67. Лебедев Е.Н., Клещевникова С.И. Связующий материал на основе гидрозоль кремнезема для производства точного литья, Труды МИТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979, с. 83—84.
68. Фролов Ю.Г., Драганова Е.К. Адсорбционное модифицирование коллоидного кремнезема оксидом Al. Коллоидный журнал, 1982, т. 44. № 3, с. 604.
69. Лейн Э.С. Патент 21111966 (Великобритания) Получение золь и гелей. Заявл. 18.12.81, опубл. 13.07.83, МКИ С 01 F 7/34.
70. Патент 93533 (ГДР) Метод получения концентрированного кремнезоля. Оpubл. 5.11.72.
71. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Гаредулич Л.Н. Коллоидно-химические превращения титана(IV) при электролизе водного раствора  $TiCl_4$ . Коллоидный журнал, 1990, т. 52, N 1, с. 188.
72. Айлер Р.К. Патент 3756958 (США) Процесс увеличения размера частиц кремнезема в гидрозоле кремнезема. Заявл. 12.04.73., опубл. 4.08.73 МКИ С 01 В 33/14.
73. Кручинин Л.П., Ваякин Е.В. Эффективный связующий материал высоко-глиноземистого волокна. Цветные металлы, 1981, N 9, с. 51-53.
74. Кручинин Л.П. А.С. СССР №477149. Смесь для изготовления огнеупорного теплоизоляционного материала. Заявл. 01.03.78., опубл. 07.09.80. в Б.И, 1980, N 33, МКИ С 04 В 43/02.
75. Архипов В.В., Подкопаев В.И. Жаростойкие волокнистые плиты на кремнезоле. В сб.: Строительные материалы и изделия на основе отходов промышленности. Челябинск: Уралниистромпроект, 1987, с. 176.
76. Исследование прочности и закономерности изменения механических свойств новых композиционных и тугоплавких материалов в широком диапазоне температур и скоростей нагружения с учетом конструктивно-технологических и других факторов, сопутствующих эксплуатации реальных изделий. Н гос. регистрации 77007301, Киев, 1982, кн. 3, 89 с.
77. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Жарныльская А.Л., Вольхин В.В. Кремне- и алюмозоли, как связующие в золь-гель технологии получения композиционных материалов,

- Московская межрегиональная конференция по композитам, 1990, с.112.
78. Физико-химические основы синтеза оксидных и силикатных материалов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., вып. 146, 1987.
79. Qi-Ming Yuan, Jia-Qi Tan. Processing and Microstructure of Mullite-Zirconia Composites Prepared from Sol-Gel Powders., J. Amer. Ceram. Soc., 1986, V 69, N 3, p. 268—269.
80. Buckley X.D. Stronhal O., Sansler I.I. Ceramic Bull., 1981, У 60, N 11, p. 1196-1199.
81. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И. Неорганические сорбенты. В кн.: Ионный обмен, М.: Наука, 1981, с. 25-44.
82. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск, Наука и техника, (1977), 248 с.
83. Vorontsov E.S. Mechanism and kinetics of topochemical reactions taking place with decrease in the volume of the solid phases, Russ. Chem. Rev., 1965, Vol. 34, 11, 883–892.



## **6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

### **6.1. Определение химического состава вещества кремне- и алюмозолей**

Концентрация оксида кремния  $\text{SiO}_2$  в золях и других использованных силикатных системах определяется гравиметрическим методом с хлористоводородной кислотой [1]. Основные операции гравиметрического метода:

- 1) выпаривание кислого раствора кремнезоля для более полной дегидратации кремневой кислоты;
- 2) обработка сухого остатка разбавленным водным раствором хлористоводородной кислоты и удаление растворимых солей фильтрованием;
- 3) промывание выделенной кремневой кислоты;
- 4) прокалка осадка при  $t=800\div1000\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Предпочтение, отдаваемое хлористоводородной кислоте при обезвоживании осадка кремневой кислоты, объясняется тем, что она безопасна в обращении, сам процесс дегидратации не требует особого внимания.

При двукратном выделении кремневой кислоты выпаренный досуха остаток в чашке охлаждают, смачивают  $10\div12\text{ мл}$  концентрированной  $\text{HCl}$  и накрывают часовым стеклом. После  $15\div20$ -минутного стояния обрабатывают массу  $50\div70\text{ мл}$  горячей воды. Жидкость декантируют через фильтр с белой лентой,  $2\div3$  раза промывают остаток в чашке декантацией горячей водой, затем нацело переносят осадок на фильтр и там промывают до отрицательной реакции на хлорид-ион. Обычно рекомендуется вести промывание разбавленным раствором  $\text{HCl}$ . Фильтрат с промывными водами количественно переносят в фарфоровую чашку с остатками кремневой

кислоты после первой дегидратации. Полученный раствор упаривают на водяной бане до исчезновения запаха  $\text{HCl}$ , охлаждают, смачивают осадок концентрированной  $\text{HCl}$  и повторяют описанные операции. Разница заключается в том, что осадок кремневой кислоты переносят из чашки на фильтр обязательно количественно, применяя для этой цели протирание кусочками фильтра с помощью палочки и многократное обмывание водой или внесение бумажной пульпы.

Оба фильтра с осадками (после первой и второй дегидратации) помещают в фарфоровый или платиновый тигель, осторожно подсушивают, озоляют, избегая воспламенения, и прокаливают до постоянного веса. Температура прокаливания в некоторых случаях рекомендуется до  $1000 \pm 1100$  °C. Сжигание в муфеле при постепенном его нагревании дает хорошо воспроизводимые результаты.

Титриметрические методы плохо применимы к анализу кремнезелей, так как образование осадка кремневой кислоты вносит существенные искажения в получаемые результаты. Существует ряд методов титриметрического определения кремния, большинство из них основано на свойствах кремнемолибденовой и кремнефтористоводородной кислот. Эти методы основаны на косвенных процессах, требуют многостадийной подготовки и дают значительные ошибки.

Концентрация алюминия в алюмозоле определяется методом обратного титрования комплексона раствором железа с применением сульфосалициловой кислоты [2]. Для проведения анализа алюмозоль, предварительно, из коллоидного состояния переводят в состояние истинного раствора, для этого аликвоту алюмозоля или навеску, если он в гелеобразном состоянии растворяют при кипячении в небольшом объеме азотной кислоты до получения прозрачного раствора. Затем проводят следующие операции:

- 1) добавляют к золю комплексом III и кипятят 2÷3 минуты;
- 2) вводят в горячий раствор ацетатный буфер;
- 3) после охлаждения добавляют сульфосалициловую кислоту в качестве индикатора, и титруют 0,1 н раствором  $\text{FeCl}_3$  до изменения окраски.

Методика этого определения выглядит следующим образом. Титрование обычно выполняется при  $\text{pH} \sim 6$ . После кипячения анализируемого раствора с комплексоном III растворы перед титрованием охлаждают. При титровании неохлажденных растворов

(рН 5) наблюдается нечеткий переход окраски в эквивалентной точке вследствие вытеснения железом алюминия из комплексоната алюминия. Хорошие результаты при титровании алюминия (относительная ошибка  $0,2 \div 0,8\%$ ) получаются при рН 6,5. Однако в присутствии мешающих ионов лучше титровать при рН 4,8, так как влияние других ионов в этом случае значительно меньше. Не мешают щелочные металлы, сульфаты, нитраты, ацетаты. После кипячения с комплексонам III растворы лучше нейтрализовать горячие ( $70\text{—}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) во избежание гидролиза.

В кислый анализируемый раствор вводят избыток комплексона III, нейтрализуют аммиаком до рН  $\sim 2$ , нагревают до кипения и кипятят  $2\div 3$  мин. Прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 6 (500 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 20 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 1 л). Кипятят 3 мин., после охлаждения вводят 2 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,05 М раствором  $\text{FeCl}_3$  до изменения окраски из лимонно-желтой в золотисто-желтую.

## **6.2. Исследование гранулометрического состава зольей**

### ***6.2.1. Титриметрические методы определения удельной поверхности и среднего размера частиц в зольях***

Удельную поверхность кремнезема и средний размер частиц определяли по методу, разработанному Сирсом [3].

Метод определения удельной поверхности частиц кремнезема заключается в титровании поверхности кремнезема едким натром в среде 20% водного раствора хлористого натрия в интервале рН  $4\div 9$ . Сущность метода состоит в измерении величины адсорбции ионов гидроксила на поверхности кремнеземных частиц золя в этой области рН.

Навеску коллоидного кремнезоля или его коллоидный раствор, содержащую 1,50 г диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), помещают в стакан, подкисляют 0,5 н соляной кислотой при перемешивании до рН  $3\div 3,5$ . К этому золю добавляют 30 г хлорида натрия и объем доводится до 150 мл дистиллированной водой. Температура устанавливается  $20\div 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для получения рН 4,0 добавляется фиксированный объем щелочи - 0,1 н  $\text{NaOH}$ , затем выполняется титрование 0,1 н гидроокисью натрия. Сирсом было определено, что графики зависимости объема щелочи от

pH для разных величин удельных поверхностей представляют собой параллельные прямые в интервале pH 8÷10, примерная середина прямой — pH 9,0 была выбрана Сирсом в качестве конечной точки титрования. Зависимость объема основания, пошедшего на титрование системы коллоидного кремнезема, от величины ее удельной поверхности, определенной методом адсорбции азота, представляет собой прямая, уравнение которой:

$$S = A \cdot V - B$$

где  $S$  - удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$   $\text{SiO}_2$ ;  $V$  - объем титранта, 0,1  $n$  NaOH,  $\text{мл}$ ;  $A$  и  $B$  – константы равные, в данных условиях титрования, соответственно:  $A=32$  и  $B=25$ .

Таким образом, с помощью простого титрования, обычно занимающего не более 10÷15  $\text{мин.}$ , может быть вычислена удельная поверхность, и из нее средний диаметр частицы золя кремнезема известной концентрации:

$$d = \frac{C}{S}$$

где:  $d$  — диаметр,  $\text{нм}$ ;  $C$  – константа равная в данных условиях  $C=2720 \text{ нм} \cdot \text{м}^2/\text{г}$ .

При расчете  $d$  предполагается, что частицы золя монодисперсны и имеют плотность аморфного кремнезема. Можно достичь воспроизводимости от 2 до 5 % только при очень точном замере pH. Там, 0,01 единицы измерения при измерениях конечного значения pH дает погрешность от 0,5 до 1,0 %. Метод Сирса особенно просто дает возможность следить за изменением размера частиц до 10  $\text{нм}$ . Однако его можно с успехом использовать и когда частицы до 1  $\text{мкм}$ , если полученные результаты можно сравнить с другими методами.

### **6.2.2. Определение среднего размера частиц в золях методом ультрацентрифугирования**

Создание аналитической ультрацентрифуги по Сведбергом и его коллегами в 1920-е годы [4], явилось одним из самых влиятельных



событий в исследовании макромолекул и дисперсных частиц. Этот метод изначально разрабатывался для исследования структуры белков.

Пионерские исследования Сведберга привели к неоспоримому выводу, что белки действительно макромолекулы, содержащие огромное количество атомов, связанных ковалентными связями. В дальнейшем, этот метод был применен к исследованию таких макромолекул, как каучук и полистирол. Было показано, что они существуют в растворе в виде гигантских молекул, и их молекулярная масса не зависит от конкретного используемого растворителя. С впечатляющим ростом нанотехнологии в последние годы, этот метод также стал возможен для использования при исследовании неорганических макромолекул, существующих в виде дисперсных, коллоидных и других видов наночастиц.

Аналитическое ультрацентрифугирование является наиболее универсальным, строгим и точным способом для определения молекулярной массы и гидродинамические и термодинамические свойств белков, других макромолекул и коллоидных частиц. Ни один другой метод не способен обеспечить тот же диапазон информации с сопоставимым уровнем точности и достоверности. Причина этого заключается в том, что метод седиментационного анализа прочно основан на законах термодинамики. Все члены в уравнениях, описывающих поведение седиментирующих частиц, могут быть определены экспериментально.

Использование метода ультрацентрифугирования, как метода определения размеров частиц, основано на том положении, что поведение частиц в центробежном поле определяется рядом их параметров, формой и плотностью [5,6,7]. Аналитическая ультрацентрифуга является непревзойденным прибором для прямого измерения молекулярных весов растворенных веществ и коллоидных частиц в натуральном состоянии и, как они существуют в растворе, без необходимости полагаться на какую-либо калибровку и без необходимости делать какие-либо допущения относительно их формы.

Ни один другой метод не способен охватить такой широкий диапазон молекулярных масс и размеров дисперсных частиц. Метод применим как к органическим, так и к неорганическим веществам, строго говоря, к любому веществу, у которого светопоглощение или

показатель преломления отличается от растворителя. Седиментационные методы требуют только весьма малые размеры образца ( $20 \div 120 \cdot 10^{-3}$  л) и низкие концентрации ( $0,01 \div 1$  г/л). С другой стороны, возможно использование этого метода и для исследования поведения дисперсных частиц и макромолекул в концентрированных растворах, например, при исследовании очень слабых взаимодействий.

Седиментационный анализ является ценным для исследования изменений в молекулярной массе или размерах частиц, когда они взаимодействуют с образованием более сложных структур. Большинство прикладных функций, связанных с применением макромолекул и дисперсных частиц в нанотехнологии, зависит от взаимодействия между макромолекулами, дисперсными частицами и окружающей их средой. Седиментационные эксперименты позволяют изучать широкий диапазон взаимодействий, включая связывание малых молекул и ионов с макромолекулами или частицами, ассоциация макромолекул и дисперсных частиц, и гетерогенные взаимодействия.

Исследование скорости седиментации в аналитической ультрацентрифуге обеспечивают определение коэффициентов седиментации и диффузии, которые содержат информацию о размере и форме частиц, макромолекул и взаимодействий между ними.

При движении частицы в центробежном поле на нее действуют две основные силы. Первая - сила тяжести  $F_T$ , которой, в случае ультрацентрифуги, является центробежная сила  $F_{\text{ц}}$  и сила трения  $F_{\text{тр}}$ . Так как седиментация протекает в определенной среде, то при ламинарном движении частицы возникает сопротивление, сила трения, пропорциональная скорости движения частицы:

$$F_{\text{тр}} = B \cdot u = B \cdot \frac{dx}{dt} \quad (6.1)$$

где:  $B$  — является коэффициентом трения, который зависит от формы и размера частицы,

$u = \frac{dx}{dt}$  — скорость седиментации.

Громоздкие или удлиненные частицы испытывают больше сопротивление трения, чем компактные, гладкие сферические.

Выражение для силы трения, возникающей при движении сферических частиц, можно представить в виде закона Стокса:

$$B = 6\pi\eta r$$

и

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r \cdot \frac{dx}{dt} \quad (6.2)$$

где:  $\eta$  – динамическая вязкость среды;  $r$  – радиус частицы.

Центробежная сила, или сила тяжести,  $F_r$  пропорциональна массе частицы и ускорению. Во вращающемся роторе, ускорение определяется расстоянием частицы от оси вращения,  $R$ , и квадрата угловой скорости  $\omega$ , (в радианах в секунду). Таким образом, центробежная сила  $F_{\text{ц}}$  пропорциональна кривизне траектории движения частицы, и, с учетом закона Архимеда, составляет:

$$F_{\text{ц}} = m_{\text{от}} \cdot a_{\text{ц}} = V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot x \quad (6.3)$$

где:  $m_{\text{от}} = V \cdot (\rho - \rho_0)$  – относительная масса частицы;

$\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды;

$\omega = 2\pi\nu$  – угловая скорость,  $\nu$  – частота вращения ( $\text{сек}^{-1}$ );

$x$  – радиус траектории частицы.

При седиментации наступает равновесие между силой трения и центробежной силой:

$$6\pi\eta r \cdot \frac{dx}{dt} = V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot x \quad (6.4)$$

Собрав параметры, которые относятся к частице, с одной стороны, и параметры, которые относятся к условиям эксперимента с другой стороны, мы можем написать:

$$\frac{V \cdot (\rho - \rho_0)}{B} = \frac{u}{\omega^2 \cdot x} \equiv s$$

Параметр  $\frac{u}{\omega^2 \cdot x}$ , представляет собой скорость частицы на единицу гравитационного ускорения, и называется коэффициентом седиментации, и, как видно из уравнения (5), зависит от свойств

частицы. В частности, он пропорционален относительной массе частицы и обратно пропорционален коэффициенту трения. Кроме того, он зависит от условий эксперимента. Частицы с различными массами, или различных форм и размеров, будут, в общем, двигаться с разными скоростями в заданном поле центробежной силы; т.е., они будут иметь разные коэффициенты седиментации.

Так при протекании процесса осаждения под действием центробежной силы, растворенное вещество начинает накапливаться в нижней части ячейки центрифуги. Так концентрация в ее нижней части начинает возрастать, при этом процесс диффузии начнет противостоять, процессу седиментации. После соответствующего периода времени, два противоположных процесса подходят в равновесие во всех частях раствора в ячейке и, для каждого растворенного компонента, концентрация увеличивается в геометрической прогрессии в сторону дна ячейки. При седиментационном равновесии, процессы осаждения и диффузии сбалансированы; распределение концентрации от верхней части ячейки до ее дна больше не меняется со временем, и этот момент зависит от массы частиц.

После разделения переменных в уравнении (4) и интегрирования получим:

$$\ln\left(\frac{x}{x_0}\right) = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 t}{9 \cdot \eta} \quad (6.5)$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot \ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot t}} \quad (6.6)$$

где:  $x_0$  - начальное расстояние частицы от оси вращения;

$x$  - расстояние частицы от оси вращения после центрифугирования в течение времени  $t$ .

Таким образом, определив время действия центробежного поля, расстояние пройденное частицами, зная угловую скорость и постоянные параметры системы, можно рассчитать размер частиц дисперсной фазы.

Для достижения быстрого осаждения и минимизации диффузии, необходимы высокие угловые скорости. Ротор аналитической

ультрацентрифуги, как правило, способен вращаться со скоростью до 60 000 оборотов в минуту. Чтобы свести к минимуму его нагрев в результате трения об воздух, и свести к минимуму аэродинамическую турбулентность, ротор обычно помещают в вакуумную камеру. Важно, чтобы вращение ротора было стабильным и свободным от колебания или прецессии. Нестабильность может привести к конвекции и перемешиванию содержимого ячейки.

Роторы аналитической ультрацентрифуги способны выдерживать огромные гравитационные напряжения. При 60000 оборотов в минуту, типичный ротор ультрацентрифуги создает центробежное поле в ячейке около 250 000g. В этих условиях, масса в 1 г эквивалентно по весу 250 кг! Ротор должен также допускать прохождение света через исследуемый образец, и должен быть доступен для измерения температуры.

Ультрацентрифуга ячейки должны также выдерживать нагрузки, вызванные чрезвычайно высокие гравитационные поля, не должен протекать или деформироваться, и при этом должны пропускать свет через образец, так чтобы могло быть измерено распределение концентрации. Для достижения этих целей, образец, как правило, содержится в секторной формы полости, расположенной между двумя толстыми окнами из кварца оптического класса или сапфира. Полость делают в центральной части корпуса из алюминиевого сплава, усиленного эпоксидной смолой.

Для определения среднего размера частиц в золях была использована аналитическая ультрацентрифуга венгерского производства "ММ 3180", оборудованная оптической шлирен-системой Филлота—Свенсона.

Аналитическая ячейка ультрацентрифуги имеет двойной сектор, позволяет учитывать влияние поглощающих компонентов в растворителе, и используется для коррекции перераспределения компонентов растворителей, особенно при высоких значениях  $g$ . Образец раствора помещают в одном секторе, и образец, соответствующий по составу растворителю помещают во втором секторе (рисунок 6.1). Оптическая система измеряет разницу в оптической плотности между секторами образца и эталона, способом, аналогичным работе двухлучевого спектрофотометра. Ячейки двойного сектора также способствуют измерению различий в коэффициентах седиментации и коэффициентах диффузии.

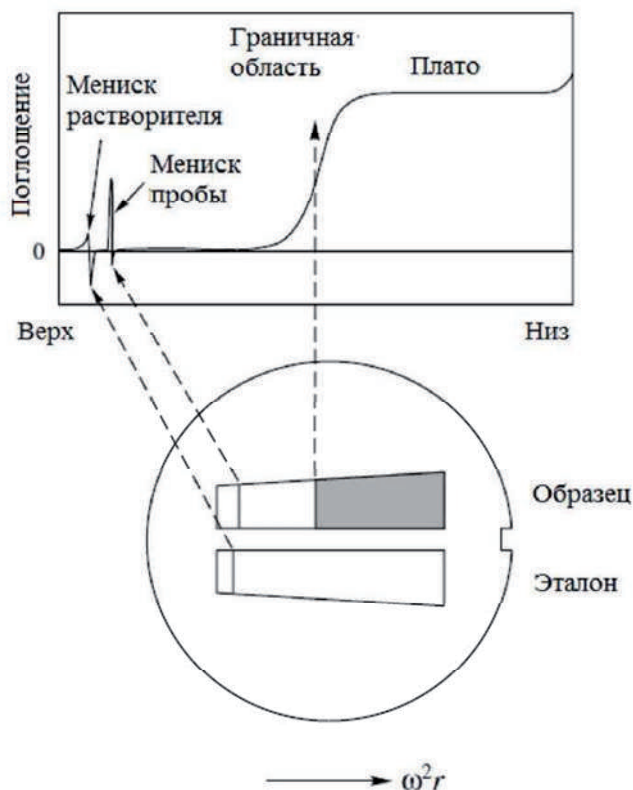


Рисунок 6.1. Двойной сектор центральной части корпуса ячейки.

Раствор образца помещают в одном секторе, а образец растворителя, аналогичного растворителю, находящемуся в равновесии с образцом, помещают в эталонном секторе.

Эталонный сектор, как правило, заполняют несколько больше, чем сектор для образца, так, чтобы мениском эталона не скрывать контур мениска образца.

Фиксация процесса седиментации осуществляется с использованием, так называемой оптической шлирен-системе (от немецкого слова "полоса"). Свет, проходящий через область в ячейке, где концентрация (и, следовательно, показатель преломления) изменяется, будет отклоняться от строгой радиальности, как свет, проходящий через призму, отклоняется в направлении нормали к поверхности. Оптическая шлирен-система преобразует радиальное отклонение света в вертикальное перемещение изображения на

камере. Это смещение пропорционально градиенту концентрации. Свет, проходящий через обе ячейки – образца и эталона, в области равномерной концентрации будет проходить точно радиально, и изображение не будет перемещаться вертикально в этих областях.

Таким образом, шлирен-изображение, это мера градиента концентрации,  $\frac{dc}{dx}$ , как функции радиального расстояния  $x$  (Рисунок 6.2 А). Изменение концентрации относительно некоторой заданной точки в ячейке (например, относительно мениска), может быть определено в любой другой точке, путем интегрирования шлирен-профиля. Однако, определение абсолютной концентрации в любой другой точке, возможно, только если известна концентрация в исходной точке.

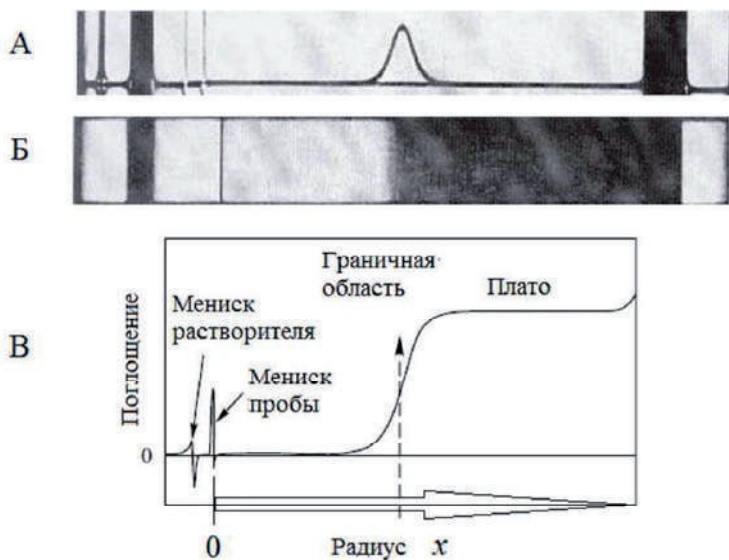


Рисунок 6.2. Сравнение данных, полученных с ультрацентрифуги:

(А) шлирен-изображение,

(Б) фотографическое поглощение,

(В) цифровые значения поглощения в оптической системе.

Существенными данными, полученными в эксперименте с аналитической ультрацентрифугой, является отчет о распределении концентрации. Наиболее прямым способом сбора данных является набор измерений концентрации в различных радиальных положениях, и в заданный момент времени. Для растворенных веществ оптическая

плотность подчиняется закону Ламберта-Бэра и пропорциональна концентрации.

Оптическая шпирен-система Филлота—Свенсона позволяет регистрировать зависимость градиента коэффициента преломления  $dn/dx$  от расстояния  $x$  до оси вращения. Разность  $\Delta n = n_p - n_0$  непосредственно связана с концентрацией дисперсной фазы  $c$ , через коэффициент пропорциональности, называемый удельным инкрементом показателя преломления, то есть:

$$n_p - n_0 = k \cdot c \quad (6.7)$$

где:  $n_0$  - коэффициент преломления раствора;

$n_p$  - коэффициент преломления растворителя.

Величина концентрации в этом уравнении выражается отношением массы растворенного вещества к объему раствора (обычно в г/100 мл). Линейность этого соотношения ( $k = \text{const}$ ) обычно хорошо выполняется [8].

Дифференцирование по  $x$  дает:

$$\frac{dn}{dx} = k \cdot \frac{dc}{dx} \quad (6.8)$$

Методика эксперимента состоит в следующем: в одну ячейку аналитической кюветы вводят исследуемый раствор, в другую ячейку - дистиллированную воду. Аналитическую кювету и кювету - противовес устанавливают в аналитический ротор, который фиксируется на оси вращения. Во избежание нагрева ротора от трения о воздух, вращение ротора происходит в вакуумированной камере ( $P = 0,1$  мм Hg). Процесс седиментации, происходящий при вращении ротора со скоростью 10.000 - 40.000 об/мин. фиксируется с помощью фотокамеры.

Обычно в процессе седиментации частиц золей наблюдается картина, представленная на рисунок 6.3.



OF — ось вращения ротора; AC — мениск жидкости; BD — дно кюветы; OAB — базисная линия; E — точка в растворе с максимальным градиентом концентрации дисперсной фазы

Уравнение (6.5) преобразуем к линейному виду относительно времени центрифугирования, а для удобства расчетов  $x_0$  переносим как постоянную величину в правую часть уравнения, и получаем следующую зависимость:

$$\ln(x) = \ln(x_0) + \frac{8\pi^2 r^2 (\rho - \rho_0) v^2}{9 \cdot \eta} \cdot t = \ln(x_0) + K \cdot t \quad (6.9)$$

Из получаемых зависимостей, методом наименьших квадратов получаем величину  $K$ , наклона прямых. Из нее рассчитываем размер частиц золя:

$$d_m = \sqrt{\frac{9\eta K}{2\pi^2(\rho - \rho_0)v^2}}$$

(6.10)

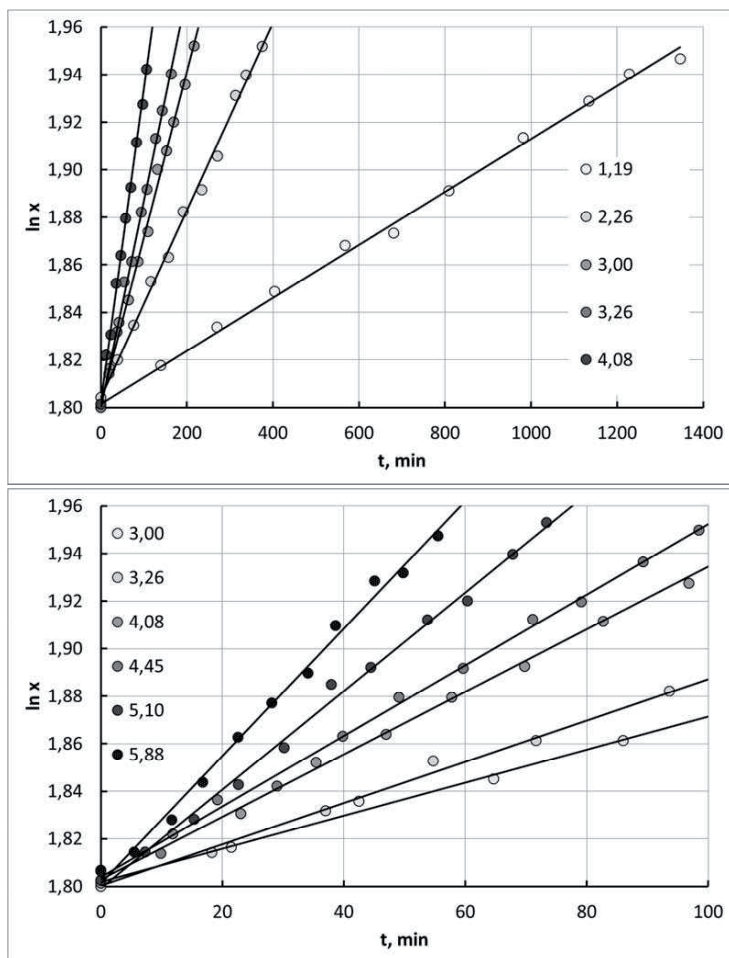


Рисунок 6.4. Положение пика на седиментограммах в зависимости от времени центрифугирования, цифры на рисунках – диаметр частиц кремнезоля.

1 – мелкие частицы,  
2 – крупные частицы.

Для сравнения результатов, по формуле (6) рассчитывают диаметр частиц, прошедших за время седиментации  $t$  расстояние от мениска жидкости до точки  $x_m$ :

$$d_m = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot \ln\left(\frac{x_m}{x_0}\right)}{(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot t}} \quad (6.11)$$

Рассчитанные в разные моменты времени значения диаметра частиц усредняются. Полученные результаты сравнивают данными рассчитанными из динамики движения фронта осаждения и усредняют в случае необходимости. Эти данные считают средним диаметром частиц в исследуемой системе.

Из приведённых данных видно, что существуют определенные ограничения на диапазон измеряемых величин размеров частиц золя. Так для определения размеров частиц около  $1 \text{ nm}$  требуется длительное время работы центрифуги. При скорости вращения ротора  $40000 \text{ мин}^{-1}$ , требуется около 20 часов для более или менее точных данных. Например, из рисунка 6.5 видно, что для частиц диаметром  $10,68 \text{ nm}$ , для смещения на  $5 \text{ мм}$  в ячейке точки в растворе с максимальным градиентом концентрации дисперсной фазы, требуется различное время при различных скоростях вращения ротора. Для таких частиц получается, что для уменьшения погрешности измерения, необходимо вести измерение при скоростях вращения ротора  $< 25\,000 \text{ мин}^{-1}$ .

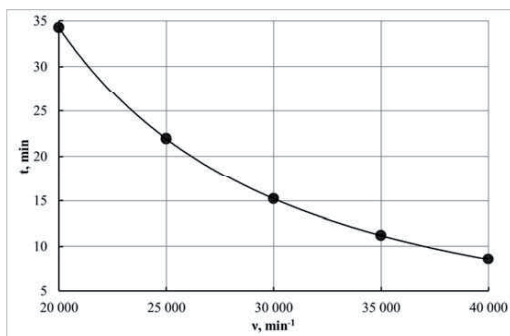


Рисунок 6.5. Время смещения точки в растворе с максимальным градиентом концентрации дисперсной фазы в ячейке на  $5 \text{ мм}$ , для частиц кремнезоля диаметром  $10,68 \text{ nm}$  при различной скорости вращения.

Данный подход позволяет не только рассчитать средний размер частиц золя, но и определить форму функции распределения по размерам частиц в исследуемом золе. Для этого производится оцифровка профиля шлирен-кривой, например, из рисунка 6.3. Затем ось ОВ преобразуется из расстояния от мениска, выраженного в единицах длины, в величину диаметра частиц золя в *нм*. Это преобразование делают по формуле (11). Полученные результаты представлены на рисунке 6.6.

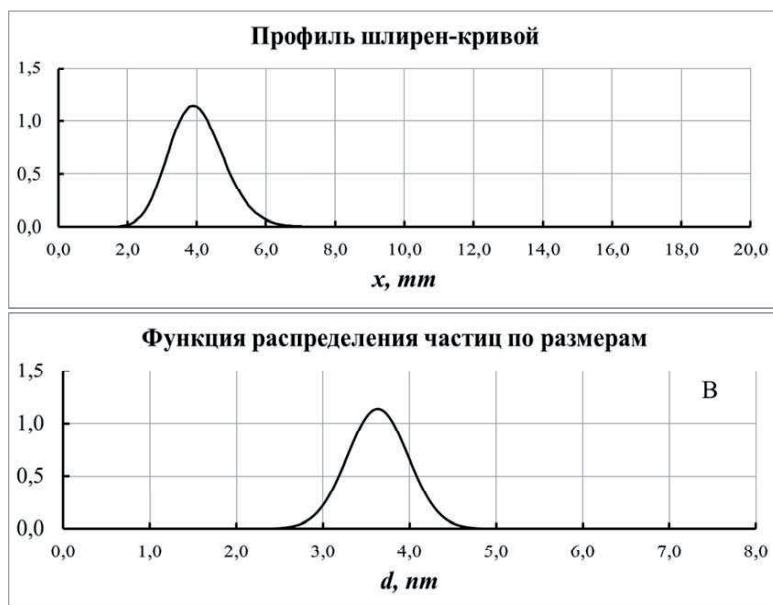


Рисунок 6.6. Представлены результаты оцифровки (А) и перерасчета шлирен-кривой в функцию распределения по размерам частиц в золе (В).

Результаты получены при скорости вращения ротора  $40000 \text{ мин}^{-1}$ ;

Время центрифугирования  $72 \text{ мин}$ .

Средний диаметр частиц  $d = 3,63 \pm 0,50 \text{ нм}$ .

Полученную, в результате таких процедур зависимость, можно дополнительно численно обработать, путем ее аппроксимации, например, функцией нормального распределения вероятности. Нормальное распределение [9,10], также называемое распределением Гаусса — распределение вероятностей, которое задается функцией плотности вероятности, совпадающей с функцией Гаусса:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(d-d_m)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (6.12)$$

где:  $d_m$  - математическое ожидание (среднее значение), медиана и мода распределения;

$\sigma$  - среднеквадратическое отклонение распределения,

$\sigma^2$  - дисперсия.

Возможно применение и других функций распределения. Вид функции необходимо подбирать в зависимости от конкретной системы, способов ее получения и методов дополнительной обработки. Аппроксимация может производиться различными способами, например, методом наименьших квадратов путем минимизации функционала:

$$Z(d_m, \sigma) = \int_{d_{min}}^{d_{max}} (f_{\text{эксп}}(d) - f_{\text{расч}}(d, d_m, \sigma))^2 dd \quad (6.13)$$

В случае наличия полидисперсности, которая выражается в наличии нескольких пиков на штирен-кривой или ее существенного уширения и асимметрии, расчетная функция распределения может иметь следующий вид:

$$f_{\text{расч}}(d, d_{m1}, \sigma_1, \dots, d_{mN}, \sigma_N) = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(d, d_{mi}, \sigma_i) \quad (6.14)$$

где:  $i$  - индекс компонента в случае полимодального распределения частиц золь по размерам;  $\alpha_i$  - доля  $i$ -го компонента:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1$$

При этом необходимо учитывать тот факт, что увеличение количества компонентов будет приводить к 3-х кратному увеличению размерности функционала (14), и соответственно увеличению

необходимого количества экспериментальных точек, снимаемых со шлирен-кривой. То есть  $N_{\text{экр}} \gg 3N$ .

### ***6.2.3. Исследования дисперсности частиц в золях методом электронной микроскопии***

В настоящее время оптические методы являются наиболее распространенными методами определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Это объясняется не только быстротой и удобством этих методов, но и точностью получаемых результатов. Грубые дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, пыли) обычно исследуют с помощью светового микроскопа. К наиболее часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся ультрамикроскопия, электронная микроскопия, нефелометрия и турбидиметрия. Реже применяют метод, основанный на определении двойного лучепреломления в потоке, рентгенографию и электронографию для исследования внутренней структуры и характера внешней поверхности частиц коллоидной системы [5].

Электронная микроскопия является одним из наиболее совершенных методов определения размера и формы коллоидных частиц. Электронный микроскоп позволяет увидеть отдельные коллоидные частицы, крупные макромолекулы и их структуру.

С помощью электронного микроскопа можно очень точно определить размеры коллоидных частиц, так как увеличение, с которым сделаны электронномикроскопические фотографии, всегда известно.

Основные сложности при анализе частиц возникают при подготовке образца. Исследуемая система, как правило, наносится на сетку, покрытую полимерной пленкой, высушивается и помещается держателем в вакуумную камеру микроскопа ( $4 \div 10$  мм Нг). Для получения достоверных результатов необходимо, чтобы во время вакуумирования и бомбардировки электронами исследуемый образец не претерпевал никаких структурных изменений. Проблем, связанных с электростатическим зарядом, плавлением, испарением и разложением образца под действием электронного пучка, иногда

удается избежать, используя методики для исследования биологических объектов.

При исследовании частиц золей необходимо подобрать концентрацию дисперсной фазы, при которой на полученных снимках будет возможно анализировать первичные частицы, а не их агрегаты. Концентрация золей для анализа каждой системы подбирается экспериментально и обычно не должна превышать  $0,05 \div 0,10$  масс. %.

Исследования проводились на трансмиссионном электронном микроскопе ЭМ-125. Концентрация исследуемого раствора не должна превышать 0,01%, поэтому золи разбавляют водой до  $0,15 \div 0,2$  % масс, а затем этиловым спиртом до концентрации  $0,005 \div 0,001$  % для предотвращения взаимодействия между коллоидными частицами. Исследуемый раствор наносится на угольную реплику с помощью ультразвукового диспергатора (УЗДН—А). Капля золя распыляется в виде тумана и высушивается. Увеличение выбирается в зависимости от исследуемой системы от 25 до 120 тыс. крат.

#### ***6.2.4. Оптико-электронные методы определения дисперсности частиц в золе***

К оптико-электронным методам определения дисперсности частиц в золях относится фотонная корреляционная спектроскопия, которая еще носит название фотонной корреляционной спектроскопии. На сегодняшний день нет единого названия данного метода. Существует еще несколько синонимов названия данного метода: динамического рассеяния света, квазиупругое рассеяние света, неупругое светорассеяние, динамическое светорассеяние, лазерная корреляционная спектроскопия. Все эти связанные термины относятся к определению гидродинамического радиуса частиц в коллоидном растворе.

По своей сути этот физико-химический метод анализа представляет собой - метод исследования структуры и динамики газообразных и жидких сред, основанный на анализе временной автокорреляционной функции интенсивности рассеянного излучения.

Временная автокорреляционная функция интенсивности рассеяния определяет характерные масштабы времени, на которых движение рассеивающих центров скоррелировано, то есть зависит от

их положения в предыдущие моменты времени. Так, автокорреляционная функция для излучения, рассеянного на коллоидном растворе частиц одинакового размера, экспоненциально затухает со временем. По скорости затухания можно определить коэффициент самодиффузии частиц, а затем по формулам Стокса и Эйнштейна рассчитать их гидродинамический радиус. Если раствор содержит частицы разного размера, то можно рассчитать гистограмму распределения частиц по размеру с помощью различных математических алгоритмов.

Для наблюдения временных корреляций рассеянного излучения необходимо использовать именно лазерное излучение, которое является когерентным и монохроматичным. Размер исследуемых объектов должен быть сопоставим с длиной световой волны, для более мелких частиц падающий свет рассеивается равномерно по всем направлениям. Использование рентгеновских источников излучения, длина волны которых очень мала, позволяет изучать структуры молекулярного масштаба.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии исследуют поведение различных коллоидных систем, а также полимерных растворов и гелей. В последние годы этот метод используют для анализа физиологических жидкостей в медицинской диагностике.

1964 г. Р. Пекора показал, что частотный профиль рассеянного света уширяется в результате поступательной диффузии макромолекул. Согласно его теории, из уширения центрального пика в спектре рассеянного излучения можно вычислить коэффициент поступательной диффузии. В том же году Г. Каммингс, Н. Кнабль и Й. Йе использовали метод оптического смешения в опытах по рассеянию света на суспензии сферического полистирольного латекса. Они применили He-Ne лазер в качестве источника и технику, названную впоследствии техникой динамического рассеяния света.[11,12]

Метод динамического рассеяния света основан на анализе спектра лазерного излучения, рассеянного на исследуемом образце. После взаимодействия лазерного луча с исследуемым образцом в рассеянном свете имеется информация о частицах, на которых рассеялось лазерное излучение. Используя теоретические знания о том, как рассеивается свет, из анализа рассеянного света можно получить информацию о частицах, такую как размер частиц, их форма, распределение частиц по размерам, концентрация,



коэффициент диффузии. Данный метод позволяет измерять размеры частиц от  $0,1 \div 0,5$  нм до  $5 \div 6$  мкм. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. В руководствах к корреляционным спектрометрам утверждается, что метод динамического рассеяния света позволяет быстро и точно ( $1 \div 2\%$ ) измерить в растворе коэффициенты поступательной диффузии макромолекул практически любых размеров. Кроме того некоторые типы приборов дополнительно позволяют параллельно измерять и  $\zeta$ -потенциалы коллоидных частиц в растворах электролитов.[13].

Измеряемой величиной в методе фотонкорреляционной спектроскопии является не сам спектр рассеянного излучаемой системой света, а спектр, либо корреляционная функция, флуктуаций фототока на выходе фоторегистрирующего прибора. Схема процесса рассеяния света в методе фотонной корреляционной спектроскопии представлена на рисунке 6.7 [23].

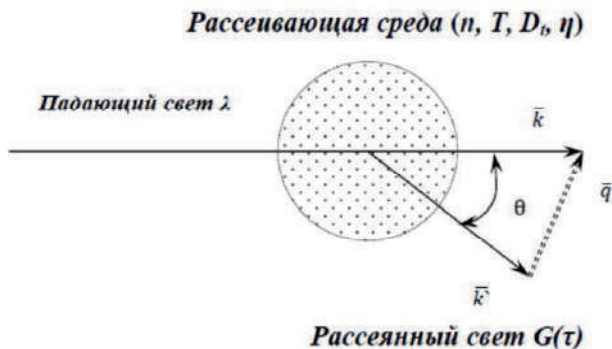


Рисунок 6.7. Схема процесса рассеяния света в методе фотонной корреляционной спектроскопии [23].

Метод динамического рассеяния света относится к классу обратных задач. Он же является методом лазерной доплеровской анемометрии – это метод исследования структуры и динамики газообразных и жидких сред, основанный на анализе временной

автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеянного излучения.

Броуновское движение дисперсных частиц вызывает флуктуации их локальной концентрации. Флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении через такую среду лазерного излучения, часть света рассеется на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Временная автокорреляционная функция интенсивности рассеяния определяет характерные масштабы времени, на которых движение рассеивающих центров скоррелировано, то есть зависит от их положения в предыдущие моменты времени. Для наблюдения временных корреляций рассеянного излучения необходимо использовать именно лазерное излучение, которое является когерентным и монохроматичным. Размер исследуемых объектов должен быть сопоставим с длиной световой волны, для более мелких частиц падающий свет рассеивается равномерно по всем направлениям.

Мерой корреляции флуктуаций интенсивности  $I(t)$ , является автокорреляционная функция  $G(\tau)$ . По определению:

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt \quad (6.15)$$

где:  $I(t)$  – интенсивность падающего излучения в момент времени  $t$ ,  $\tau$  – время задержки. Причем, очевидно, что при  $\tau = 0$  функция  $G = \langle I^2 \rangle$  максимальна, а при  $\tau \rightarrow \infty$ , интенсивности рассеяния не будут скоррелированы, а функция  $G = \langle I \rangle \langle I \rangle$  будет минимальна.

Из корреляционной функции можно получить информацию о коэффициенте взаимной трансляционной диффузии  $D_t$ , из которого вычисляется гидродинамический радиус частиц  $R_h$ .

В простом случае, для растворов, содержащих сферические частицы одного размера, нормированная корреляционная функция флуктуации интенсивности имеет вид:

$$G(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b \quad (6.16)$$

где:  $a$  и  $b$  – экспериментальные константы. Они находятся путем аппроксимацией измеренной корреляционной функции. Вид автокорреляционной функции рассеянного света для монодисперсного золя представлен на рисунке 6.8.

Обратное время корреляции связано с коэффициентом диффузии  $D_i$ :

$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2 \quad (6.17)$$

и волновым вектором флуктуации концентрации  $q$ :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6.18)$$

где  $n$  - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы,  $\lambda$  - длина волны лазерного света и  $\theta$  - угол рассеяния.

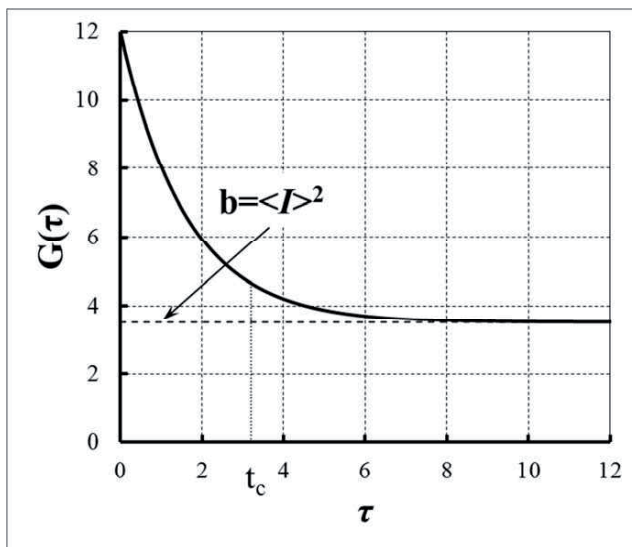


Рисунок 6.8. Автокорреляционная функция рассеянного света для монодисперсного золя.

Из коэффициента диффузии для моодисперсного раствора, содержащего сферические частицы, по формуле Стокса-Эйнштейна находим гидродинамический радиус  $R_h$ :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_t} \quad 6.(19)$$

где  $k_B$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура и  $\eta$  - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса  $R_h$ .

Для случая полидисперсных растворов, т.е. если в растворе присутствуют частицы разного размера,  $G_{exp}(\tau)$  будет суммой экспонент ( $t_{c1}$ ,  $t_{c2}$ , ...) плюс случайный экспериментальный шум. Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света описывается следующей парой уравнений:

$$G_{exp}(\tau) = [G(\tau)]^2 + 1 + \xi(t) \quad (6.20)$$

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} F(\omega) \exp(-\omega\tau) d\omega \quad (6.21)$$

где (6.20) – соотношение Зиггерта,

$$\omega = \frac{1}{t_c}$$

При отсутствии в растворе внутреннего движения, функция действительна. Пренебрегая экспериментальным шумом  $\xi(t)$ , уравнение (21) позволяет вычислить корреляционную функцию  $G(\tau)$  из экспериментальной автокорреляционной функции  $G_{exp}(\tau)$ . А из этой функции, в свою очередь, получить функция распределения по размерам частиц в золе. Полученная таким образом зависимость распределения по размерам частиц золя  $SiO_2$ , имеющих  $d_{cp} = 2,3$  нм, представлена на рисунке 6.9.

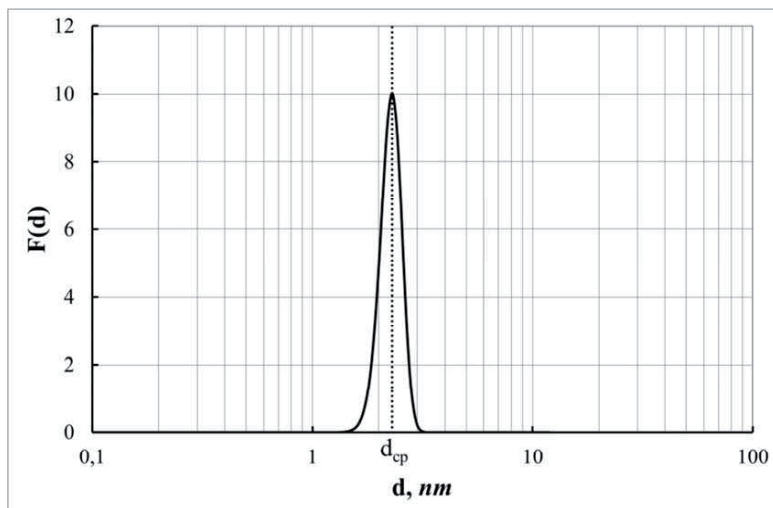


Рисунок 6.9. Распределение по размерам частиц золя  $\text{SiO}_2$ ,  $d_{\text{cp}} = 2,3 \text{ нм}$ .

Коэффициенты при экспонентах, зависят от вклада в суммарную интенсивность рассеянного света интенсивности света рассеянного на частицах одного размера. Для определения времени корреляции из экспериментальной корреляционной функции, необходимо таким образом подобрать набор периодов и коэффициентов в уравнении (21), чтобы разница между расчетной и экспериментальной функциями стремилась бы к минимуму.

Уравнение (21) является интегральным уравнением Фредгольма 1 рода. Его решение относится к классу некорректно поставленных задач, что означает, что если функция  $G(\tau)$  задана даже с небольшой ошибкой, получаемое решение может отличаться от истинного решения, и может быть не единственным. В пределах экспериментальной погрешности будет существовать бесконечное число разных решений, одинаково хорошо соответствующих экспериментальным данным. Чем точнее экспериментальные данные, тем меньше будет вариантов решений, соответствующих этим данным. [14].

### 6.3. Реологические методы исследования золь-гель перехода

Вязкость и предел текучести — это два макроскопические интегральные характеристики ньютоновской (золь) и бингамовской (гель) сред входящие в реологические уравнения. Существует много различных методов измерения вязкости, которые могут быть объединены в следующие группы:

- а) методы капиллярной вискозиметрии,
- б) методы ротационной вискозиметрии,
- в) методы вибрационной вискозиметрии,
- г) метод падающего шарика,
- д) методы пластометрии.

Достаточно полное описание методов измерения вязкости и приборов, используемых для этого, содержится в работе [15].

Известны, также, различные способы определения времени гелеобразования. Например, методы "падающей палочки", падающего шарика, смещения мениска, которые состоят в визуальном наблюдении потери текучести золя и не могут дать удовлетворительной точности и достоверности измерений времени гелеобразования.

Для определения времени гелеобразования обычно применялся метод тангенциального сдвига пластинки, реализуемый при помощи приборов типа Вейлера-Ребиндера [16,17].

Для измерения предельных напряжений сдвига чаще всего используют метод тангенциального сдвига рифленной пластинки [18], но существуют и другие методы. Например, метод погружения капилляра [19], который рассмотрим ниже (Рисунок 6.10).

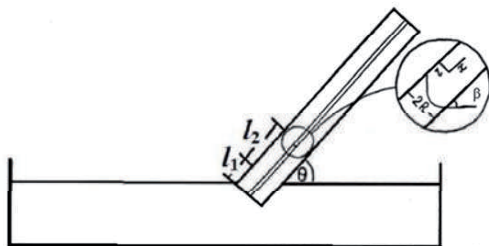


Рисунок 6.10. Измерение предельных напряжений сдвига методом погружения капилляра  
 $l_2 \sin \theta$  — высота подъема золя по капилляру;  
 $l_1$  — длина капилляра ниже поверхности золь-воздух.

Равновесное состояние ньютоновской жидкости заполняющей капилляр, характеризуется балансом сил поверхностного натяжения и гравитации.

Для конфигурации, изображенной на рисунке 6.10, баланс сил записывается в виде:

$$2\sigma\pi R \cos \beta = g\pi R^2 l_2 \sin \theta \quad (6.22)$$

где:  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения,

$\beta$  — угол смачивания,

$\rho$  — плотность жидкости,

$g$  — ускорение свободного падения.

Если среда обладает предельным напряжением сдвига, то в уравнении баланса необходимо учесть дополнительную силу препятствующую заполнению капилляра. Для случая слабо конструированной бингамовской среды уравнение (22) примет следующий вид:

$$2\sigma\pi R \cos \beta = g\pi R l_2 \sin \theta + 2\tau_0\pi R(l_1 + l_2) \quad (6.23)$$

где:  $\tau_0$  — предельное напряжение сдвига.

Следовательно, величина предельного напряжения сдвига может быть найдена из выражения:

$$\tau_0 = \frac{2\sigma \cos \beta - \rho g R l_2 \sin \theta}{2(l_1 + l_2)} \quad (6.24)$$

Данным методом могут быть измерены сравнительно малые величины предельных напряжений сдвига. Недостатком метода можно считать необходимость тщательного обезжиривания внутренней поверхности капилляра.

Эволюцию предельных напряжений сдвига с течением времени можно определить при помощи ротационного вискозиметра типа "Реотест", но вследствие малой чувствительности прибора, начальная часть реологической кривой не может быть определена.

Метод тангенциального сдвига рифленной пластинки не включает в себя операций тщательного обезжиривания, а его чувствительность

определяется чувствительностью используемых весов и площадью рифленой пластины.

Для исследования реологии гелеобразования нами был разработан измерительный комплекс, состоящий из следующих блоков:

- а) трех измерительных ячеек типа Вейлера-Рейбиндера;
- б) блока автоматического изменения состава среды;
- в) блока термостабилизации.

Данный комплекс предназначен для измерения зависимости величины предельного напряжения сдвига от времени, с момента начала золь-гель перехода до полного превращения золя в гель.

Измерительная ячейка состоит из термостатирующей рубашки, индикатора и динамометра (торсионные весы ВТ-1000 и модернизированный реовискозиметр Гепплера).

Блок автоматического изменения состава среды включает в себя иономер ЭВ-74 с электродами (ЭСЛ-43-07, ТКА-5, ЭВДЛ-1м3), блок сопряжения и автоматическую бюретку.

Индентор выполнен в виде алюминиевой прямоугольной пластины, толщиной 0,1 мм. Индентор был прикреплен к тяге, которая изготовлена из волокна, состоящего из нитрида бора.

Схема прибора приведена на рисунке 6.11. Блок 1 включает в себя следующие приборы: а - иономер, б - блок сопряжения, с - автоматическая бюретка, d - термостатируемая кювета, в которой автоматически, до заданной величины изменяется рН золя. Блок 2 состоит из термостата, соединительных патрубков и рубашек термостабилизации четырех кювет. Измерительный блок 3 состоит из трех приборов типа Вейлера—Рейбиндера разной чувствительности, двух модернизированных торсионных весов ВТ-1000, модернизированного реовискозиметра Гепплера и трех термостатируемых кювет.

Разработанный нами измерительный комплекс позволяет вести определения предельных напряжений сдвига в диапазоне значений  $\tau_0 = (0,05 \div 50000) \text{ дин/см}^2$  [20].

При вертикальном смещении тонкой рифленой пластины, площадь поверхности которой равна S, под действием силы F, величина напряжений сдвига при тангенциальном сдвиге вязкой среды определяется выражением:



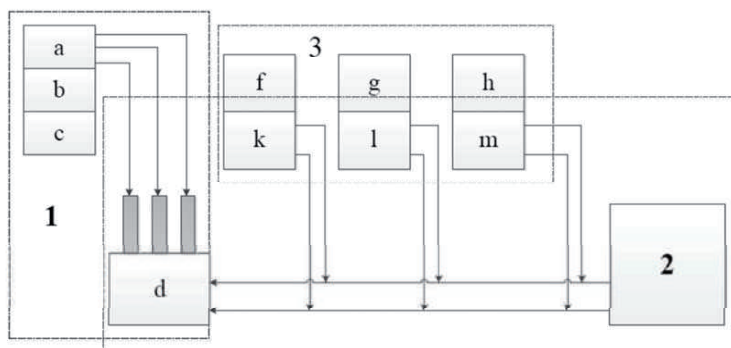


Рисунок 6.11. Схема прибора для измерения предельных напряжений сдвига.

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (6.25)$$

Если величину силы, при вытягивании пластинки из геля, увеличивать плавно от нуля, то сдвиг произойдет при каком-то ее критическом значении  $F^*$ . Величина  $\tau_0$ , при этом, имеет смысл предельного напряжения сдвига:

$$\tau_0 = \frac{F^*}{S} \quad (6.26)$$

Если величину силы, при вытягивании пластинки из геля, увеличивать плавно от нуля, то сдвиг произойдет при каком-то ее критическом значении  $F^*$ . Величина  $\tau_0$ , при этом, имеет смысл предельного напряжения сдвига:

$$\tau_0 = \frac{F^*}{S} \quad (6.26)$$

где:  $F^*$  - минимальная величина силы, при достижении которой наблюдается разрушение контакта пластина-гель,  $S$  — площадь пластины.

В реальном эксперименте невозможно произвести сдвиг пластины на бесконечно малое расстояние, после чего происходит разрушение контакта пластина—гель (в случае идеального тела

Бингама). Это осложняется тем, что гель обладает некоторой эластичностью, и разрушение контакта происходит при перемещении пластины на некоторое конечное расстояние, которое зависит от множества параметров (стадии зрелости золя, концентрации, температуры и т.д.). Для того чтобы преодолеть эти сложности была исследована зависимость величины напряжений сдвига от длины перемещения пластинки ( $r$ ) (рисунок 6.12).

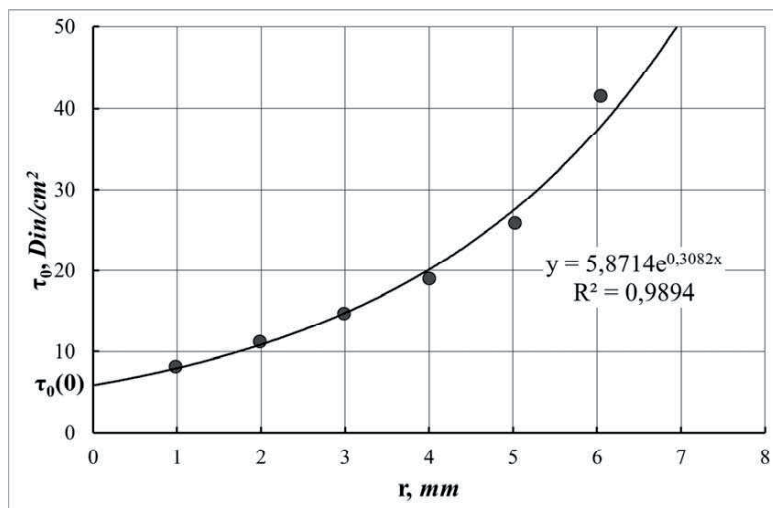


Рисунок 6.12. Зависимость величины напряжений сдвига от длины перемещения пластинки

Как показал эксперимент, независимо от площади поверхности пластинки, кривая  $\tau_0(r)$  может быть описана уравнением (27):

$$\tau_0 = A \exp\{B \cdot r\} \quad (6.27)$$

Определив коэффициенты  $A$  и  $B$  можно рассчитать величину  $\tau_0$  при  $r=0$ , которая имеет смысл предельных напряжений сдвига или предела текучести данной среды.

В работе [15] для определения времени гелеобразования использовался прибор типа Вейлера—Ребиндера с чувствительностью  $\Delta=10 \text{ дин/см}^2$ . Для того чтобы приборная погрешность при такой чувствительности не превышала 5%, необходимо измерять предельные напряжения сдвига, начиная с  $200 \text{ дин/см}^2$  (см. рисунок

6.13.) Но при  $5 \div 10 \text{ дин/см}^2$  потерю текучести золь можно уже определить визуально, например, методом смещения мениска.

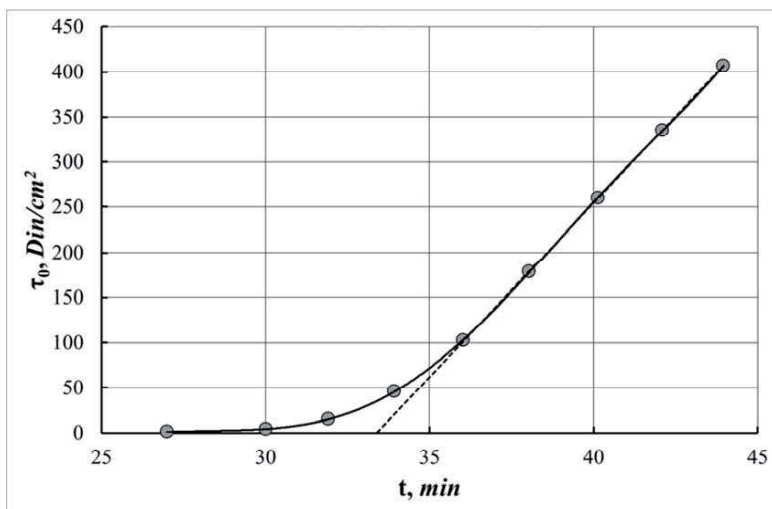


Рисунок 6.13. Вид начальной части кривой при гелировании разбавленных золь

В работе [18] время гелеобразования определялось по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0(t)$  с осью абсцисс.

Как показали эксперименты, проведенные на разработанном приборе, начальный участок кривой  $\tau_0(t)$  имеет вид, представленный на рисунок 6.13 (сплошная линия). Экспериментальная зависимость  $\tau_0(t)$  хорошо описывается кривой:

$$\tau_0 = B \exp\{C \cdot t\} + D \quad (6.28)$$

Параметры B, C, D могут быть определены численно методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям  $\tau_0 = f(t)$ . Время гелеобразования  $t^*$  определяется из выражения (6) при  $\tau_0=0$ :

$$t^* = \frac{1}{C} \ln \left( -\frac{D}{B} \right) \quad (6.29)$$

Описанный выше способ определения времени гелеобразования представляется более корректным. Использование описанного выше прибора позволило установить вид начального участка кривой  $\tau_0 = f(t)$  и разработать методику более точного определения времени гелеобразования, что имеет большое значение при получении неорганических композитов по золь-гель технологии.

#### **6.4. Исследование поровой структуры неорганических композитов методом ртутной порометрии**

Термин "порометрия" включает в себя измерения размера пор - объема, распределения по размерам, плотности, пористости и других, параметров, связанных с характеристиками материала. Пористость особенно важна для понимания характера формирования структуры и возможности использования многих веществ. Пористость материала влияет на его физические свойства и, соответственно, его поведение в окружающей его среде. Адсорбция, проницаемость, прочность, плотность и другие факторы формируются под влиянием пористости вещества, что определяет порядок и способ, которым они могут быть соответствующим образом использованы.

Поскольку ртуть не смачивает большинство веществ, и, соответственно, не будет самопроизвольно проникать поры под действием капиллярных сил, но при этом она может проникнуть в поры путем приложения внешнего давления. Требуемое давление определяется обратно пропорционально размеру пор. При этом для проникновения ртути в большие макропоры требуются небольшое давление, в то время как гораздо большее давление требуется, для того чтобы заставить ртуть проникнуть в маленькие поры. Анализ методом ртутной порометрии является прогрессивным, поскольку интрузия ртути в пористую структуру осуществляется под строго регулируемым давлением. Из данных по зависимости величины проникновения от давления, прибор генерирует объем и размер распределения. Очевидно, тем точнее измерения давления, тем получают более точные данные по размеру пор.

Это не смачивающие свойства ртути, в сочетании с ее высоким поверхностным натяжением, практически однозначно определяют ее как рабочее тело для использования в зондировании порового

пространства. На любой поверхности раздела с жидкостью, возникает напряжение, которое действует по касательной к поверхности раздела. Оно называется "поверхностным натяжением" и действует как упругая мембрана, контактирующая с поверхностью, пока поверхностные силы не находятся в равновесии с силами, стремящимися, увеличить площадь поверхности раздела фаз (Рисунок 6.14).

На современной аппаратуре методом ртутной порометрии представляется возможным определить:

- удельный объем пор в образце и распределение объема пор по размерам в интервале значений эквивалентных радиусов от 60 000 нм до размеров, соответствующих разрешающей способности поромера (для "Pore Sizer 9305" фирмы Micromeritics USA, разрешающая способность составляет 3 нм) [21];
- «скелетную» (истинную) плотность твердого тела;
- его объемную (кажущуюся) плотность;
- удельную площадь поверхности пор и распределение площади поверхности пор по размерам.



Рисунок 6.14. Сечение капли жидкости, покоящиеся на твердой поверхности жидкости. Для не смачивающей жидкости показаны все межфазные поверхности.

Согласно уравнению Юнга—Лапласа;

$$P = \frac{-4\gamma \cdot \cos \theta}{D} \quad (6.30)$$

где:  $\gamma$  — поверхностное натяжение ртути,  $\text{дин/см}$ ;  $\theta$  — угол смачивания ртутью поверхности твердого тела;  $D$  — диаметр пор в которые вдавливаются ртуть,  $\text{мм}$ ;  $P$  — необходимое для этого давление,  $\text{МПа}$ .

Эта формула служит теоретической основой метода ртутной порометрии. Она позволяет рассчитать минимальный диаметр пор, которые будут заполнены ртутью при создаваемом давлении  $P$ . При этом, чем выше давление, тем меньшего диаметра поры будут заполняться ртутью.

Объем ртути, который входит поры, измеряют с помощью ртутного пенетрометра (электрический емкостной дилатометр). Эти устройства очень чувствительны и могут обнаружить изменение объема ртути ниже  $0,1 \text{ мкл}$ . Строение пенетрометра изображено на рисунке 6.15.

Пенетрометр построен из стекла (диэлектрик) и наполнен ртутью (проводник). Стебель пенетрометра представляет собой капилляр, который действует в качестве резервуара для аналитического объема ртути. Стебель покрыт металлом (проводник). Два проводника, ртуть и металлическое покрытие, разделены стеклом, тем самым образуя коаксиальный конденсатор. Как только возникают силы давления ртути внутри капилляра и в образце, ртуть внутри капилляра убывает, а так же и убывает емкость. Уменьшение емкости, таким образом, пропорционально объему ртути, выходящему из капилляра при каждом изменении давления. Внешний вид Емкости пенетрометра с образцом исследуемого материала представлен на рисунке 6.16.

Методика эксперимента состоит в следующем. Образец точно известной массы помещают в пенетрометр, имеющий форму капилляра цилиндрической формы с пустотелым утолщением на конце для введения образцов. Внешняя поверхность капилляра имеет металлическое покрытие, играющее роль внешней обкладки цилиндрического конденсатора. Внутренней обкладкой служит ртуть при заполнении ей капилляра. Стеклообразные стенки пенетрометра играют роль изолятора. Пенетрометр с той стороны, где расположен образец, герметично закрывают, устанавливают во вход в порометр, используемый для вакуумирования образца и испытаний при низком давлении. Откачивают из пенетрометра воздух до остаточного давления  $0,01 \text{ мм Hg}$ . и заполняют капилляр, и пустое пространство в утолщенной части ртутью.



Рисунок 6.15. Внешний вид, поперечное сечение и характер заполнения ртутного пенетromетра [21]

После этого постепенно поднимают давление до величины атмосферного. При этом происходит заполнение крупных пор в образце (диаметром более 1  $\mu\text{м}$ ), если такие имеются. Значения давления и емкости конденсатора — пенетromетра списывают с соответствующих индикаторов. После этого пенетromетр удаляют из поромера и взвешивают, после чего вновь устанавливают в поромер в



Рисунок 6.16. Иллюстрация, заполнения ртутью, запечатанной чашки для образца, с настоящим образцом [21]

стальную бомбу для испытаний при высоком давлении. Бомбу герметично закрывают и повышают в ней давление при помощи гидравлического насоса. При этом также значения давления и емкости снимают с соответствующих индикаторов.

Методика расчета состоит в следующем. По формуле (1) рассчитывают диаметр пор  $D$ , заполняемых ртутью. Когда весь капилляр заполнен ртутью, тогда емкость конденсатора максимальна. Уменьшение емкости конденсатора прямо пропорционально уменьшению высоты столба ртути в капилляре, что, в свою очередь, соответствует увеличению количества ртути, вдавленной в поры образца. Таким образом, величина изменения емкости конденсатора, умноженная на соответствующий коэффициент дает значение объема ртути, вдавленной в поры образца при соответствующем давлении.

При постепенном увеличении давления происходит постепенное заполнение ртутью пор все меньшего диаметра, то есть суммарный объем вдавленной ртути увеличивается. По результатам этих расчетов строят интегральную порограмму диаметр пор — совокупный объем пор  $(D_i - V_i)$ . После выполнения численного дифференцирования строят дифференциальную порограмму диаметр пор — прирост объема пор  $(D_{i\text{cp}} - \Delta V_i)$ .



Площадь поверхности пор рассчитывают по формуле:

$$S_i = \frac{1}{\gamma \cdot \cos \theta} \sum_i P_{i \text{ ср}} \cdot \Delta V_i \quad (6.31)$$

где:  $\Delta V_i$  — объем пор диаметром от  $P_i$  до  $P_{i+1}$

$$P_{i \text{ ср}} = \frac{(P_i + P_{i+1})}{2} \quad (6.32)$$

По результатам расчета строят интегральную порограмму: диаметр пор — совокупная площадь поверхности пор ( $D_i \propto S_i$ ). Для полученной зависимости выполняют численное дифференцирование, и строят дифференциальную порограмму диаметр пор — прирост площади поверхности пор ( $D_i \propto \Delta S_i$ ). Для обработки данных по порометрии, была разработана компьютерная программа, позволяющая проводить все параметрические расчеты, представляя их в табличной и графической формах. Также она представляет суммарные данные по удельной поверхности, удельному объему пор, скелетной и кажущейся плотности образца.

## 6.5. Определение мажущейся плотности гелей

Кажущаяся плотность гелей вычисляется исходя из массы и объема образца [22]. Кажущейся объем гелей определяется пикнометрически, при этом образцы покрывают тонкой пленкой парафина, препятствующей проникновению пикнометрической жидкости в поры.

Для замеров образцы должны быть высушены при  $t=100 \div 120$  °C для удаления всей воды, адсорбированной на поверхности геля.

Высушенный до постоянной массы пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г и заполняют дистиллированной водой чуть выше метки, выдерживается 20÷30 минут, затем уровень воды доводится до метки и пикнометр снова взвешивается. Образцы геля, высушенные в термостате, взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0,0001 г без парафина и покрытые тонкой пленкой

парафина. Затем образцы в парафине засыпаются в пикнометр с водой, и уровень воды снова доводится до метки при помощи фильтровальной бумаги, и пикнометр с образцом взвешивается на весах. Воздух удаляют легким постукиванием по стенкам пикнометра.

Кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{g \cdot \rho_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}[m_1 - (m_2 - g_{\text{п}})] - m_{\text{п}}\rho_{\text{в}}} \quad (6.33)$$

где:  $g$  — вес образца, г;

$g_{\text{п}}$  — вес образца с парафином, г;

$m_1$  — масса пикнометра с водой, г;

$m_2$  — масса пикнометра с водой и образцом в парафине, г;

$\rho_{\text{в}}$  — плотность воды, г;

$\rho_{\text{п}}$  — плотность парафина, г;

$m_{\text{п}}$  — масса парафина.

Истинная плотность силикагелей принимается равной  $2,2 \text{ г/см}^3$ , то есть равной плотности аморфного кремнезема. Истинная плотность алюмогелей —  $3,81 \text{ г/см}^3$ , то есть равной плотности гидроксида алюминия в форме бемита.

Общую пористость ( $\Pi_{\text{общ.}}$ ), %, вычисляют:

$$\Pi_{\text{общ.}} = \frac{\rho - \rho_{\text{каж.}}}{\rho} \cdot 100 \quad (6.34)$$

где:  $\rho$  — плотность образца,  $\text{г/см}^3$ ;

$\rho_{\text{каж.}}$  — кажущаяся плотность,  $\text{г/см}^3$ .

## Литература

1. Мышляева Л.В., Краснощёков В.В. Аналитическая химия кремния, М.: Наука, 1972, 212 с.
2. Тихонов В.И. Аналитическая химия алюминия, М.: Наука, 1971, 266 с.
3. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide, Anal. Chem., 1956, 28 (12), pp 1981–1983, DOI: 10.1021/ac60120a048.
4. Svedberg, T., Pedersen, K.O. The Ultracentrifuge. Oxford, Clarendon Press, 1940.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1988. - 464 с.
6. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем, М.: Химия, 1981, 192 с.
7. Ralston G. Introduction to Analytical Ultracentrifugation, Department of Biochemistry The University of Sydney, Australia. 1993, 99 p.
8. Боуэн Т. Введение в ультра-центрифугирование, М.: Мир, 1973.
9. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. — 10-е изд., стер., М.: «Академия», 2005. 576 с. — ISBN 5-7695-2311-5.
10. Ширяев А.Н. Вероятность. — М., Наука, 1980. 574 с.
11. Tschamner W. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd, 1998, 16 p.
12. Носкин В.А. Лазерная корреляционная спектроскопия квазиупругого рассеяния, УФН, т. 153, №10, сс. 358–360 (1987)
13. NanoPlus Zeta Potential and Nano Particle Analyzer, Micromeritics, <http://particulatesystems.com/Products/NanoPlus-DLS-Nano-Particle-Size-and-Zeta-Potential-Analyzer.aspx>
14. Goldin A.A. Software for Particle Size Distribution Analysis in Photon Correlation Spectroscopy, <http://www.softscientific.com/science/WhitePapers/dynals1/dynals100.htm>
15. Малкин А.Я., Чалых А.Е., Диффузия и вязкость полимеров, М.: Химия, 1979, 304 с.
16. Айлер Р. Химия кремнезема, т. 1, М.: Мир, 1982, 418 с.
17. Ефимов Г.В., Шлемов Б.А. и др. Масса для изготовления легковесного огнеупорного материала. А.С. N 923997, М. кл., C 04 B 21/02,

18. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Молодчикова С. Исследование отдельных этапов технологии концентрированных гидрозолей окислов элементов, используемых в качестве связующих и сорбентов для очистки моносилаана, ВНТИЦ, 1979, с. 26-39.
19. Anshus B.E., Ficke H.H. Measurement of yield stresses in thermoplastic polymer melts by the capillary rise method. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1973, Vol. 19, N 6, pp. 1263-1265. . doi: 10.1002/aic.690190632
20. Кудрявцев П.Г., Колтаков А.И. Способ определения времени гелеобразования разбавленных золь, А.С. СССР №1810098 по заявке № 4900496/33 от 8.01.91
21. Automated Mercury Porosimeters, AutoPore™ IV Series, Micromeritics, <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AutoPore-IV.aspx>
22. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности, ГОСТ 18995.1-73.
23. Кудрявцев П.Г., Михайловский А.А., Михайловский А.Г., Полозов А.А. Корреляционный спектрометр, 1 Всесоюзная конференция "Оптические исследования потоков", тез. Докл., Новосибирск, 1991

## 7. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕЗОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

### 7.1. Получение кремнезоля ионообменным способом

Наиболее распространенным способом получения гидрозолей, в частности оксидов кремния, является метод ионного обмена. Один из особых случаев проведения ионообменного синтеза, являются реакции в системах со слаборастворимыми электролитами. Присутствие в ионообменной системе третьей фазы - садка труднорастворимого соединения — обуславливает появление нового фактора, определяющего равновесное распределение ионов, между фазами раствора, ионита и твердой фазы труднорастворимого соединения.

В число сопряженных уравнений, характеризующих ионообменную систему, наряду с уравнениями ионообменного равновесия и материального баланса, в этом случае также входит уравнение растворимости:

$$C_A + C_{X^-} = L_{AX} \quad (7.1)$$

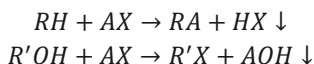
где  $L_{AX}$  произведение растворимости труднорастворимого электролита  $AX$ . Важным моментом является то, что произведение  $C_A + C_{X^-}$  не зависит от количества осадка.

Образование слаборастворимых соединений, особенно в форме коллоидных растворов, является одной из важнейших реакций ионообменного синтеза.

Анализ уравнения (7.1) показывает, что при образовании соединений, растворимость которых менее  $10^{-3}$  г-экв/л ( $L_{AX} < 10^{-6}$ ), осаждение протекает практически количественно. Использование ионитов, как промежуточных реагентов, при получении слаборастворимых соединений позволяет избежать трудностей,

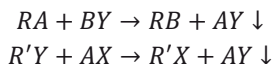
связанных с очисткой осадков или золой от компонентов маточного раствора. Иониты могут также применяться как селективные осадители ионов из многокомпонентных растворов при синтезе смешанных золой, при этом удаление иона не сопровождается замещением его в растворе другим ионом.

Получение труднорастворимых кислот и оснований проводят с помощью сильно ионизированных ионитов, причем выбор ионита зависит не от рабочей стадии, в которой равновесие реакции резко сдвинуто вправо, а от эффективности регенерации данного типа ионитов [1]. Соединения этой группы, как правило, легко образуют коллоидные растворы, что позволяет проводить процесс в динамических условиях в неподвижном слое ионита. Обычно в рабочей стадии участвует катионит в Н-форме или анионит в ОН-форме:



Полученный таким образом фильтрат представляет собой чистый золь, концентрация которого определяется лишь его устойчивостью.

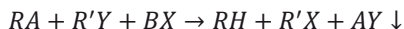
Слаборастворимые соли выгоднее получать с применением слабо ионизированных ионитов, особенно в тех случаях, когда одним из исходных соединений является основание или кислота. Рабочая стадия представляет собой взаимодействие солевой формы ионита с раствором соли



При этом регенерация ионита проводится, соответственно, кислотой или основанием, причем равновесие реакций в обеих стадиях цикла слабо сдвинуто вправо. Осадки солей обычно не образуют золой и должны быть механически отделены от ионита, что достигается, например, проведением рабочей стадии в псевдооживленном слое ионообменной смолы. Образование осадков внутри зерен ионита, и их адгезия к ионитам наблюдаются сравнительно редко. Эти явления могут быть предотвращены

регулированием концентрации исходного раствора и скорости его фильтрации.

Слаборастворимые соединения могут быть получены также в смешанном слое катионита и анионита:

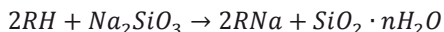


Смесь  $H^+$  и  $OH^-$ -форм сильно ионизированных ионитов применяется для тонкой очистки золь и осадков от растворимых электролитов, в том числе полученных осаждением. В этом случае скорость ионообменных реакций значительно превышает скорость растворения осадков.

В процессах ионообменного синтеза золь широко используется индукционный период кристаллизации. При получении слаборастворимых соединений образование макроскопических частиц представляет собой более медленный процесс, чем ионообменное превращение. Такие вещества могут быть получены в результате обычного ионообменного синтеза в колонках с неподвижным слоем ионита. Для предотвращения формирования осадка в слое ионита, требуется подбор оптимальных параметров процесса: концентрация, температура и скорость потока исходного раствора. Этот прием целесообразен главным образом при получении слаборастворимых гидроксидов или гидратированных оксидов, образующих более или менее устойчивые коллоидные растворы.

Ионообменный синтез нашел важное практическое применение для получения кремнезоль, как в качестве готовых материалов, так и в качестве полупродуктов для производства сорбентов, катализаторов и неорганических композитов.

Величины истинной растворимости и воде ( $\sim 0,01\%$ ) и константа ионизации ( $K \approx 10^{-10}$ ) кремневых кислот предопределяют полное превращение силикатов и кремневую кислоту при взаимодействии с сильнокислотным катионитом в  $H$ -форме:



Степень этого превращения несколько снижается из-за адсорбционных свойств получаемых кремнезоль, хотя в целом она остается достаточно высокой. Кроме того, в системах катионит —

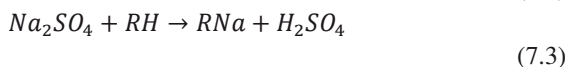
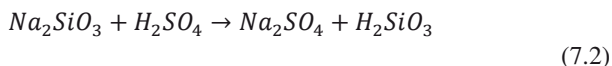
кремнезоль имеется конкуренция двух ионообменников: собственно ионообменной смолы и гидратированного оксида кремния, как неорганического ионообменника.

Благодаря способности к неограниченной полимеризации поликремневые кислоты образует коллоидные растворы (кремнезоли) в весьма широких интервалах концентраций  $\text{SiO}_2$  и дисперсности зольей. Получение и очистка кремнезольей с помощью ионитов не отличаются по технике операций от обработки истинных растворов.

Прежде всего, с помощью ионного обмена можно получать истинные растворы мономерной кремнекислоты. При ионообменном получении кремнекислоты первоначально всегда образуется пересыщенный раствор мономерной кислоты, затем происходят процессы полимеризации и конденсации, скорости которых зависят от состава и температуры раствора. Изучение зависимости времени гелеобразования от воли чины pH получаемого золья показало, что стабильность золья минимальна при pH 5,05. Области устойчивости кремнезольей соответствуют  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 7$  [2]. В этих областях процесс полимеризации может быть остановлен или чрезвычайно замедлен на любой стадии, в том числе и в самом начале.

В работе [3] наложена методики получения стабильных 0,1 М (0,6%  $\text{SiO}_2$ ) растворов метакремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , с незначительной (1,1) степенью полимеризации при введении порошков мета- или ортосиликата натрия в водную суспензию сульфокатионита, содержащую 5 ммоль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и охлажденную до  $0 \div 2$  °С.

При медленном введении силиката натрия в суспензию, содержащую растворенную кислоту, осуществляются последовательные реакции:



Реакция (7.2) нацело сдвинута в сторону образования малодиссоциированной кремневой кислоты, а восполнение содержания серной кислоты в растворе достигается за счет протекания реакции (7.3), т.е. катионит является источником водородных ионов и поддерживает неизменной концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе. При



введении раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в ту же суспензию не удастся получить мономерной кремнекислоты, что можно объяснить отсутствием замедляющей стадии растворения силиката и возможностью прямого ионного обмена между  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и Н-катионитом.

Подкисление водных суспензий катионита используется и при получении концентрированных кремнезольей [4], где за счет добавления сильной кислоты поддерживается величина  $\text{pH } 2\div 3$ , соответствующая области устойчивости кремнезольей. Вместе с тем сильная кислота принимает активное участие в разложении силиката, улучшая кинетику процесса.

Ионообменное получение кремнезольей и других коллоидных растворов было впервые предложено Бэрдом [5] и первоначально исследовано Ризнаром [6] и Хайзелом [7]. Достоинства этого метода заключались, прежде всего, в возможности непосредственного получения чистых зольей и далее твердых оксидов без длительных операций диализа и промывки, неизбежных при обычном выделении кремнекислоты взаимодействием мономерных кислот с силикатами. В начале 50-х годов в США были получены первые патенты на различные варианты ионообменного способа производства кремнезольей и их превращения в продукты определенного состава и структуры.

Большой вклад в развитие этого метода синтеза кремнезольей был внесен Айлером [8]. В его работах [9,10] приводятся методы получения стабильных кремнезольей низкой концентрации до  $3\div 4\%$   $\text{SiO}_2$ . Также показано, что золи, имеющие  $\text{pH } 1\div 3$ , устойчивы в условиях получения их получения при обычных и, особенно, при пониженных температурах до  $0^\circ\text{C}$ . При повышенных температурах (выше  $60^\circ\text{C}$ ) более устойчивы «щелочные» золи с силикатным модулем  $10 < M < 150$  при  $\text{pH} \geq 8$ . Достаточно подробно были исследованы процессы получения разбавленных кремнезольей из силикатов натрия с  $M \approx 3$ , с использованием сульфокатионитов. Отмечается хорошая скорость протекания этого процесса. Так, при пропускании раствора силиката через слой катионита КУ-2 (50 см) емкость ионита до проскока иона  $\text{Na}^+$  использовалась на 90%, при скорости потока до 0,5 см/сек [11].

Широкое применение получили способы с «золе-питателем», позволившие получать на основе ионообменного метода высококонцентрированные (до 50 %  $\text{SiO}_2$ ) устойчивые кремнезоли.

Один из вариантов процесса представлен на рисунок 7.1. При кипячении так называемого «щелочного» кремнезоля, его величина pH возрастает с 7,3 до 8,6, при этом силикатный модуль и концентрации раствора остаются неизменными. Это явление обусловлено конденсацией частиц золя, в результате которой освобождаются связанные в этих частицах ионы  $\text{OH}^-$ , одновременно при этом резко снижается вязкость раствора (рисунок 7.2). При непосредственном выпаривании кремнезоля с  $\text{pH} > 7$ , может быть получен золь, содержащий 15÷20 %  $\text{SiO}_2$ . Для получения кремнезоля с концентрацией 30%  $\text{SiO}_2$  и выше, конденсированный кремнезоль выпаривают, одновременно добавляя кремнезоль, имеющий pH 7,3, так, чтобы объем системы оставался как постоянная величина. Как видно из рисунка 10.2, значение pH раствора при этом повышается, достигая величины 9,4. Частицы золя растут и достигают размера 100 нм. Концентрированный золь, содержащий 30%  $\text{SiO}_2$ , сохраняет стабильность и течение года, золь с 10%  $\text{SiO}_2$  70 дней [12,13]. Впоследствии было найдено, что те же результаты дает применение в качестве золя питателя кислого кремнезоля с  $\text{pH} 2\div3$  [14,15]. Получаемый при этом концентрированный золь (30%  $\text{SiO}_2$ ) обладает почти такой же стабильностью, но содержит менее 0,01 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . По другому варианту [15] и процесс выпаривания конденсированного золя добавляется необработанный раствор силиката, полученный щелочной золь (30%  $\text{SiO}_2$ , 3÷6%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) содержит частицы кремнекислоты размером 50—60 нм.

Наиболее подробно данный методы был доработан Шабановой Н.А. [48]. Технологическая реализация этого процесса роста частиц состоит из нескольких стадий:

- отложение кремниевой кислоты на частицах фазы  $\text{SiO}_2$ ;
- изотермическая переконденсация. В результате ее протекания происходит увеличение размеров больших частиц, осуществляется за счет растворения более мелких частиц, вследствие их более высокой растворимости;
- образование новых частиц коллоидного кремнезема при возникновении локальных флуктуаций концентрации и, соответственно, образования локальных пересыщений, в формирующейся системе.

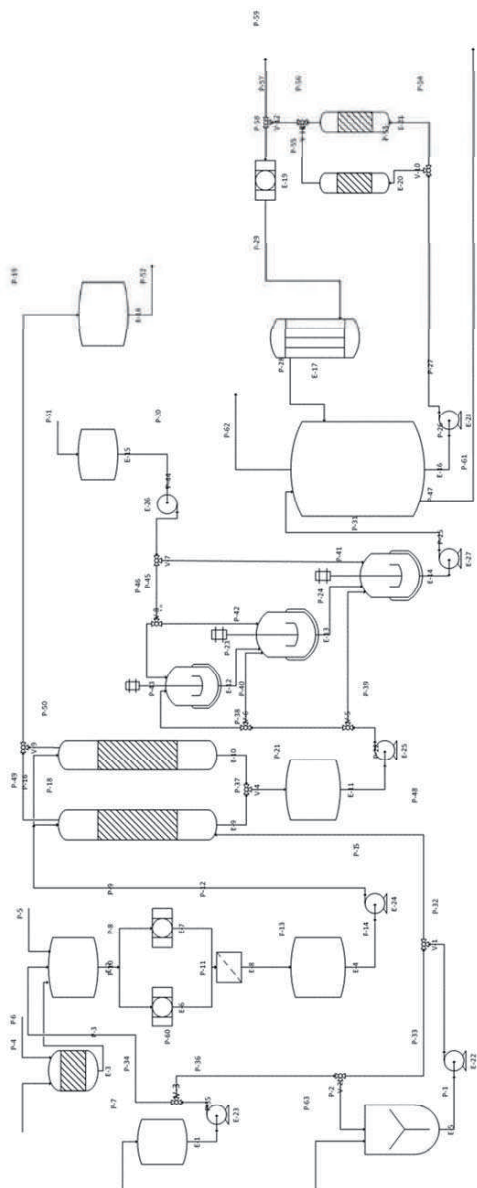


Рисунок 7.1. Технологическая схема производства кремнезоля с концентрацией до 30% SiO<sub>2</sub> из жидкого стекла методом катионообменного синтеза.

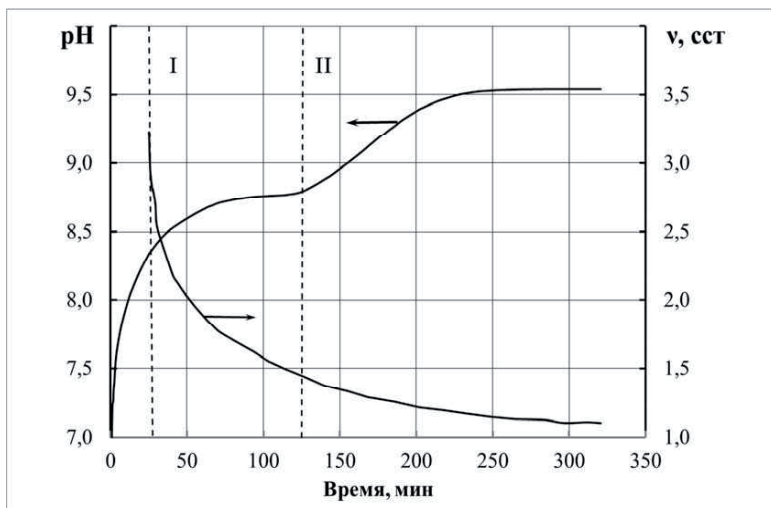


Рисунок 7.2. Зависимость pH и вязкости кремнезоля от продолжительности нагревания и кипячения [12,13]

I — начало кипения кислого золя;

II — начало добавления щелочного золя-питателя.

Последний процесс в сильной степени зависит от скорости и равномерности подачи «питателя». В условиях, отсутствия регулировки скорости подачи «питателя», золь получается полидисперсным. Для получения монодисперсных золь необходимо «питатель» вводить в «зародышевый» золь при интенсивном перемешивании, а также проводить процесс роста частиц за максимально короткое время. Однако, при слишком большой скорости подачи «питателя» и плохом перемешивании возникают локальные пересыщения, и появляются новые зародыши [49].

Согласно [17], стабильный золь получают при упаривании в вакууме золя с концентрацией 10 %  $\text{SiO}_2$ , полученного ионным обменом и подщелоченного до pH 9÷10. Упаривание ведут до содержания  $\text{SiO}_2$  30 % с последующей выдержкой в автоклаве при давлении 30 атм.

В значительной группе патентов предложено получать концентрированные кремнезоли ступенчатым повышением содержания  $\text{SiO}_2$  путем смешения золя с новой порцией силиката и повторного удаления ионов щелочных металлов на Н-катионитах. Согласно [17], исходный раствор силиката, с модулем от 1 до 3, разбавляют водой до содержания  $\text{Na}^+ < 0,1$  г-экв/л и смешивают с Н-

катионитом. Затем к полученному золю добавляют концентрированный раствор силиката до концентрации ионов  $\text{Na}^+$  в смеси  $< 0,4$  г-экв/л и повторно добавляют в раствор катионит в Н-форме и т.д. Аналогичный процесс осуществляется на катионите в  $\text{NH}_4$ -форме. При этом концентрация  $\text{Na}^+$  на каждой ступени может быть более высокой вплоть до 0,7 н. В щелочной среде аммиак, переходящий в раствор кремнезоля, слабо связан с ним, по сравнению с кислотой, однако он замедляет коагуляцию раствора. При добавлении щелочного силиката выделяющийся аммиак отгоняют.

Использование обычных приемов ионообменной деионизации последовательная обработка Н-катионитом и ОН-анионитом и их смесью позволяет получать кремнезоли весьма высокой чистоты [18,22]. Этот метод применяется и для очистки суспензии микрочастиц кварца [23].

В патентах [24,25] описано получение разбавленных (2,5%  $\text{SiO}_2$ ) чистых кремнезелей путем пропускания раствора силиката натрия или загрязненных зелей через колонку со смесью Н-катионита и ОН-анионита. Был предложен такой же способ очистки 30% золя, содержащего 0,3 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и около 0,1% других примесей, с помощью смеси ионитов Дауэкс-50 и Амберлита IR-45. Очищенный золь имел рН 3,8 и высокое удельное сопротивление [25].

При переработке чистого силиката, не содержащего примесей солей сильных кислот, тот же результат достигается двукратной обработкой 30% золя катионитом в Н-форме [22]. После автоклавной обработки кремнезоля, его пропускают через смесь ионитов (Амберлиты IR-120 и IR-4В), что позволяет получить золь с рН 3,5 и предельно низким удельным сопротивлением [18].

В патентах [26-28] предложено последовательно пропускать разбавленный раствор силиката через катионит в Н-форме, сильноосновный анионит в ОН-форме (IR-410) и повторно катионит в Н-форме. В результате выделяют высокочистый золь ( $< 10^{-2}$  % остатка после обработки силикагеля смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HF). Золь  $\text{SiO}_2$ , [29], полученный взаимодействием раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с катионитом КУ-2 в статических условиях, доводят до спектрально чистого состояния при последовательном пропускании золя, через колонки с КУ-2 (специально очищенным) и слабоосновным анионитом ТН. Использование хелатного ионита и обработка 20% соляной кислотой силикагеля, полученного из очищенного золя обезвоживанием в распылительной сушилке, позволяет получить продукт с содержанием

менее  $1 \cdot 10^{-4} \%$  Fe [30]. Катионообменной очистке кремнезоля от многовалентных металлов способствует введение аммиака в исходный раствор силиката натрия; аммиак поддерживает также стабильность золя [31].

Почти во всех работах конверсия силикатов в кремнекислоту осуществлялась с помощью сильноокислотных сульфокатионитов, так как величина pH чистых зольей ( $2 \div 4$ ) не достигается при использовании карбоксильных катионитов. Исключение представляют работы [32,33]. Согласно [32], частично нейтрализованный (до pH 7) катионит IRC-50 смешивается с раствором силиката для получения весьма стабильного золя с модулем 14 и размером частиц 1,4 нм, в патенте [33] используется тот же катионит в H-форме и рекомендуется его регенерация сернистой кислотой. Применение чистой H-формы карбоксильного катионита в аппарате колонного типа осложнено тем, что при достижении равновесия pH образующегося золя ( $4 \div 7$ ) будет соответствовать области наименьшей устойчивости кремнезольей [12]. Однако ввиду низкой скорости обмена можно легко подобрать скорость движения раствора через колонну, при которой pH фильтрата будет в пределах  $7 \div 8$ , что соответствует извлечению не менее чем 90%  $\text{Na}^+$  и вместе с тем обеспечивает стабильность образующегося золя.

Возможны также другие варианты оформления этого процесса. Дешевая и быстрая регенерация карбоксильных ионитов обуславливает целесообразность их использования в качестве первой ступени при получении кислых зольей (с дальнейшим доведением pH золя до 1 на сульфокатионите) или для непосредственного получения щелочного кремнезоля, предназначенного для концентрирования.

В работе [34] предложено получать золь во взвешенном слое катионита при подаче раствора силиката снизу с соответствующей скоростью. В другом случае [35] предлагается проводить процесс в статических условиях при эквивалентном соотношении количества ионов  $\text{Na}^+$  в растворе и количества катионита в H<sup>+</sup>-форме в пределах от 0,85 до 0,98

Имеется ряд патентов на получение гидрозольей, содержащих помимо  $\text{SiO}_2$  другие нерастворимые оксиды. Для этого к исходному раствору силиката добавляют растворимые алюминаты [34], индаты, станнаты, ниобаты [37,38] и путем взаимодействия с катионитами в H-форме получают смешанные золи  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  и т.д. При обработке раствора катионитом, количество которого недостаточно для

ионообменного извлечения щелочного иона, можно получать золи состава, соответствующего заданному соотношению оксидов в цеолите или катализаторе, на пример  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  [39].

Осуществление многократных циклов получения кремнезольей и кислотной регенерации на сильнокислотных катионитах, в частности нескольких сот циклов на производственной установке с катионитом КУ-2, показало практически полную стабильность ионитов в этом процессе [12,37,38]. Из кремнезольей, синтезированных ионообменным методом, получают силикагели с высокими сорбционными показателями [12,13,37,38].

В настоящей работе раствор жидкого стекла с содержанием  $3 \div 6\%$   $\text{SiO}_2$  пропускают через слой катионита в Н-форме. В процессе обмена ионы натрия остаются в смоле, в результате из колонки вытекает раствор кремневых кислот, при поликонденсации которых образуется золь с  $\text{pH}=2,3 \div 3,0$ . Для получения зольей с различными значениями  $\text{pH}$  от 2 до 10, растворы подщелачивают  $\text{NaOH}$  так, чтобы изменение объема было не более 1 %.

Одним из недостатков ионообменного способа получения кремнезольей является ограниченное время пребывания раствора силиката натрия в ионообменном аппарате, обусловленное невысокой устойчивостью золя к гелеобразованию. Во избежание забивки колонки гелем после отбора фракции золя с  $\text{pH}$   $2,3 \div 3,0$ , необходимо дальше пропускать раствор силиката натрия до получения на выходе золя с  $\text{pH}$  9. После этого требуется промыть ионообменную смолу большим количеством дистиллированной воды и приступить к регенерации. При исчерпании рабочей обменной ёмкости фильтрующего материала (обменная ёмкость смолы) необходима регенерация катионитов. Регенерация происходит путём пропуска раствора соляной ( $\text{HCl}$ ) или серной кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) через ионообменный слой, в соответствии с методикой, описанной в [39] до достижения постоянного значения  $\text{pH}$  на выходе их ионообменной колонны. После кислотной промывки, необходима промывка колонки дистиллированной водой до достижения постоянного значения  $\text{pH}$ . Кроме этого еще существуют различные способы регенерации ионитов, которые в настоящей работе мы освещать не будем. После регенерации обменная ёмкость ионообменника восстанавливается и ионообменный фильтр в Н-форме опять готов к работе.

Максимально достигаемая концентрация кремнезоля  $6 \div 7\%$   $\text{SiO}_2$ , после получения кремнезоля такой концентрации не требуется

проводить демонтаж ионообменной колонки и промывку смолы щелочью. Дальнейшее увеличение концентрации золя проводится выпариванием или ультрафильтрацией.

## **7.2. Математическое моделирование свойств и поведения индивидуальных частиц кремнезоля**

Частицы кремнезоля, находящиеся в растворе электролита представляют собой совокупность заряженных частиц, но при этом, как и все мицеллы, являются в целом электронейтральными частицами. При описании взаимодействия нейтральных систем электрических зарядов основным приближением является допущение о малости размеров системы по сравнению с расстоянием между ними [40]. Такое утверждение является строгим только в разреженных газах.

В работе предлагается простая модель, описывающая взаимодействие двух систем электрических зарядов, находящихся на произвольных расстояниях друг от друга.

Данная теория была разработана в 1937-1943 гг. независимо друг от друга Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау в СССР и Э. Фервеем и Дж. Т. Овербеком в Голландии. В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО.

Согласно данной теории, коллоидные частицы в растворе вследствие броуновского движения могут беспрепятственно сближаться друг с другом, пока не соприкоснутся своими жидкими диффузными оболочками или слоями. При этом между ними не возникает никаких сил взаимодействия. Для дальнейшего сближения частицы должны деформировать свои диффузные оболочки, чтобы произошло их взаимное перекрывание (или проникновение друг в друга). Но жидкости плохо сжимаются, и в ответ на деформацию с их стороны появляются так называемые силы расклинивающего давления, препятствующие осуществлению данного процесса. Причем чем больше размеры диффузного слоя, тем значительнее силы расклинивающего давления.

В основе теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) лежит предположение о том, что в силу термодинамической неустойчивости лиофобных золь их агрегатная устойчивость может



иметь лишь кинетический характер, а устойчивое состояние следует трактовать как "замороженное" состояние с малой скоростью коагуляции. Причиной такой устойчивости является то, что в коллоидных растворах в отличие от обычных молекулярных растворов дальнедействующие силы способны при определенных условиях создавать достаточно высокий потенциальный барьер, резко уменьшающий вероятность сближения частиц. Поэтому важнейшее место в решении задачи об устойчивости лиофобного золя теория ДЛФО отводит анализу силовых и потенциальных кривых, получаемых суперпозицией электростатического отталкивания и молекулярного притяжения.

Будем рассматривать коллоидные частицы, как сферические, с равномерно распределенным по поверхности зарядом одного знака. Частицы считаем нейтральными и пусть плотность поверхностного заряда (или электрический потенциал) убывает по экспоненциальному закону.

Представим процесс взаимодействия двух коллоидных частиц согласно рисунку 7.3. Потенциальная энергия, взаимодействующих по закону Кулона частиц, равна [40]:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{ij}^V \frac{\rho_i \Delta V \rho_j \Delta V}{r_{ij}} \quad (7.4)$$

где:  $\rho_i, \rho_j$  - плотности заряда в точках  $i$  и  $j$ , взаимодействующих частиц;

$r_{ij}$  - расстояние между взаимодействующими элементами зарядов частиц.

$\Delta V$  - элемент объема.

Рассмотрим для простоты одномерную модель, изображенную на рисунке 7.4. Потенциальная энергия для этого случая может быть записана в виде:

$$U = \frac{e_-^2}{R} + \frac{e_+^2}{R+2l} + \frac{e_+^2 m^2}{R-2l} + \frac{2me_+^2}{R} - 2 \left\{ \frac{me_+e_-}{R-l} + \frac{e_+e_-}{R+l} \right\} - 8 \left\{ \frac{m\epsilon e_+^2}{R-2l} + \frac{\epsilon e_+^2}{R+2l} - \frac{\epsilon e_+e_-}{R} \right\} \quad (7.5)$$

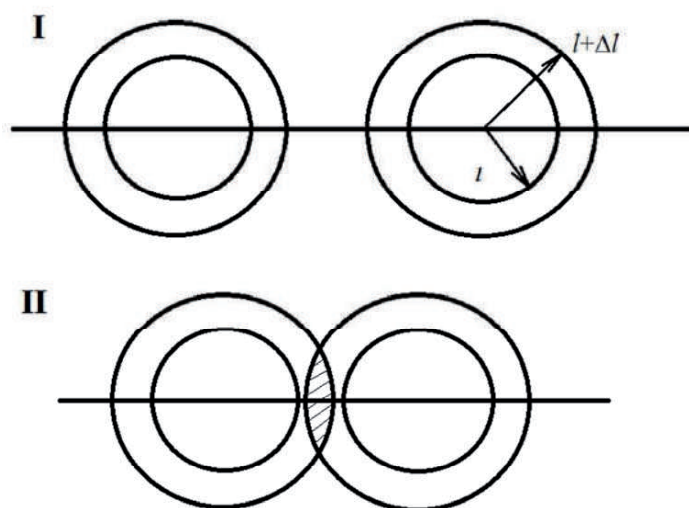


Рисунок 7.3. Модель взаимодействия двух коллоидных частиц до (I) и после столкновения (II).

$l$  — жёсткий радиус частицы;

$\Delta \ll l$  — толщина двойного электрического слоя.

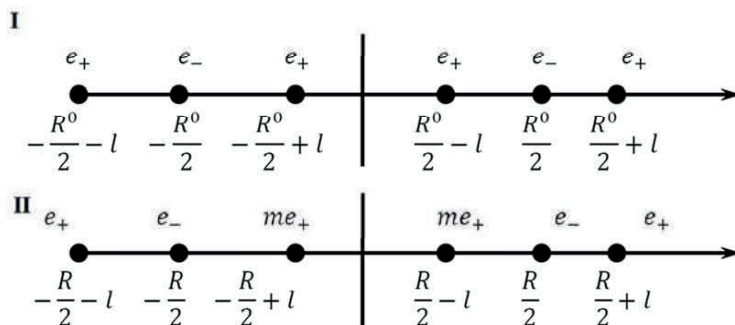


Рисунок 7.4. Одномерная модель взаимодействия двух коллоидных частиц.

I — момент взаимодействия до столкновения

II — момент взаимодействия после столкновения

Поскольку коллоидные частицы считаем нейтральными, можем записать:

$$2e_- + 2e_+ + 2me_+ + 2\epsilon e_+ = 0 \quad (7.6)$$

Безразмерные переменные  $m$  и  $\epsilon$  согласно рисунку 10.4 связываем условием:

$$1 - m = \epsilon \quad (7.7)$$

Подставляя  $e_-$  из (7.3) в (7.2) с учетом (7.4) получаем с помощью простых преобразований:

$$U = -\frac{7e_+^2}{l}x \left\{ \frac{\epsilon^2 + 2\epsilon^2x - (\epsilon^2 + 8,6\epsilon)x^2 + (1,7\epsilon + 1,3\epsilon^2)x^3}{(1 - 4x^2)(1 - x^2)} - (0,86 - 2,6\epsilon)x^4 \right\} \quad (7.8)$$

где:  $x = \frac{l}{R}$ .

На рисунке 7.5 приведена зависимость функции (7.5) от  $R$ . Наличие второго "слабого" минимума может быть получено путем введения взаимодействия коллоидной частицы со средой. Параметрами рассматриваемой модели являются величина положительного поверхностного заряда  $e_+$  и безразмерная постоянная  $\epsilon$ , характеризующая "жесткость" коллоидной частицы и плотность распределения заряда в области.

Величина поверхностного заряда может быть определена как:

$$e_+ = \sigma 4\pi l^2 \quad (7.9)$$

где:  $\sigma$  — плотность поверхностного заряда.

Полученные результаты можно применить для описания реологического поведения коллоидного раствора.

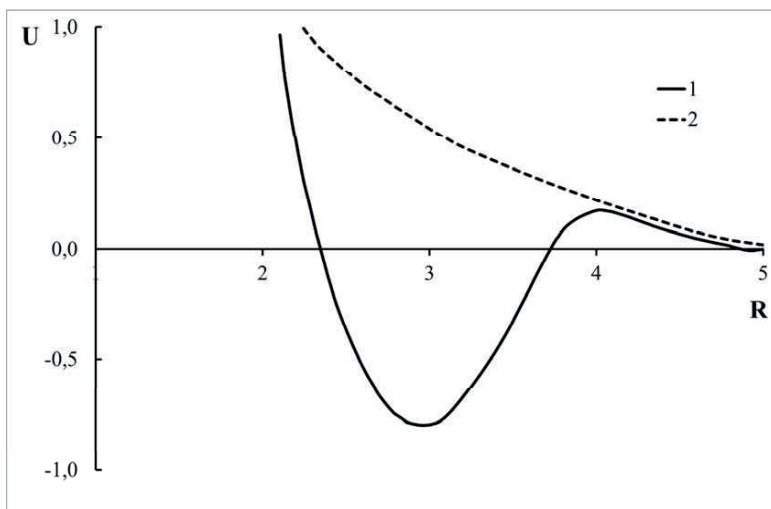


Рисунок 7.5. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух коллоидных частиц в относительных единицах от безразмерного расстояния между их центрами:

1 - взаимодействие "жёстких" частиц  $\varepsilon = 0$

2 - взаимодействие "мягких" частиц  $\varepsilon \neq 0$

Как известно вязкость коллоидного раствора при значениях объёмной доли твёрдой фазы  $\varphi < 0,25$  описывается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \cdot \varphi + \beta \varphi^2) \quad (7.10)$$

где значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  равны соответственно 2,5 и 10,05.

Пусть коллоидный раствор представляет собой систему сферических коллоидных частиц радиуса  $r$ , равномерно распределённых в дисперсной среде. В сильно разбавленных растворах можем считать, что частицы совершают трансляционные и ориентационные броуновские движения. Среднее время между двумя последовательными переориентациями — может быть записано в виде [41]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (7.11)$$

где  $\tau_0$  - полупериод вращательных колебаний,

$U$  — барьер активации вращения, характеризующий потенциальную энергию взаимодействия коллоидной частицы с дисперсионной средой и дисперсионной фазой,

$T$  — температура.

Полупериод вращательных колебаний, в свою очередь, равен:

$$\tau_0 = \pi \left( \frac{U}{I} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (7.9)$$

где  $I$  - момент инерции частицы. Для сферической частицы массы  $m$ :

$$I = \frac{2mr^2}{5} \quad (7.10)$$

Согласно [41] время между двумя последовательными вращательными переориентациями броуновской частицы может быть также связано с коэффициентом вязкого трения:

$$\tau = \frac{\xi}{2kT} \quad (7.11)$$

Приравнявая (7.8) и (7.11) получим с учётом (7.9), (7.10):

$$\xi = 2\pi kTr \left( \frac{2m}{5u} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{U}{kT} \right) \quad (7.12)$$

Коэффициент вязкого трения для сферических частиц связан с вязкостью жидкости  $\eta$  соотношением [41]:

$$\eta = \frac{\xi}{8\pi r^3} \quad (7.13)$$

Подставляя (7.12) в (7.13), получим:

$$\eta = \frac{kT}{4} r^{-2} \left( \frac{2m}{5U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{U}{kT} \right) \quad (7.14)$$

Запишем барьер активации в виде слагаемых:

$$U = U_1 + U_2 \quad (7.15)$$

где  $U_1$  - характеризует потенциальную энергию взаимодействия коллоидной частицы с дисперсионной средой,  $U_2$  — потенциальную энергию взаимодействия с дисперсной фазой, для сильно разбавленных растворов  $U_1 \gg U_2$  и можем записать:

$$U = U_2(R_0) \left( \frac{R_0}{R} \right)^n \quad (7.16)$$

где  $R$  — среднее расстояние между коллоидными частицами в растворе,  $R_0$  — равновесное расстояние между коллоидными частицами при коагуляции,  $n$  — целое положительное число, характеризующее закон притяжения коллоидных частиц друг к другу. Раскладывая (7.14) в ряд по  $x = U_2/U_1 \ll 1$  и, оставляя члены второго порядка по  $x$  включительно, получим:

$$\eta = \frac{kT}{4r^2} \left( \frac{2m}{5U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{U_1}{kT} \right) \left[ 1 + \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 \right] \quad (7.17)$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \frac{kT}{4r^2} \left( \frac{2m}{5U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{U_1}{kT} \right) \\ \alpha &= \frac{U_2(R_0)}{2U_1} \left( \frac{R_0}{2r} \right)^n \\ \beta &= \frac{3}{2} \alpha^2 \end{aligned} \quad (7.18)$$

и полагая

$$\varphi = \left( \frac{r}{R} \right)^3$$

Подставляя (7.18) в (7.17), получим окончательное выражение для вязкости коллоидного раствора в зависимости от объемной доли дисперсной фазы —  $\varphi$  и от параметра, характеризующего закон притяжения при взаимодействии коллоидных частиц —  $n$ :

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \alpha \varphi^{\frac{n}{3}} + \beta \varphi^{-\frac{6}{2n}} \right) \quad (7.19)$$

Таким образом, полагая, что  $\frac{U_2(R_0)}{U_1} = 1$ ;  $\frac{R_0}{2r} = 1,7$ ;  $n = 3$ , имеем результат:

$$\alpha = 2,5; \beta = 9,3 \quad (7.20)$$

Этот результат удовлетворительно согласуется с выводами сделанными в работе [42].

### **7.3. Влияние состава жидкой фазы на устойчивость кремнезоль**

Наиболее устойчивыми являются слабощелочные растворы кремнезоля. В составе этих силикагелей содержится определенное количество примесей катионов щелочных металлов. Их наличие снижает термостойкость получаемых из них материалов, и исключает возможность использования их для получения силикагелей с мелкими порами [43]. Решение этой проблемы возможно при использовании кислых золь, в которых катионы щелочных металлов практически отсутствуют. Однако при использовании кислых кремнезоль на первый план выходит задача их стабилизации. Эффективными стабилизаторами помимо температуры, pH, могут стать химические вещества, оказывающие влияние на поверхностные свойства частиц кремнезоль. В литературе отмечается, что низшие спирты стабилизируют золи, в частности, кремнезоль при  $\text{pH} < 4$  [44]. Это явление может быть обусловлено эффектом стерической стабилизации за счет возникновения на поверхности частиц адсорбционного слоя, который снижает поверхностное натяжение на границе раздела частица—раствор, и образует вокруг частицы дополнительную сольватную оболочку.

В проводимых экспериментах определялось влияние концентрации бутанола на устойчивость золя, а также совместное влияние стабилизатора, pH и температуры.

Для получения набора золь различной концентрации, исходный кремнезоль ( $C=6\%$ ,  $\text{pH } 2,2 \div 2,5$ ) концентрировали методом вакуумного

испарения. Влияние концентрации бутанола на время жизни кислого золя изучалось в диапазоне 0,5÷5%. Установлено (рисунок 7.6), что бутанол оказывает стабилизирующее действие, начиная с концентрации 1%, при 5% устойчивость золя возрастает в 2 раза. Ниже эффект отсутствует. В последующих экспериментах концентрация бутилового спирта в золе соответствовала 5%.

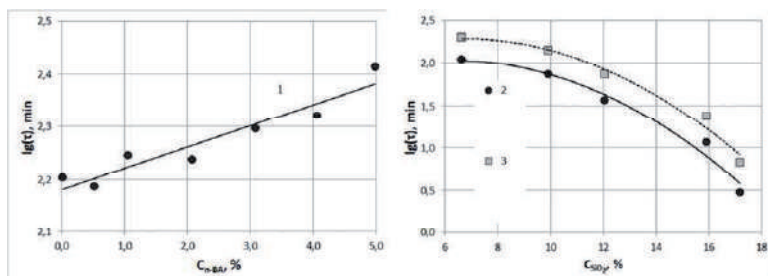


Рисунок 7.6. Зависимость времени гелирования кремнезоля от концентрации бутилового спирта (1) и от концентрации кремнезёма (2,3);  
2 - для исходного золя;  
3 - с 5% содержанием бутилового спирта

Как видно из рисунка 7.7, в изученном интервале концентраций кислого кремнезоля (6÷16 %) время жизни его уменьшается примерно в 40 раз, как для исходного золя, так и золя с 5% добавкой бутанола. При этом устойчивость золя с бутиловым спиртом во всем исследуемом диапазоне концентраций (6÷16%) в 2 раза больше чем у чистого золя.

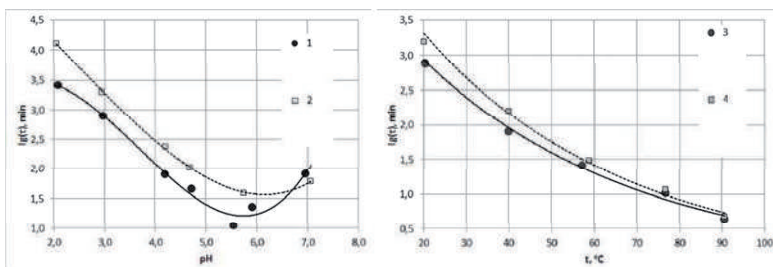


Рисунок 7.7. Зависимость времени гелирования кремнезоля от pH раствора и температуры:  
1,3 — для исходного золя,  $E_{акт}=28,49\pm0,24$  кДж/моль;  
2,4 — с содержанием бутанола 5%,  $E_{акт}=32,21\pm0,07$  кДж/моль.



Сопоставление влияния рН на устойчивость 6% кремнезоля с бутиловым спиртом и без него показало, что в области  $\text{pH} < 4$  он выступает как стабилизатор, а выше 6 несколько уменьшает время гелеобразования (рисунок 7.7). Это, видимо, связано, с меньшей адсорбцией бутилового спирта с ростом рН в связи с увеличивающейся диссоциацией силанольных групп [45]. Влияние температуры на процесс гелеобразования исследовалось в интервале 20—100 °С. При сравнении температурных зависимостей времени жизни кислого золя ( $\text{pH}=2,5$ ), с бутанолом и без него, установлено, (рисунок 7.7), что начиная с  $t=60$  °С влияние стабилизатора существенно уменьшается, преобладающим становится температурный фактор, время гелирования обоих золь практически одинаково. Действие бутанола как стабилизатора, дополнительно проявляется в увеличении энергии активации процесса гелеобразования.

Практическое применение стабилизаторов предполагает необходимость определения условий дестабилизации золя.

Проведенные эксперименты показали, что для этих целей эффективно регулирование рН. Однако при этом необходимо введение в золь некоторого количества щелочи, что является нежелательным из-за появления в растворе катионов щелочных металлов и, как следствие, нарушение свойств получаемых кремнегелей. В этом плане, изменение температуры может быть более целесообразным, что и используется часто в технологических операциях. Другим мощным фактором, который может использоваться для дестабилизации, является введение электролитов, и прежде всего не содержащих катионов щелочных металлов [46,47].

На рисунке 7.8 показано действие  $\text{NH}_4\text{F}$  на кремнезоль с концентрацией 6%  $\text{SiO}_2$  ( $\text{pH}$  2,5). Концентрация электролита изменяется от 0 до 10 *моль/л*. При этом время жизни кремнезоля как без бутилового спирта, так и с содержанием его 5% практически одинаково в интервале концентраций  $\text{NH}_4\text{F}$  от 0,5 до 10 *моль/л*, тогда как без электролита они различаются в 2 раза. То есть присутствие бутилового спирта ни в коей мере не уменьшает эффект дестабилизации кремнезоля электролитом.

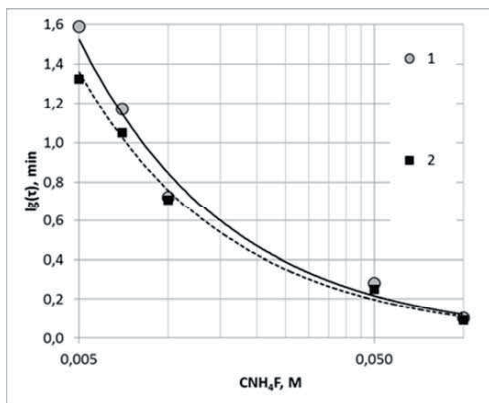


Рисунок 7.8. Зависимость времени гелирования кремнезоля от концентрации электролита ( $\text{NH}_4\text{F}$ ):  
1 — для исходного золя;  
2 — с 5% содержанием бутилового спирта

Таким образом, показана принципиальная возможность стабилизации кислого кремнезоля бутиловым спиртом при концентрации его 1÷5 % и его последующей дестабилизации под действием температуры, pH, введения электролита.

## Литература

1. Вулик А.И. Ионообменный синтез, М., Химия, 1973, 232 с.
2. Bechtold M.F., Polymerization and Properties of Dilute Aqueous Silicic Acid from Cation Exchange, J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, 6, pp 532–541, DOI: 10.1021/j150528a013
3. Alexander G.B., The Preparation of Monosilicic Acid, J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, 12, pp 2887–2888, DOI: 10.1021/ja01108a029
4. Diekers G., Krause R., пат. ГДР 48192 (1966).
5. Bird P.G., Colloidal Solutions of Inorganic Oxides, Pat. US 2244325 (1941).
6. Ryznar J.W. Preparation and Purification of Hydrous Oxide Sols by Ion Exchangers, Ind. Eng. Chem., 1944, vol. 36, 9, pp. 821–823, DOI: 10.1021/ie50417a013
7. Hazel F., Effect of Freezing on the Stability of Colloidal Dispersions. Silica Sols—A Preliminary Report. J. Phys. Chem., 1947, vol. 51, 2, pp. 415–425, DOI: 10.1021/j150452a006
8. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, (1982), 416 с.

9. Iier R.K., Process of Preparing Silicic Acid Sols, Pat. US 2588389 (1952);
10. Iier R.K., Silica Sol Process, Pat. US 2631134 (1953)
11. Ионатамишвили Т.В., Начкебия Ц.С. Сборник «Исследования по химической переработке руд». Тбилиси, 1966. с. 32
12. Бурыйлов В.А. и др., Хим. пром. Украины, № 6, 19 (1969).
13. Добрускин В.Х. и др., Журнал прикладной химии, 40, 2443 (1967).
14. Reuter R., Tozydlo A., Process of Concentrating Aqueous Silica Sols, Pat. US 2929790 (1960);
15. Marotta R., Process for Preparing Silica Aquasols, Pat. US 3374180 (1968).
16. Doi S., Munemura S., Method of manufacturing high-concentration silicic acid sol, Jap. pat. 70 (1953).
17. Ilier R.K. Wolter F.J., Process of Making a Concentrated Silica Sol, Pat. US 2650200 (1953).
18. Atkins R.C., Concentrated Silica Aquasols of Low Viscosity and their Preparation, Pat. US 3012973 (1961).
19. Reuter R., Park O., Reven L.E., Method for Producing Concentrated Small Particle Size Silica Sols, Pat. US 3029151 (1962).
20. Alexander G.B., Process for Producing Sols of 5-8 Millimicron Silica Particles, and Product, Pat. US 2750345 (1956).
21. Bechtold M.F., Snyder O.E., Chemical Processes and Composition, Pat. US 2574902 (1951)
22. Alexander G.B., Pulverulent Silica Products, Pat. US 3041140 (1962).
23. Чмутов К.В., Ларионов О.Г., Коллоидный журнал, 19, 399 (1957)
24. Rule J.M., Process of Making Stable Silica Sols and Resulting Composition, Pat. US 2577485 (1951)
25. Rule J.M., Aqueous Silica Dispersions and their Production, Pat. US 3012972 (1961).
26. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 9415, (1961).
27. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 18315, (1961).
28. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing silicic acid sol, Jap. pat.. 19115 (1961).
29. Калинина Т.И., Алесковский В.Б. Журнал прикладной химии, 36, 527 (1963).
30. Wietzmann H., Grleser G., пат. ГДР 53688 (1967).
31. Karas F., Palikan J., Chem. Prum., 8, 59 (1958).

32. McNally P.H., Rosenberg N.W., Process for Producing a Stable Silica Sol, Pat. US 3113112 (1963),
33. Kiemi H., Nodzaki C.C., Method of manufacturing silicic acid sol, sodium sulfide soda, Jap. pat. 6153 (1963).
34. Dirnberger L.A., Process of Preparing an Aqueous Silica Sol, Pat. US 2703314 (1955).
35. Shannon R.F., Manufacture and Stabilization of Colloidal Silicic Acid, Pat. US 3083167 (1963).
36. Alexander G. B., Aluminosilicate Aquasols and their reparation, Pat. US 2974108 (1961)
37. Polak F. et al., Przern. Chem., 40, 217 (1961);
38. Polak F. et al., Przern. Chem., 41, 87 (1962)
39. ГОСТ 13505-68, ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия, ИПК, Издательство стандартов, Москва, 15 с.
40. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.Н. Поверхностные силы, М.: Наука, 1985, 398 с.
41. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика: Учебное пособие в 10 т., т. VI Гидродинамика, М.: Наука, 1988, 736 с.
42. Бреннер Г., Реология двухфазных систем. В сб. Реология суспензий, М.: Мир, 1975, с. 11.
43. Получение и применение гидрозолей кремнезёма. /Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Менделеева, 1979, с. 37.
44. Лебцев Е.Н., Клещевникова С.И. Связующий материал на основе гидрозолей кремнезёма для производства тонкого литья. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979, с. 83—84.
45. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А. Сенсibiliзирующее действие спиртов при коагуляции кремнезёма электролитами. Коллоидный журнал, 1983, N 4, с. 8 18-821.
46. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Вольхин В.В. Получение и стабилизация растворов оксидов металлов, Семинар: Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Пермь, 1991, с. 33.
47. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides, 6-th International Workshop on glass and ceramics from gels, Spain, 1991.

48. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004, 208 с.
49. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. Эл. изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 328 с., ISBN 978-5-9963-1479-9



## 8. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОЗОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

### 8.1. Состояние ионов алюминия $\text{Al}^{3+}$ в водных растворах

В водных растворах ионы  $\text{Al}^{3+}$  присутствуют в форме различных аква- и гидроксокомплексов. Для получения алюмозолей большое значение имеют термодинамические константы, описывающие взаимное превращение соответствующих аква- и гидроксокомплексов.

Определение координационного числа (КЧ) алюминия для его соединений в растворах — сложная задача, особенно в тех случаях, когда используются оксигидратные соединения. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , представленные на рисунке 8.1, дают представление о строении металлоорганических соединений типа  $(\text{RnAlX}_{3-n})_m$  ( $m = 1, 2, 3$ ) и  $[\text{R}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{Y}]_2$  ( $\text{Y} = \text{OR}', \text{NR}'_2$ ) [1,2].

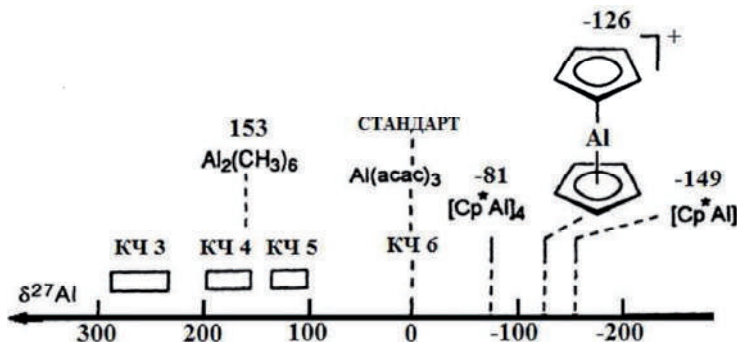


Рисунок 8.1. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в различных соединениях, где алюминий находится в окружении с различными координационными числами [1,2].

Сигналы  $\eta^5$ -циклопентадиенильных производных алюминия лежат в очень сильных полях, что указывает на положение атома металла в области магнитного экранирования ароматического кольца, но эти соединения характерны для низших степеней окисления алюминия 0 и +1, и, по сути, стабилизируют их. Эти данные указывает на то, что низкие координационные числа для алюминия характерны, в основном, для соединений с углеводородными лигандами. Кислородные же соединения алюминия, в основном проявляют координационное число 6 и формируют октаэдрическую координацию. Исключение составляют безводные алюминаты алюминия типа  $\text{MeAlO}_2$  (где Me – щелочной металл), получаемое из расплавов при высоких температурах, где возможна тетраэдрическая координация алюминия с к.ч. = 4.

Промежуточная ситуация наблюдается у алкоксидов алюминия [3]. Исходя из общих представлений о строении алкоксипроизводных металлов, в работах [4,5,6] показано, что молекулы алколюлятов алюминия представляют собой димеры (к.ч. Al = 4) или октамеры (к.ч. Al = 6). Возникновение тетрамера является первым этапом в процессе старения. Второй этап заканчивается на образовании гексамера, а третий — октамера. Однако это не относится к производным вторичных и третичных спиртов. Процесс их старения сильно заторможен или вообще не имеет места, вследствие стерических затруднений. Установлено, что в структуре  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-tert})_3$  существуют два типа бутоксилов, соответствующих, по мнению авторов, концевым и мостиковым группам [7]. Так  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-tert})_3$  при температурах  $-14 \div +74$  °C существует в растворах в виде циклического димера, который не диссоциирует в диоксане или *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  даже при повышении температуры [8]. В работе [9] сделан вывод о тетраэдрической и октаэдрической координации атома алюминия в *i*-бутоксиде. Изопропоксид алюминия  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i)_3$ , сразу после растворения, имел строение тетрамера, аналогичное строению, предложенному в работах [4-6]. Структура этого соединения представлено на рисунке 8.2.

В дальнейшем, при различных температурах в расплаве и растворах образуется циклический тример, переходящий при кристаллизации в тетрамер. Медленное увеличение степени ассоциации свежеперегнанного  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i)_3$  связано с олигомеризацией, за счет возрастания к.ч. Al от 4 до 6. При этом, внутримолекулярный обмен алкоксидных групп, отсутствующий у



$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-tert})_3$  даже при 74 °C, у изопропоксида происходит с заметной скоростью уже при —13 °C, проходя через стадию переходного комплекса с к.ч.  $\text{Al} = 5$ .

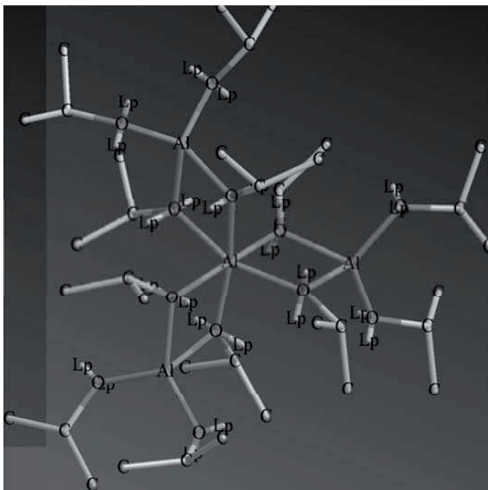


Рисунок 8.2. Часть структуры *i*-пропилата алюминия. Атомы водорода не изображены.

Эти данные указывают на то, что алюминий с к.ч.=4, даже в алкоксидах присутствует только в условиях стерических затруднений, при наличии объемных разветвленных алкоксидных групп и при использовании неполярных растворителей. Гидролиз же алкоксидов алюминия начинается с повышения их координационного числа, за счет дополнительной координации молекул воды атомами алюминия.

В работах [1,2] представлены результаты расчетов свободной энергии Гиббса различных гидратных комплексов алюминия. Авторами получена следующая зависимость свободной энергии Гиббса от количества OH-групп для гидроксидов элементов 3 группы периодической системы:

$$\begin{aligned} \Delta G^0[(\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n)^{(3-n)+}] - \Delta G^0[(\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}] \\ = a_0(a_1n + a_2n^2) \end{aligned} \quad (8.1)$$

где  $\Delta G^0$  - свободная энергия Гиббса, кДж/моль;  $n$  – количество OH-групп;  $a_0=4,187$ ;  $a_1=-54,245$ ;  $a_2=1,02$ .

Зная зависимость (1), можно определить свободную энергию Гиббса, которая, в частности, для ионов  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5^{2-}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ ,

составляет: -1498,06 кДж/моль и -1685,96 кДж/моль соответственно. Используя полученные выше значения  $\Delta G^0$  для ионов  $Al(H_2O)(OH)_5^{2-}$  и  $Al(OH)_6^{3-}$ , были рассчитаны константы равновесия реакций образования соответствующих ионов. На основе этих данных рассчитана зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия  $\beta_i$  от pH раствора, которая представлена на рисунке 8.3.

Анализ полученных данных показывает, какой гидроксокомплекс алюминия существует при заданном значении pH. Так, например, при pH = 12 преимущественно существует только ион  $Al(OH)_6^{3-}$ , а гидроксокомплекс  $Al(H_2O)_3(OH)_3$ , проявляющий минимальную растворимость, будет существовать примерно при pH = 6÷8.

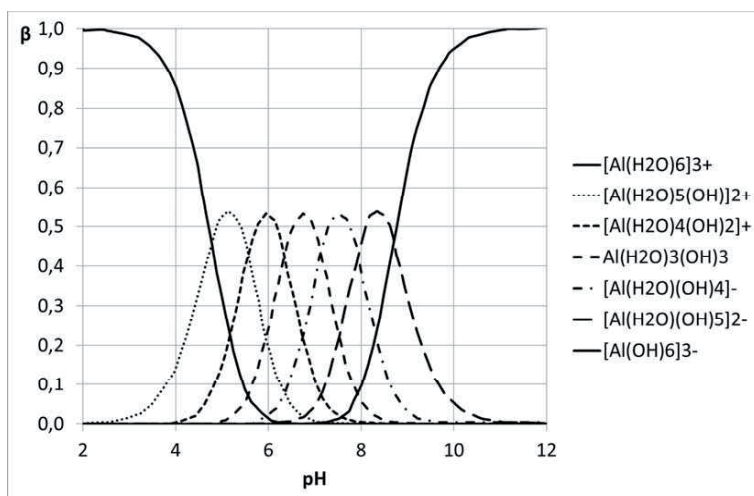


Рисунок 8.3. Зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия  $\beta_i$  в водном растворе от pH.

Данные рисунка 8.3 удобнее представить в виде шкалы pH, рисунок 8.4.

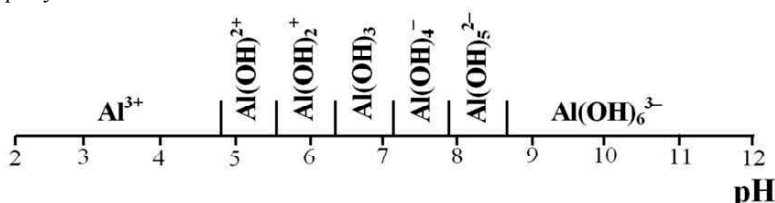
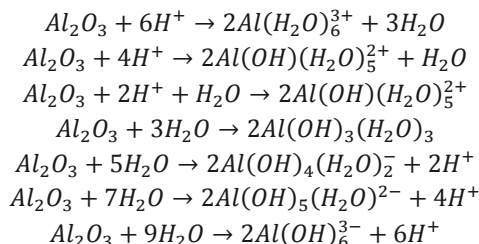


Рисунок 8.4. Ионы вида  $Al(H_2O)_{6-n}(OH)_n^{(3-n)-}$ , существующие в растворе, в зависимости от pH.

Проведен расчет зависимости растворимости  $Al_2O_3$  от pH, для этого были рассмотрены следующие реакции взаимодействия  $Al_2O_3$  с образованием различных ионов алюминия:



Для каждой реакции рассчитана зависимость логарифма растворимости от pH и получена суммарная кривая. Данные зависимости представлены на рисунке 8.5.

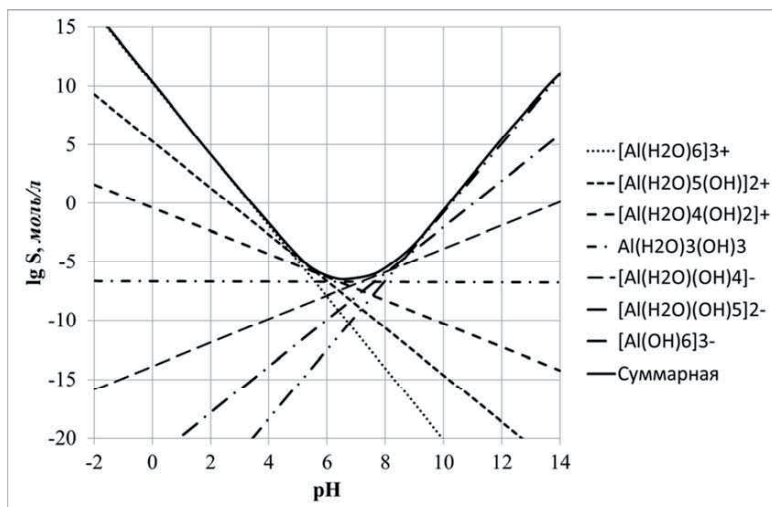


Рисунок 8.5. Зависимость логарифма растворимости  $Al_2O_3$  (lgS) от pH.

Полученные данные показывают, что при pH 6,7 наблюдается минимальная растворимость. Это значение pH соответствует точке нулевого заряда –  $pH_{\text{тнз}}$ , что соответствует отсутствию заряда на поверхности частиц  $Al_2O_3$ .

При  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$  частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют положительный заряд, а при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{тнз}}$  – отрицательный заряд. Этот заряд обусловлен как диссоциацией  $\text{OH}$ -групп, так и абсорбционным поглощением свободных  $\text{OH}$ -ионов. Максимальная скорость формирования твердой фазы гидратированного оксида алюминия, соответственно, будет наблюдаться в точке нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{тнз}}$ ).

Полученные теоретические выводы в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, понижая  $\text{pH}$  раствора различными методами (в том числе электродиализом) можно добиться максимально полного осаждения гидроксида алюминия.

Однако существуют различные данные в разных источниках о величине  $\text{pH}_{\text{тнз}}$  у гидратированных оксидов алюминия, полученных различными способами.

Гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , часто встречающихся в виде гелеобразного материала, получают в кристаллической форме путем подачи  $\text{CO}_2$  в щелочной раствор алюмината при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Он встречается, как гиббсита, а также в других формах [10].  $\text{AlO}(\text{OH})$  получают в виде бемита при добавлении аммиака к кипящему раствору соли алюминия, или из суспензии гиббсита в воде в автоклаве при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [11]. Глинозем,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получают путем дегидратации  $\text{AlO}(\text{OH})$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Существует, по меньшей мере, шесть типов фаз оксида алюминия, из которых  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд) является формой производимой при высокой температуре и она неограниченно метастабильна при обычных температурах [1,12]. В  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ионы кислорода образуют гексагональный плотноупакованный массив, в котором ионы  $\text{Al}^{3+}$  распределены симметрично среди октаэдрических позиций [13]. Кристаллы гиббсита дают листовую структуру, основанную на двойном слое плотноупакованных гидроксильных ионов, при этом  $\text{Al}^{3+}$  располагается в двух третях октаэдрических позиций [14]. Реже форму  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , нордстрандит, получают путем регулирования кристаллизации гелеобразного гидроксида добавлением хелатообразующего агента, этиленгликоля. В кристаллической  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{—Al—O—Al—O—}$  цепи соединяются с атомами кислорода  $\text{OH}$ -групп соседней цепи.

Существуют алюминиевые формы смешанных оксидов со многими другими металлами, которые, или замещают  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических позициях, или занимают тетраэдрические. Структура шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , которая является важным прототипом, была исследована методами фотоэлектронной спектроскопии [15].

Колебательные и методы ЯМР твердого состояния также являются полезными для изучения структуры алюминатных соединений [16-18].

Со щелочными металлами, самый простой смешанный тип оксида  $\text{NaAlO}_2$ , получают нагреванием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с группой оксалата при 1000 °С. Структура  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$  ромбическая: она содержит дискретные  $\text{AlO}_4$  тетраэдры, в которых  $R(\text{Al}-\text{O}) = 176,1 \div 178,9$  пм. Триклинная  $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$ , содержит кольцевую структуру, полученную из шести тетраэдрических  $\text{AlO}_4$  групп, связанных кислородными мостиками в бесконечной цепи, в то время как  $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$  имеет дискретные цепи из пяти тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , распределенные по углам [19,20]. ЯМР-спектроскопия  $\text{Al}$ , применительно к поликристаллическим алюминатам, показывает характерные химические сдвиги для  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_5$  и  $\text{AlO}_6$  полиэдров [18], и мониторинг алюмосиликатных растворов, осуществленный в работе [20], показал, что технологические процессы также обеспечивают формирование связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ , по  $\text{AlO}_4$  группам. В структуре  $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6$  анион состоит в двух тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , разделенных одним атомом кислорода [21]. Комплексные анионы  $[\text{Al}_4(\text{OH})_{16}]^{4-}$  и  $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^\infty$ , составлены из тетраэдрических групп, распределенных равномерно, их структуры были определены по дифракции рентгеновских лучей при исследовании алюминатов бария [22,23]. Основной сульфат  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (алюминит), содержит комплексный катион  $[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ , построенный из четырех, связанных ребрами октаэдров  $\text{AlO}_6$ , образующих полимерные в цепи, и соединенных между собой ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  [24]. Алюминаты кальция, которые являются основными компонентами портландцемента, были идентифицированы методами рентгеновской кристаллографии [25]. В другой области прикладной химии алюминия, спектры ЯМР в условиях вращения под магическим углом, были использованы, чтобы проследить гидратацию и дегидратацию позиций  $\text{Al}$  в ZSM-5 цеолитах [26].

Гидратированный катион алюминия  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  - октаэдрический. Ниже представлены некоторые кристаллы, в которых он встречается (в скобках указано среднее расстояние  $\text{Al}-\text{O}$ ):  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (187,8 пм); Меллайт (Mellite), также называемый «Медовый камень», представляющий собой соль алюминия из меллитовой кислоты, с химической формулой  $\text{Al}_2\text{C}_6(\text{COO})_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . [3] (187,2 пм);  $\text{AlCuCl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (187,8 пм) [27]. Эти кристаллы были также исследованы методом нейтронной дифракции и методами ЯМР

$^1\text{H}$ , которые подтверждают наличие  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  и разрешают локализацию атомов водорода молекул воды, находящихся в координационной сфере [28]. Колебательные режимы  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  в кристаллах квасцов были присвоены: [29] по данным комбинационного рассеяния,  $\nu_1 = 542$ ,  $\nu_2 = 473$ ,  $\nu_5 = 347 \text{ см}^{-1}$ . Данные полученные для монокристаллических измерений комбинационного рассеяния  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$  место  $\nu_{\text{сим}}(\text{Al-O})$  на  $524 \text{ см}^{-1}$  [30]. Алюминил-катионы  $\text{AlO}^+$  изолированные от растворов  $\text{HF}$ , за счет образования солей с анионами  $\text{BF}_4^-$  или  $\text{SbF}_6^-$  солей, показывают  $\nu(\text{Al-O})$  вблизи  $650 \text{ см}^{-1}$  [31].

Полосы комбинационного рассеяния, очень концентрированных растворов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , согласуются с  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в форме, разделенных растворителем, ионных пар [32]. Протоны гидратной оболочки и массы воды можно различать с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ . Сигналы ЯМР  $^{27}\text{Al}$  позволяют отличить ионы  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  от других видов, таких как  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_5(\text{SO}_4)]^+$  в сульфатных растворах, или  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$  и более высоко полимеризованных комплексов, которые образуются при старении водных растворов алюминатов [333-45]. Согласно данным комбинационного рассеяния [46] и данным ЯМР [36,47-56] для катиона  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{OH}_2)_{11}]$ , который образует умеренно растворимый сульфат и хлорид, и сохраняется в водном растворе. В присутствии  $\text{HCl}$  он разлагается на более мелкие частицы, но при добавлении щелочей, даже могут быть сформированы частицы с более высокой молекулярной массой. В сильнощелочных растворах для соединений алюминия, вместе с тем, преобладающими разновидностями, по всей видимости, являются моноядерные  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^-$ , и биядерные  $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$  [57-60]. УФ-спектры водных растворов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , в которых гекса-аква катион преобладает, показывают полосы поглощения при  $240 \text{ нм}$ , которая, как полагают, возникают из переноса заряда с участием  $\text{Al}^{3+}$ :  $[\text{Al}^{\text{III}}(\text{OH}^-)(\text{OH}_2)_5]^{2+} \rightarrow [\text{Al}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{OH}_2)_3]^{2+}$  [61].

На теоретическом фронте, были предприняты попытки расчетов с помощью метода молекулярных орбиталей, для выяснения значения энергий и стереохимических ограничений, связанных со структурами гидратов,  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_n]^{3+}$  ( $n = 1 \div 7$ ), [62] и гидроксокомплексов  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $(\text{Al}(\text{OH})_5)^{2-}$  или  $(\text{Al}_2(\text{OH})_8)^{2-}$  [63]. С использованием метода молекулярных орбиталей, были также выполнены расчеты для молекул:  $\text{H}_3\text{AlOH}_2$  и  $(\text{H}_2\text{AlOH})_2$  [64]. Никаких доказательств не было

найденно, чтобы поддержать идею наличия такой связи между О и Al. Малые молекулы такого рода, иногда могут быть обнаружены с использованием методов матричной изоляции. Например, атомы Al реагируют с  $\text{H}_2\text{O}$  в экстремальных условиях, при этом могут дать соединение типа  $\text{HAlOH}$ , в то время как более тяжелые металлы III группы образуют  $\text{M} \cdot \text{OH}_2$  аддукты [65].

## 8.2. Фазовые превращения в системах солей алюминия, гидратированных оксидов и оксидов

В настоящем разделе приведены данные по равновесиям в системах алюминий — вода при температуре 25 °С. Данные представлены в виде уравнений и в виде диаграммы Пурбе [66], представленной на рисунке 8.6.

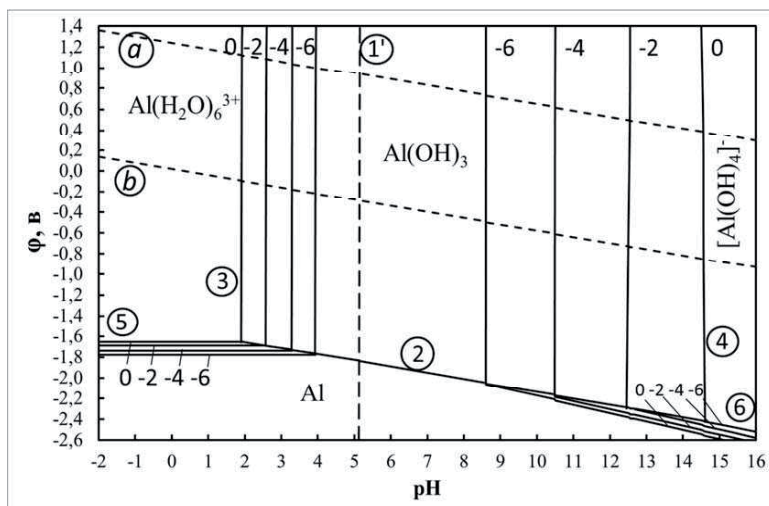
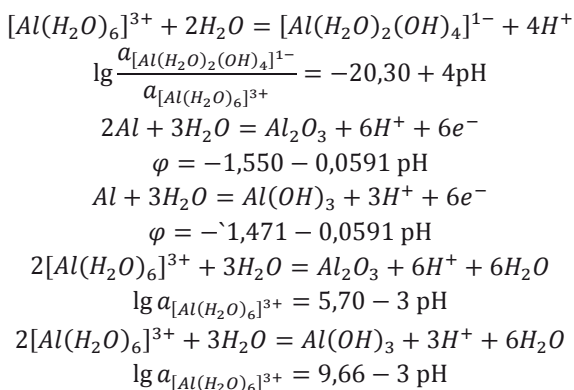


Рисунок 8.6. Диаграмма  $\phi$  — pH для системы алюминий — вода при 25 °С.

Уравнения выражают зависимость электродных потенциалов от активностей ионов и соотношения между активностями ионов, находящихся в равновесии с твердой фазой; активности ионов выделены фигурными скобками.

Диаграммы Пурбе являются диаграммами состояния систем элемент—вода в координатах электродный потенциал — pH. Они представляют собой графики зависимости электродных потенциалов от pH раствора для реально устанавливающихся равновесий; на этих же диаграммах вертикальными прямыми показаны значения pH гидратообразования.

Электродные потенциалы ( $\varphi$ ) выражены в вольтах по водородной шкале. Диаграммы состоят из областей, разграниченных между собой кривыми равновесия. В случае жидких фаз положение границы зависит от активности не только ионов водорода, но и других ионов, участвующих в установлении равновесия в растворе. Поэтому в таких случаях вместо одной кривой на рисунке 8.6 нанесено семейство кривых, каждая из которых отвечает определенной активности соответствующих ионов (при этом для каждой кривой указано значение логарифма активности).

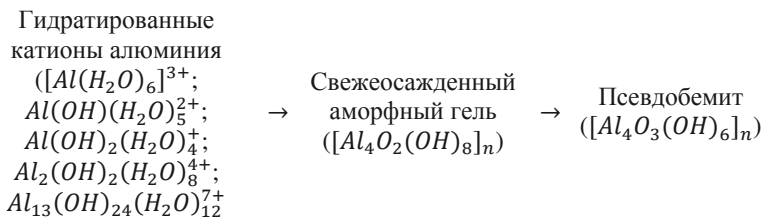


Точкам, лежащим в той или иной области, отвечает одна термодинамически устойчивая фаза. Так, области расположенной в левой нижней части диаграммы системы Al—H<sub>2</sub>O (Рисунок 8.6), отвечает металлическая фаза; при pH и потенциалах, соответствующих этой области, металлический алюминий термодинамически устойчив и, следовательно, не подвержен окислению. Области в левой части диаграммы, расположенной выше, отвечает термодинамически устойчивое состояние алюминия в виде иона Al<sup>3+</sup> в растворе. Металлический алюминий, находящийся в условиях, отвечающих какой-либо точке этой области,

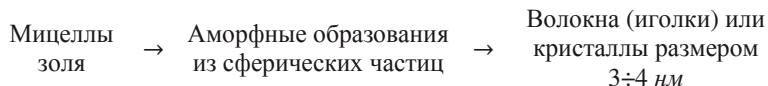


термодинамически неустойчив; он будет с той или иной скоростью окисляться. Область, расположенная правее, соответствует окислу. Алюминий, находящийся в условиях какой-нибудь точки этой области, также термодинамически неустойчив. В зависимости от прочности сцепления оксидной пленки с металлом алюминий будет либо окисляться, либо находиться в пассивном состоянии (покрыт пленкой). Наконец, области, расположенной в правой части диаграммы, отвечает состояние алюминия в виде ионов  $Al(OH)_4(H_2O)_2^-$  и  $Al(OH)_6^{3-}$  в растворе. В условиях какой-либо точки этой области алюминий будет окисляться, превращаясь в соответствующий алюминат.

Основным способом получения псевдобемита на действующих производствах является переосаждение гидроксида алюминия, которое заключается в растворении гидраргиллита в кислоте или щелочи с последующей нейтрализацией и выделением осадка - гидратированного геля (гидрогеля). Полученный гидратированный гель, в определенных условиях старения, при pH 7,5÷9,0 и температуре 20÷70 °С, превращается в псевдобемит [67]. Процесс старения гидрогеля, состоит в постепенном обезвоживании. При этом происходят образование мостиковых связей через гидроксо-группы, с участием свободных электронных пар кислорода. Эти процессы носят название оляции, а образующиеся группы называются оловыми группами. Параллельно происходят процессы оксоляции, с образованием мостиковых оксо-связей или оксо-групп. И завершается процесс старения следующей затем кристаллизацией, с изменением строения молекул по следующей схеме:



При этом происходит изменение формы частиц:



Скорость перехода каждой ступени определяется величиной pH среды, температурой и временем [67]. Образование псевдо-бемита идет путем кристаллизации в объеме аморфных сферических частиц, основу которых составляют моно- и биядерные гидроксокомплексы алюминия, с последующим формированием волокон или иглолок по механизму «ориентированного наращивания» [68]. При этом для начала кристаллизации достаточно, чтобы произошла дегидратация 20 ÷ 40% аморфного гидроксида, чем и объясняется фазовая неоднородность псевдобемита.

При старении доля гидроксосолей уменьшается, а содержание структурной воды снижается до 1,5÷1,7 моля H<sub>2</sub>O/моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наличие в псевдобемите смеси двух и более морфологических форм (волоконистого аморфного, тонкодисперсного, игольчатого) значительно усложняет, а иногда и искажает результаты по изучению формирования пористой структуры активного оксида алюминия.

При нагревании гидроксида, в результате протекания реакций дегидратации и разложения, в кристаллах псевдобемита формируется новая фаза (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с иными физическими и кристаллографическими параметрами [69,70].

Важной характеристикой системы Al(OH)<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O является ее фазовая диаграмма, которая представлена на рисунке 8.7. Для сравнения, на ней изображена линия равновесия жидкость-пар для воды.

В работах [69,70] было установлено три структурно-связанных стадии процесса дегидратации псевдобемита:

- 1) снятие искажения кристаллической решетки псевдобемита (62 ÷ 283 °C);
- 2) частичное разложение структуры псевдобемита с образованием зародышей новой фазы - γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (182÷362 °C);
- 3) завершение кристаллизации γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующим упорядочиванием его структуры (342 ÷ 600 °C).

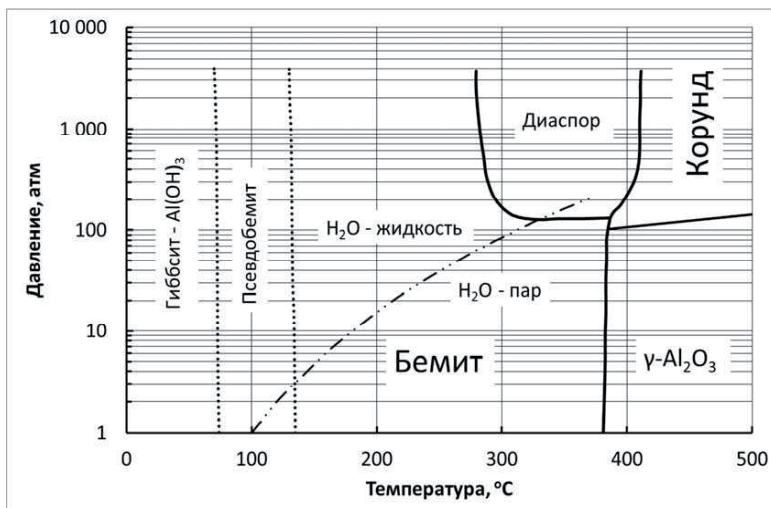
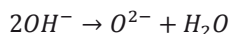


Рисунок 8.7. Фазовая диаграмма равновесия в системе  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}$ . Для сравнения на диаграмме штриховой линией проведена линия равновесия жидкость-пар для воды.

Первая стадия включает потерю материалом адсорбционной воды и химическое взаимодействие между поверхностными гидроксильными группами с образованием мостиковых оксо-связей, сопровождающееся эндотермическим эффектом при температуре  $110 \div 160^\circ\text{C}$ :



Эти процессы осложнены реакциями полимеризации окси-солей и некоторым упорядочиванием структуры гидроксида, что обуславливает экзотермический эффект при  $250^\circ\text{C}$ . Для гелеобразных образцов, а также удалением гидроксогрупп из межслоевого пространства структуры псевдобемита. В результате чего, для гелеобразных образцов, соотношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$  достигает величины 0,75.

На второй стадии, разложение, как отмечают авторы [55], происходит при сохранении октаэдрического окружения  $\text{Al}^{+3}$  ионами кислорода –  $\text{AlO}_6$ . Температурный интервал этой стадии - образования зародышей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , определяется степенью кристалличности псевдобемита. Так, если для кристаллического образца, вследствие

разрушения алюмооксигидроксо слоев, формируются структурные элементы фазы оксида, имеющие четверную координацию атомов алюминия. При этом для гелеобразного образца обнаруживается лишь некоторое изменение общего характера, указывающее на деформацию структуры псевдобемита. Только при 345 °С для гелеобразного псевдобемита обнаружена кристаллическая фаза оксида алюминия с несовершенной структурой [71]. При этом фиксируются две фазы, фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , фаза псевдобемита.

На третьей стадии для всех образцов при потере структурно-связанных гидроксильных групп (445 ÷ 450 °С), а также при упорядочивании кристаллической структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (590 ÷ 600 °С) протекают сильные процессы перекристаллизации и спекания, сопровождающиеся возрастанием размера кристаллов, снижением удельной поверхности и увеличением сорбционного объема пор. При этом фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , являющаяся конечным продуктом термического разложения псевдобемита, обладает различной пористостью, обусловленной строением исходных продуктов.

Характер пористости и величина удельной поверхности определяется морфологией псевдобемита. Наличие в смеси различных морфологических видов псевдобемита приводит, при термообработке, к хаотичности расположения кристаллитов с различной плотностью. Установленный механизм объясняет образование пор разнообразной формы и размера и различие в адсорбционной поверхности носителей и катализаторов [71].

Факт существования в оксиде алюминия алюмокислородных тетраэдров экспериментально установлен [96,97,98] и сомнения не вызывает. Однако известно [99,100], что алюмокислородный тетраэдр является неустойчивой структурой. В данном случае возможны два пути возникновения алюмокислородных тетраэдров. В момент образования новой структуры катион  $\text{Al}^{3+}$ , оказавшийся на поверхности пакета бемитных слоев, после удаления гидроксильных групп, может попасть как в октаэдрическую, так и в тетраэдрическую катионную вакансию. Кроме того, взаимное расположение структурных слоев таково, что совершая переход из октаэдрической вакансии одного слоя в октаэдрическую вакансию другого слоя, катион алюминия обязательно должен перейти через тетраэдрическую вакансию, слой которых оказывается расположенным между структурными слоями. Таким образом, автор работы [72] предполагают, что алюмокислородные тетраэдры в

низкотемпературных оксидах алюминия существуют потому, что катионы в них стабилизированы присутствием соседних катионов  $Al^{3+}$ , находящихся в октаэдрах, которые окружают  $AlO_4$  – тетраэдр (рисунок 8.8).

Это положение катиона  $Al^{3+}$  не сбалансировано, и под действием электростатических сил отталкивания эти катионы стремятся перейти в соседний слой, в котором имеет место недостаток катионов. Аналогичная ситуация складывается и в приповерхностном слое атомов алюминия, в котором имеется избыток катионов. На поверхности кристалла бемита катионы алюминия отсутствуют, следовательно, в начальный момент образования оксида алюминия на его поверхности также отсутствуют катионы. Из этого следует, что катионы алюминия, вышедшие из приповерхностного слоя в приповерхностные тетраэдрические катионные вакансии, не могут быть стабилизированы в них. Эти катионы выходят на поверхность первичного кристалла, чем достигается баланс электростатических зарядов. Как было показано такой переход катиона  $Al^{3+}$  из приповерхностного слоя катионной подрешетки на поверхность первичного кристалла совершается без преодоления энергетического барьера [101].

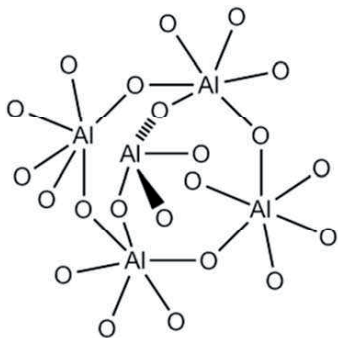


Рисунок 8.8. Стабилизация  $AlO_4$ -тетраэдров соседними  $AlO_6$ -октаэдрами в объеме кристалла.

Первичный кристалл  $\gamma-Al_2O_3$  характеризуется следующими особенностями [72]: анионная подрешетка не является плотноупакованной. Основными причинами нарушения плотности упаковки служат вкрапления внутри объемных гидроксидов (остатки неразрушенной гидроокиси-предшественника) и трещины. Катионная структура определяется как промежуточное состояние между катионными подрешетками гидроксида-предшественника (в данном

случае бемита) и корунда. Однако модификации оксида алюминия, переходные между бемитом и корундом, представляют собой многофакторные динамические системы. Увеличение температуры и/или времени прокаливания приводит к существенному, а часто необратимому изменению параметров этой системы. В связи с этим невозможно построить однозначную модель низкотемпературного оксида алюминия, точно отвечающую состоянию алюмоокислородной системы в какой-либо момент существования низкотемпературной модификации оксида алюминия.

### **8.3. Получение алюмозоля методом осаждения— пептизации**

В дальнейших исследованиях в качестве связующего для формирования композиционных материалов предполагается использовать золи более тугоплавких оксидов металлов, такие как оксид алюминия.

Пептизация — расщепление агрегатов, возникших при коагуляции дисперсных систем, на первичные частицы под действием жидкой среды (например, воды) или специальных веществ — пептизаторов. Пептизация — один из способов получения коллоидных растворов, применяется в технике при получении высокодисперсных суспензий глин и других веществ.

Пептизация, самопроизвольный распад агрегатов (комочков, хлопьев, сгустков), образованных скоплением слипшихся коллоидных частиц, на агрегаты меньших размеров или отдельные первичные частицы. Особенно наглядна пептизация студенистых осадков (коагелей), возникающих вследствие коагуляции зелей и высокодисперсных суспензий. При пептизации происходит «коллоидное растворение» осадка — из коагулята вновь образуется золь. Внешнее сходство этого явления с растворением белков, расщепленных ферментом пепсином, определило происхождение термина. Пептизацию можно наблюдать при повышении температуры, удалении коагулирующих реагентов (см. Коагулянты) промыванием осадка. Наиболее характерна пептизация при введении в дисперсионную среду пептизаторов — веществ, способствующих дезагрегированию, то есть разъединению слипшихся частиц.

Пептизаторами могут быть электролиты и поверхностно-активные вещества, вызывающие лиофилизацию (см. Лиофильность и лиофобность) поверхности частиц дисперсной фазы. Так, пептизация геля гидроокиси железа в водной среде возможна при добавлении небольшого количества хлорного железа, а каолин пептизируется гуминовыми кислотами. Перемешивание обычно ускоряет пептизацию. Процессы рекристаллизации и коалесценции, которые часто протекают в коллоидных осадках при старении, препятствуют пептизации, так как приводят к сращиванию частиц. Затруднена также пептизация осадков, выпавших при коагуляции зольей поливалентными ионами и полиэлектролитами. Пептизацию используют для получения жидких дисперсных систем из порошков или паст в химической и пищевой технологии.

Многие осадки, практически нерастворимые в воде, переходят в коллоидный раствор при действии на них некоторых веществ. Этот старый классический метод получения зольей разрабатывался впервые биохимиками, которые называли его пептизацией, а прибавляемое вещество – пептизатором. В отличие от других методов получения зольей при пептизации не происходит изменение степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разрыхление.

При пептизации из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев (ДЭС) или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и преобладанию благодаря им сил сцепления между частицами. Затем частицы равномерно распределяются во всем объеме жидкости. Таким образом, пептизация является процессом, обратным коагуляции.

Пептизация протекает при достаточном количестве пептизатора в начальный период быстро, затем замедляется. Скорость пептизации возрастает при перемешивании, так как при этом ускоряется проникновение пептизатора внутрь агрегатов. Повышение температуры также ускоряет пептизацию.

При пептизации наблюдается зависимость между количеством пептизированного вещества, взятого осадка и пептизатора. Эта закономерность, называемая правилом осадка, заключается в том, что при постоянном содержании пептизатора с возрастанием количества взятого для пептизации осадка, количество осадка, перешедшего в раствор, сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Объяснение правила осадка заключается в следующем. Для пептизации одной частицы осадка требуется некоторое минимальное количество пептизатора. При введении первых порций осадка, в системе пептизатора много, а осадка мало и он легко переходит в золь. При дальнейшем добавлении осадка на одну его частицу приходится все меньше пептизатора и коллоидное растворение замедляется. Затем, когда пептизирующего вещества в системе станет много, осадок не только перестает растворяться, но даже выпадает уже растворившийся осадок, так как пептизатора не хватает для того, чтобы частицы находились в растворе.

Различают следующие виды пептизации: пептизация промыванием осадка; пептизация осадка электролитом; пептизация поверхностно-активными веществами; химическая пептизация.

Пептизация промыванием осадка сводится к удалению из него электролита, вызвавшего коагуляцию. В результате этого оставшийся двойной электрический слой утолщается, силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения и отделившиеся друг от друга мицеллы в результате броуновского движения равномерно распределяются в дисперсионной среде, т.е. образуют коллоидный раствор. При этом в систему нет необходимости вводить пептизатор, так как стабилизатор присутствует в осадке и промывание лишь увеличивает его активность. Этот вид пептизации хорошо известен в аналитической химии, когда при промывании полученного осадка водой он начинает проходить через фильтр, что указывает на увеличение его дисперсности и образование гидрозоля. Чем больше заряд и радиус коагулирующего иона, тем труднее идет коагуляция промывкой, так как ионы прочнее удерживаются осадком и этим затрудняют пептизацию.

Пептизация электролитами наблюдается при введении в осадок электролита, один из ионов которого может достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы или адсорбироваться на ее поверхности. Такой пептизации способствует предварительная промывка осадка чистым растворителем.

Примером пептизации с помощью электролита является метод получения золя оксида алюминия, заключающийся в предварительном осаждении гидроксида алюминия из раствора его соли аммиаком, с последующим введением в свежеполученный и промытый водой осадок гидроксида алюминия, раствора пептизатора, которым может являться раствор кислоты или соли алюминия. Исходными веществами могут



служить нитраты и хлориды алюминия, в качестве осадителя используют растворы аммиака, едкого натра. Предпочтительным является получение гидроксида алюминия в форме псевдобемита (плохо окристаллизованного бемита), так как установлено, что он легко растворяется кислотой. Такие условия, как pH и температура, оказывают существенное влияние на структуру осадка, на скорость гидролиза основных солей, тем самым на степень загрязненности осадка основными солями. Образующиеся свежие осадки гидроксида алюминия нестабильны, с течением времени при повышенной температуре в них протекают процессы, называемые "старением" осадка, которые определяют их химический состав, пористую структуру. Для отделения осадка от жидкой фазы и отмывки растворимых солей применяется фильтрование. Отмывку осадка от растворимых солей производят горячей водой, отсутствие следов аммиака в фильтрате определяют по фенолфталеину.

Полученный продукт сушат, измельчают до порошкообразного состояния. Для получения алюмозоля, псевдобемит в виде порошка растворяют в кислоте, при этом поддерживают в растворе соотношение Al/An — равное от 15 до 6. Порошок добавляется в горячую и хорошо перемешиваемую кислоту.

Золи оксида алюминия также получали путем осаждения аммиаком из растворов неорганических солей. В качестве пептизаторов использовали соли алюминия или кислоты, гелеобразование происходило при комнатной температуре или нагревании [73].

Известен способ получения золя оксида алюминия из водорастворимых солей алюминия ионообменным методом. В качестве ионита используют среднедневной анионит «Вофатит», возможны статический и динамический варианты данного способа. К недостаткам ионообменного способа получения золя гидроксида алюминия следует отнести длительность процесса, большие объемы регенерационных вод, малые концентрации получаемого золя ( $< 1\%$ ) [74,75].

Известен способ получения гидрозоль путем выпаривания оксида алюминия и металлического алюминия в соляной кислоте, концентрация которой  $10\div 30\%$ . Алюминий добавляется для получения зольей  $10\div 15\%$  концентрации, отношений Al/Cl от 0,6 до 2,0, температура выпаривания  $70\div 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время  $6\div 10\text{ час}$ . Используется повышенное давление. Недостатками данного способа

являются сложность аппаратного оформления, большое содержание анионов, в связи, с чем невысокая устойчивость зольей. [76]

Известен способ получения гидрозоля гидроксида алюминия, включающий приготовление геля гидроксида алюминия из водорастворимых солей алюминия. Старение полученного геля ведут при нагревании до  $60\div 100$  °С, после отмывки от маточного раствора. С целью упрощения процесса, полученный гидрогель переводят в гидрозоль с использованием ультразвукового диспергирования. Процесс ведут при интенсивности излучения  $2\sim 25$  Вт/см<sup>2</sup> в течение  $10\div 80$  минут. Однако в описываемом процессе получают байерит, который обладает очень низкой растворимостью, и концентрация получаемых зольей получается также очень низкой, о чем в изобретении [77] не говорится.

Наиболее близким к описываемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения алюмозоля заключающийся в пептизации свежесажженного гидроксида алюминия (бемита) при длительном кипячении и мольном отношении гидроксида и кислоты  $10\div 30$ . При этом повышение устойчивости гидрозоля гидроксида алюминия достигается за счет длительного кипячения гидроксида алюминия в дистиллированной воде до перехода его в форму псевдобемита перед пептизацией при мольном отношении воды к гидроксиду алюминия  $100\div 1000$ . Недостатками известного способа является невысокая устойчивость и низкая концентрация получаемого продукта. [78]

Целью работ по получению гидрозолей алюминия является повышение их устойчивости. Поставленная цель достигается введением стабилизирующих добавок. Способ получения гидрозоля гидроксида алюминия, включает нейтрализацию солей алюминия раствором аммиака, отмывку водой свежесажженного бемита от солей, его сушку и последующую пептизацию в сильных одноосновных кислотах с последующим добавлением в гидрозоль диуретанэпоксида (ДУЭ) при молярном соотношении ДУЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0,01 до 0,1.

В качестве примера конкретного выполнения синтеза, можно привести следующую методику. 100 г AlCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O растворяют в 100 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. К полученному раствору приливают 160 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака при перемешивании. Приливать необходимо быстро до получения суспензии с pH ~ 9. Затем после добавления к суспензии - 200 см<sup>3</sup>

горячей дистиллированной воды осадок переносят на воронку Бюхнера при включенном вакуумном насосе. Отмывка осадка от растворимых солей производится горячей водой в количестве 6÷8 литров. Отмытая и отжатая гидроокись алюминия сушится в сушильном шкафу при 80÷90 °С, затем измельчается до порошкообразного состояния. Порошок добавляют в горячую и хорошо перемешиваемую кислоту, молярное отношение алюминия к кислотному осадку равно 5. Концентрация  $Al_2O_3$  – 3%. Затем в полученный золь добавляется диуретанэпоксид при соотношении ДУЭ/ $Al_2O_3$  0,01. Время жизни золь увеличивается в 2 раза в присутствии диуретанэпоксида.

Аналогично проводились испытания способа при соотношениях ДУЭ/ $Al_2O_3$  0,05; 0,1 и их запредельных значениях, а также при отсутствии диуретанэпоксида (нулевое значение в графе 4). Влияние условий получения гидрозоль на время его жизни обобщено в таблице 8.1.

Таблица 8.1.

Влияние условий получения золь гидроксида алюминия на время его жизни

Пример	Концентрация золь. %	Молярное отношение $Al_2O_3$	Соотношение ДУЭ/ $Al_2O_3$	Время жизни, сутки
1	3	5	0	100
2	3	5	0,006	100
3	3	5	0,01	160
4	3	5	0,05	200
5	3	5	0,1	200
6	3	5	0,15	90
7	6	9	0	30
8	6	9	0,01	60

При соотношениях ДУЭ/ $Al_2O_3$  больше 0,1 и меньше 0,01 эффект стабилизации отсутствует.

При отсутствии диуретанэпоксида время жизни золь с концентрацией равной 3% примерно сопоставимо с прототипом при учете равенства концентраций.

При самой высокой концентрации алумозоле (2%) в прототипе он сохраняет устойчивость ~ 100÷120 сут.

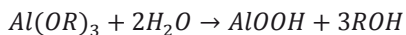
Диуретанэпоксид увеличивает время жизни продукта в 1,8÷2,0 раза по сравнению с прототипом при равенстве концентраций

Основной способ получения гидрозоля гидроксида алюминия, включает нейтрализацию растворов солей алюминия раствором аммиака, отмывку водой свежесажженного бемита от солей, его сушку и последующую пептизацию в сильных одноосновных кислотах с получением золя. Данный метод отличается тем, что, с целью повышения устойчивости золя, в него вводят диуретанэпоксид при молярном соотношении диуретанэпоксида к оксиду алюминия 0.01÷0.1.

Повышению дисперсности получаемых материалов способствует повышение pH среды, переход в кислую область, влечет за собой рост размера частиц. Пептизация протекает быстрее при использовании солей и кислот, содержащих одноименные ионы. Получающийся гель содержит 5÷10 масс.% твердой фазы. Интересно, что во всех случаях гели, полученные из неорганических солей, имеют конечное значение pH = 3,5.

Устойчивые золи с достаточно высокой концентрацией гидроксида алюминия образует только кристаллический оксигидроксид алюминия - γ-бемит. В зависимости от природы растворимого соединения алюминия и условий проведения гидролиза можно получить золь, гель или осадок.

Одним из основных способов синтеза гидрозоля γ-оксигидроксида алюминия является гидролиз спиртового раствора алкоксида (обычно вторичного бутоксида или изопропоксида) алюминия в водной среде при отношении алкоксид: вода, близком к 100, температуре >80 °C. Реакция соответствует схеме:



где R — углеводородный радикал.

Гидролиз алкоксида алюминия проводят в водно-спиртовой среде, при этом образуется гелеобразный осадок, который далее пептизируют добавлением кислоты. Важным фактором синтеза, определяющим свойства золя, является соотношение кислота: алкоксид (или кислота: бемит) R, которое обычно находится в диапазоне от 0,01 до 0,6. Агрегативно устойчивые прозрачные золи с

концентрацией дисперсной фазы от 0,3 до 5 масс.% можно получить при  $R = 0,03 \div 0,1$ , pH  $3,8 \div 4,2$  и введении в качестве стабилизатора азотной кислоты.

Псевдобемит состоит из анизодиметричных хаотически ориентированных кристаллитов, размером менее 10 нм, между которыми находятся водные прослойки, обеспечивающие возможность пептизации гелеобразных осадков в кислой среде. Первичные кристаллиты ассоциируются в более крупные агрегаты размером от нескольких сотых до 0,1 мкм [46].

Для получения устойчивых золей осадок бемита пептизируют в присутствии стабилизаторов. В качестве стабилизаторов используют сильные кислоты и соли сильных кислот, анионы которых имеют слабую комплексообразующую способность по отношению к катионам алюминия ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ) [44,45].

Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  играют роль потенциалопределяющих ионов на межфазной поверхности гидроксид/водный раствор. При  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{изт}}$  появление положительного заряда на частицах золя бемита обусловлено адсорбцией ионов водорода, они являются потенциалопределяющими ионами. Избыточная адсорбция одного из этих ионов определяет плотность и знак электрического заряда зародышей новой фазы, вызывает понижение межфазного натяжения и способствует снижению энергии Гиббса процесса.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния состава жидкой фазы алюмозоля (соотношения  $\text{Al}/\text{An}$ , природы пептизирующей кислоты), содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в золе на его устойчивость.

В качестве пептизирующих кислот применялись как неорганические ( $\text{HCl}$ ;  $\text{HNO}_3$ ), так и органические ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) кислоты.

Получен набор алюмозолей с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $3 \div 9\%$  и мольными соотношениями  $\text{Al}/\text{NO}_3$  от 1 до 12.

Установлено (рисунок 8.9), что, как с уменьшением концентрации алюмозоля, так и с увеличением мольного отношения  $\text{Al}/\text{An}$  устойчивость золей изменяется в интервале от нескольких часов до  $30 \div 40$  суток; pH полученных золей колеблется от 3,4 до 3,9; заряд частиц положительный. При использовании азотной кислоты золи образуются легче и они прозрачнее, чем при использовании соляной кислоты, и тем более при использовании уксусной кислоты. Размер коллоидных частиц -  $10 \div 12$  нм. С соляной кислотой получены

менее прозрачные золи (3%), с уксусной кислотой - с соотношениями Al/An не более 1. Пептизация при больших соотношениях осуществляется только при термостатировании.

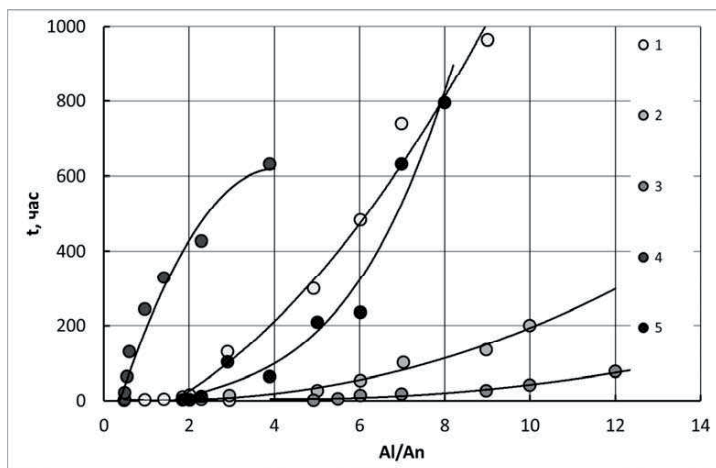


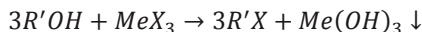
Рисунок 8.9. Влияние концентрации, типа аниона и соотношения Al/An на время гелирования алюмозолей:

1 — 3%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 2 — 6%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 3 — 9 % NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 4 — 3%, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; 5 — 3%, Cl<sup>-</sup>

## 8.4. Ионообменный синтез алюмозолей

Гидроокиси алюминия, хрома(III) и железа имеют очень похожие свойства, и наравне с кремнекислотой были в числе первых объектов ионообменного синтеза. Поэтому при рассмотрении методов ионообменного синтеза алюмозолей, рассмотрим также и методы синтеза подобных им зоей гидратированных оксидов хрома(III) и железа(III). Эти гидроксиды, осаждаясь из растворов солей при добавлении щелочи или аммиака, образуют дисперсии, которые одинаково трудно полностью удержать в коллоидном состоянии и полностью коагулировать. Рыхлые аморфные осадки являются обычно основными солями с переменным содержанием аниона; в состав осадков входят также адсорбированные катионы и захваченный маточник.

Например, на анионитах протекает следующая реакция:



Эта реакция позволила, во-первых, получить систему, не содержащую второй растворимой соли и, следовательно, полностью избежать загрязнения осадка посторонним катионом. Во-вторых, благодаря выводу аниона исходной соли в фазу ионита, оказалось возможным выделять осадки практически чистой гидроокиси либо с минимальным содержанием аниона.

Растворимость гидроокисей Al, Cr и Fe составляет  $10^{-8} \div 10^{-9}$  М. Однако основные соли этих металлов также труднорастворимы и поэтому в умеренно разбавленных растворах в течение ограниченного времени не удастся осуществить полную конверсию. Опубликованные данные позволяют считать, что после быстро протекающего перехода металла в состав золя или осадка основной соли, содержащей от 1 до 2 экв аниона кислоты на 1 *z*-ион металла, дальнейшее взаимодействие протекает по механизму контактного обмена, при котором анион с убывающей скоростью переходит из осадка в ионит. Практически чистые гидроокиси могут быть получены с применением сильноосновных анионитов путем многократной обработки золя или осадка свежими порциями смолы и длительным контактированием, а также в динамических условиях при достаточном разбавлении исходного раствора. С другой стороны, при получении устойчивых зольей необходимо, чтобы они содержали некоторое количество соли как стабилизатора.

Исследования по ионообменному получению зольем гидроксидов алюминия и железа были начаты Бэрдом и Ризнаром, которые, пользуясь слабоосновными анионитами, получали золи основных солей, содержащие до 1 масс. %  $Me_2O_3$  [102].

В работе [103] растворы хлоридов алюминия, хрома(III) и железа(III) контактировали со среднеосновным (полиаминным) анионитом MD в OH-форме. Образование золя происходило в растворах  $FeCl_3$  при pH 1,6÷1,8, а в растворах  $AlCl_3$  и  $CrCl_3$  - при pH 3,5 ÷ 4,5, что соответствует области существования основных солей.

С помощью сильноосновных анионитов в гидроксильной и карбонатной формах, были получены золи гидроксидов железа(III) и алюминия, которые практически не содержали исходных анионов [104-106]. Согласно патенту [107], при пропускании раствора, содержащего 0,1  $AlCl_3$ , через слой анионита в  $HClO_3$ -форме с группами четвертичного аммониевого основания образуется золь с pH

6,1, в котором присутствует 0,6%  $\text{Cl}^-$  от исходного содержания ( $5 \cdot 10^{-4}$  масс. %).

В работах [112] показана возможность получения сравнительно концентрированных золей, содержащих  $15 \div 20$  г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и стабилизированных декстраном. При контактировании раствора  $\text{FeCl}_3$  с Амберлитом IRA-410 в OH-форме образующиеся золи имеют  $\text{pH} \approx 6$  и содержат около 3%  $\text{Cl}^-$  от исходного содержания в растворе. При повышении  $\text{pH}$  до 6,5 добавлением избытка анионита наступает коагуляция. Отмечается, что анионообменный метод позволяет уменьшить размер части золя до  $5 \div 15$  нм против  $30 \div 90$  нм при действии растворимых оснований.

Разбавленные золи, полученные любым методом, могут быть также очищены в колонне с анионитом от свободной кислоты; для этой цели пригодны и слабоосновные аниониты [108].

Золи  $\text{Al}(\text{OH})_3$  могут быть получены и катионообменным методом из раствора алюминатов, однако для этого требуется подробное исследование условий синтеза, поскольку взаимодействие катионита с алюминатом может либо сопровождаться сорбцией алюминия как катиона, либо приводить к разложению алюмината с образованием осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Также при этом возможно образование, содержащей натрий, фазы  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Последнее наблюдалось и исследовалось в работе [109], где установлено, что катиониты в H-форме (КУ-1, КУ-2), введенные в концентрированные алюминатные растворы с модулем  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1,8$ , вызывают их разложение, скорость и конечный результат которого соответствуют введению равного количества обычной заправки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Так, в работе [110] отмечается, что при контактировании катионита КУ-2 в H-форме с водной суспензией труднорастворимого диалюмината лития происходило его частичное разложение с переходом  $\text{Li}^+$  в смолу. Процесс представлял собой типичный контактный обмен, в ходе которого отношение  $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$  в осадке алюмината снижалось от 0,45 до 0,15,

В результате катионного обмена могут быть получены стабильные концентрированные золи  $\text{Al}_2\text{O}_3$  совместно с гораздо более устойчивой коллоидной кремнекислотой из смесей силиката и алюмината. Однако в этой системе происходит химическое взаимодействие компонентов с образованием алюмосиликатов.

Возможно также получение золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из  $\text{AlCl}_3$  с помощью жидкого анионита сильноосновного типа экстрагирующего  $\text{HCl}$  [102].



В ряде случаев с помощью катионитов были получены основные соли заданного состава без введения в систему новых растворимых электролитов. Так, для получения основных солей Cr(III), используемых в кожевенном производстве, предложено вводить в раствор сульфата или хлорида хрома дозированное количество сильноосновного анионита [111].

## 8.5. Контролируемый гидролиз соединений алюминия

Вторым способом получения золей оксида алюминия является контролируемый гидролиз алкоксидов алюминия с углеродными цепями четного ряда от  $C_6$  до  $C_{20}$ . На скорость гидролиза влияет pH среды. В кислой среде гидролиз идет быстрее, при переходе в щелочную среду процесс замедляется (рисунки 8.10, 8.11, 8.12). Повышение температуры ускоряет гидролиз, но одновременно происходит заметное увеличение размера частиц (рисунок 8.11). Мелкие частицы образуются в щелочной области при мольном отношении  $M_{H_2O}/M_{AOC} < 1,5$ , дальнейшее увеличение количества воды в реакционной смеси не влияет на размер частиц.

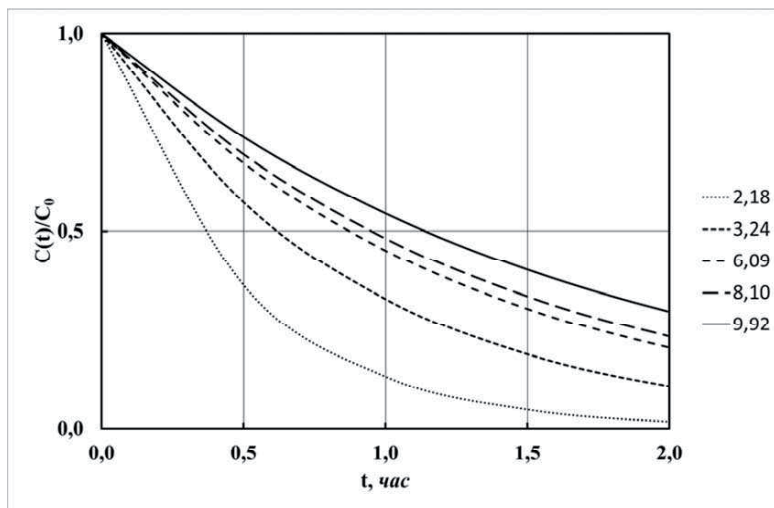


Рисунок 8.10. Кинетические кривые гидролиза *i*-пропоксида алюминия при различных значениях pH среды.

Торможение процессов гидролиза алкоксидов алюминия (рисунок 8.11) с повышением pH их растворов обусловлено, прежде всего, увеличением энергии активации этого процесса (Рисунок 8.12).

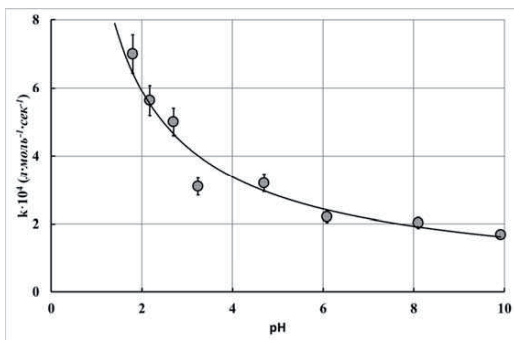


Рисунок 8.11. Константа скорости процесса гидролиза *i*-пропоксида алюминия в зависимости от pH реакционной среды.

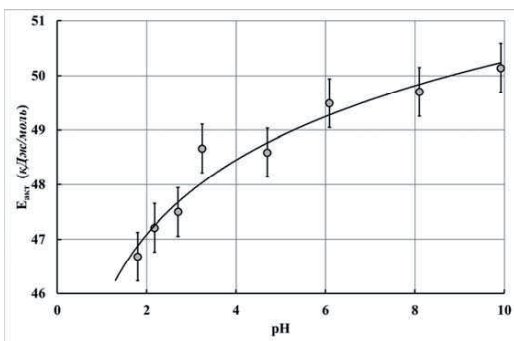


Рисунок 8.12. Энергия активации процесса гидролиза *i*-пропоксида алюминия в зависимости от pH реакционной среды.

В свою очередь повышение энергии активации процесса их гидролиза в щелочной среде, по-видимому, связано с наличием процессов ассоциации и образованием димерных и олигомерных форм соединений алюминия с мостиковыми связями  $\text{Al—O—Al}$ .

Процессы гелеобразования находят свое отражение в ИК-спектрах. Изучение спектров [79], позволило установить, что общей чертой является наличие широкой полосы в области  $3600 \div 2700 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям группы OH в органических и неорганических оксо-соединениях [80-83]. В органоминеральных гелях отсутствует полоса  $1680 \text{ см}^{-1}$ , имеющаяся в неорганическом геле. Эта полоса обусловлена деформационными колебаниями гидроксильных групп в различных кристаллогидратных формах [80].

Наличие отчетливой полосы  $1055\text{ см}^{-1}$  в органоинеральном геле говорит в пользу преимущественно бемитной формы оксида алюминия в нем [64], в то время как в неорганическом геле данная полоса явно слабая. При этом можно утверждать, что в гелях отсутствуют байерит и гиббсит, как возможные формы гидроксида алюминия. Полоса  $1680 \pm 10\text{ см}^{-1}$  в спектрах неорганического геля подтверждает присутствие в нем кристаллогидратных форм оксида алюминия. В длинноволновой области полосы поглощения появляются только в спектрах ксерогелей, подвергнутых термообработке, что доказывает аморфную природу частиц геля.

Другим интересным эффектом при гидролизе *i*-пропоксида алюминия является сложный, экстремальный вид зависимости размера образующихся частиц от pH реакционной среды. Полученные результаты представлены на рисунке 8.13, где представлены данные по влиянию различных гидролизующих агентов – солей алюминия на процесс образования частиц алюмозоля. Для сравнения представлена аналогичная зависимость для гидролиза индивидуального хлорида алюминия.

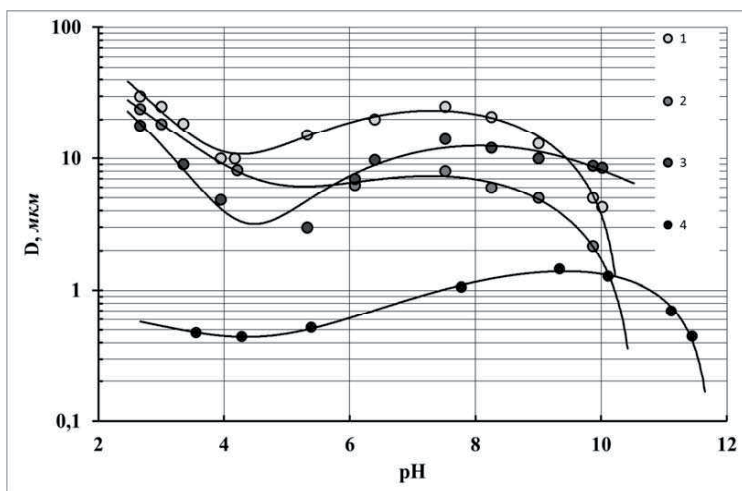


Рисунок 8.13. Изменение размера частиц золя оксида алюминия, в зависимости от pH среды при гидролизе *i*-пропоксида алюминия (кривые 1, 2, 3) под действием различных реагентов и хлорида алюминия (кривая 4)

1 — нитрат алюминия; 2 — хлорид алюминия; 3 — сульфат алюминия;  
4 — самостоятельный гидролиз хлорида алюминия.

Из представленных данных видно, что самостоятельный гидролиз солей алюминия приводит к образованию частиц, с размерами значительно меньшими, чем при гидролизе алкоксидов алюминия, и в частности *i*-пропоксида алюминия. Такую разницу можно объяснить различным механизмом процессов полимеризации гидроксокомплексов алюминия в растворе при гидролизе различных его соединений. Процесс гидролиза алкоксидов – медленный процесс, который сопровождается постепенным ростом алюмоокислородных цепей и, соответственно, ростом размеров образующихся частиц. Гидролиз индивидуальных солей алюминия представляет собой более быстрый процесс, сопровождающийся массовым образованием зародышей твердой фазы в объеме реакционной среды, что соответственно не способствует росту размеров частиц.

Воздействие на этот процесс солей алюминия в реакционной среде приводит к изменению режима процесса гидролиза за счет процессов комплексообразования. Наиболее близки между собой зависимости для процессов гидролиза в присутствии нитрата и хлорида алюминия. Это, по-видимому, связано с достаточной простотой строения этих ионов в растворах, и их минимальной склонностью к комплексообразованию с ионами алюминия.

При изучении процессов гидролиза алкоксидных соединений алюминия был обнаружен интересный факт, что скорость гидролиза уменьшается с ростом длины углеродной цепи. Полученные данные представлены на рисунке 8.14. Гидролиз алкоксидов алюминия, образованных алифатическими спиртами, имеющими длину углеводородной цепи больше чем у гексанола, протекает с самой минимальной скоростью. Такое торможение с наибольшей вероятностью можно объяснить стерическими факторами.

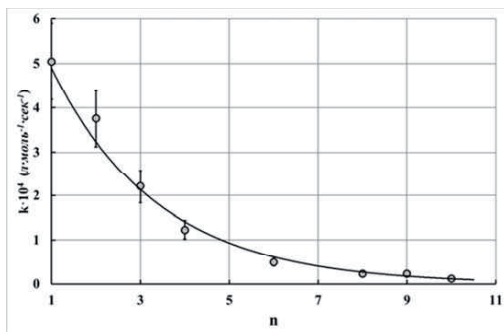


Рисунок 8.14. Константа скорости гидролиза алкоксидов алюминия, в зависимости от длины цепи  $n$ , его алифатического спиртового остатка.

Для данного случая была проведена проверка возможности применения корреляционной зависимости, аналогичной уравнения Тафта [84]. Уравнение Тафта было предложено для количественного описания влияния соседних заместителей на реакционную способность химического соединения по исследуемой функциональной группе. Это уравнение часто используется для определения механизма реакции. В данном случае наличие линейной корреляции (рисунок 8.15.) подтверждает предположение о стерическом затруднении при гидролизе алкоксидов алюминия, образованных спиртами с длинными углеродными цепями.

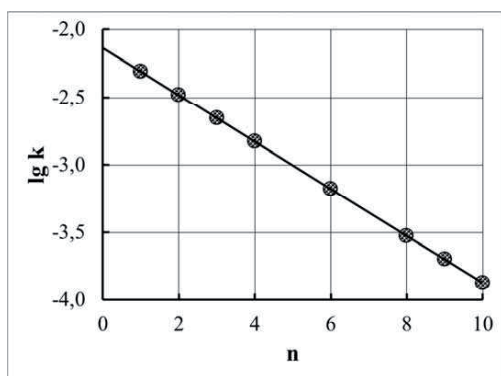


Рисунок 8.15. Проверка применимости уравнение Тафта для стерического влияния заместителей. Логарифм константы скорости гидролиза алкоксидов алюминия, в зависимости от длины цепи  $n$ , его алифатического спиртового остатка.

Влияние pH среды на природу и строение геля отмечается только в длинноволновой области для ксерогелей. Для гелей, полученных из растворов с низким значением pH, интенсивность полос поглощения ниже, что, вероятно, связано со степенью аморфизации частиц. Влияние мольного соотношения  $M_{H_2O}/M_{Al(OR)_3}$  проявляется только в коротковолновой области  $4000 \div 2500 \text{ см}^{-1}$ , т.е. там, где существует поглощение воды и высших спиртов.

Таким образом, гели оксида алюминия, образованные золями, полученными в результате гидролиза алкоксидов алюминия, состоят в основном из частиц безводного бемита, в то время как гели, образованные золями, полученными из неорганических солей алюминия, содержат, преимущественно, кристаллогидратные формы гидратированного оксида алюминия.

## 8.6. Взаимодействие кремне- и алюмозолей

Проблема совместной коагуляции в дисперсиях, состоящих из двух различных коллоидов, вызывает большой интерес у ряда исследователей [85,86].

В настоящей работе рассмотрено влияние свойств индивидуальных золей на скорость и характер взаимодействия кремне- и алюмозолей.

Кремнезоль получали ионообменным способом, пропуская раствор жидкого стекла через катионит в  $H^+$ -форме [87]. Концентрация  $SiO_2$  в нем составила 3 масс. %,  $pH = 2,6$ , а средний размер частиц, определенный методом ультрацентрифугирования, составлял 2 нм.

Алюмозоль получали путем пептизации азотной кислотой бемита  $AlO(OH)$  при соотношении  $Al:NO_3^- = 5:1$ . Бемит в свою очередь готовили осаждением растворами  $NH_4OH$  из растворов  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  с последующей отмывкой и сушкой [73]. Концентрация  $Al_2O_3$  в нем была 3 масс. %,  $pH = 3,6$ , размер частиц 5÷7 нм.

Как известно, устойчивость коллоидов (золей) зависит от природы дисперсной фазы, заряда и размера коллоидных частиц,  $pH$  и ионной силы раствора, температуры и других факторов [89]. Кроме того, при взаимодействии двух различных золей большое значение имеют соотношение размеров частиц и соответственно их соотношение по массе [85].

Один из важных параметров, определяющих стабильность золей, — заряд коллоидных частиц. Для кремне- и алюмозолей, как и для всех остальных золей оксидов и оксигидратов, определяющими потенциал ионами являются ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$ . Известно, что кремнезоль при  $pH = 8,0$  имеет  $\zeta$ -потенциал, равный 25 мВ,  $pH = 2,2$  соответствует точке нулевого заряда, при  $pH = 1,0$  частицы приобретают небольшой положительный заряд. Алюмозоль при  $pH = 3,6$  имеет  $\zeta = +60$  мВ. Экспериментально, методом электрофореза, установлены  $\zeta$ -потенциалы кремне- и алюмозолей, которые хорошо согласуются с литературными данными [88]. Поскольку алюмозоль очень чувствителен к изменению  $pH$  при данных концентрации и размере частиц, а кремнезоль довольно устойчив в широком диапазоне  $pH$ , было удобнее проследить влияние заряда частиц кремнезоля (то есть его  $pH$ ) на стабильность смешанной системы, параметры алюмозоля оставляли постоянными.

Зависимость времени жизни (гелирования) смешанного алюмо-кремнезоля от заряда (рН) кремнезоля и соотношения этих золей представлена на рисунке 8.16.

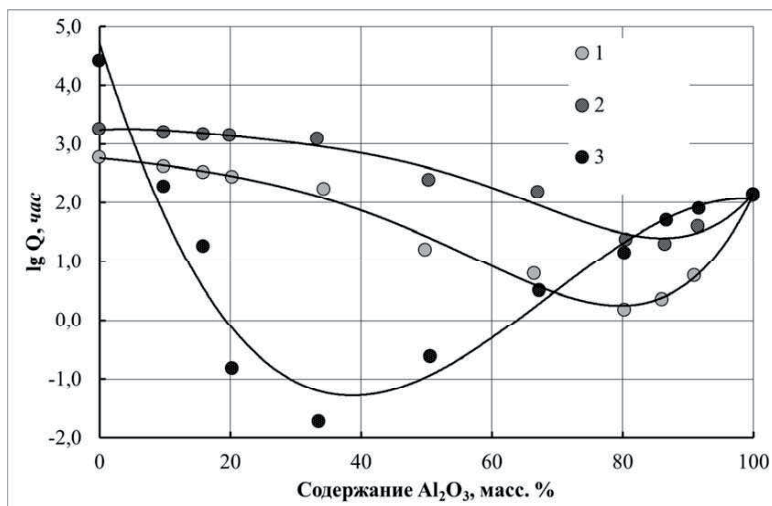


Рисунок 8.16. Зависимость времени гелеобразования ( $Q$ , ч) алюмо-кремнезолей от соотношения компонентов и исходного рН кремнезоля

Данные получены при следующих значениях рН:

1 — рН 2,8; 2 — рН 1,0; 3 — рН 8,0

Очевидно, что максимальная разница в зарядах вызывает быструю коагуляцию в большом диапазоне соотношений (кривая 3). Стабильность смешанного золя повышается с уменьшением рН кремнезоля (кривые 1 и 2), что, по-видимому, объясняется уменьшением разницы в зарядах в кремне- и алюмозоле. Интересно, что минимум устойчивости в этих двух случаях приходится на состав, соответствующий муллитному  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (~72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Однако в широком диапазоне рН положение точки минимума на графиках времени гелеобразования алюмо-кремнезолей от соотношения компонентов меняется довольно значительно (Рисунок 8.17). Особенно сильное смещение минимума в область с малым содержанием алюминия в золе наблюдалась в щелочной области. Во всех случаях стабильность индивидуальных золей выше, чем смешанных.

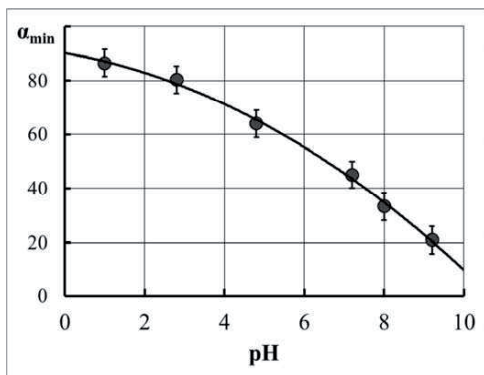


Рисунок. 8.17. Положение точки минимума на графиках времени гелеобразования алюмо-кремнезоль в зависимости от pH исходного кремнезоль.

$\alpha_{\min}$  – содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмо-кремнезоль в точке минимума.

Взаимодействие разноименно заряженных золь существенно отличалось по скорости от других случаев (*кривая 3*), оно напоминало коагуляцию алюмозоля под действием щелочного агента. Поэтому возникал вопрос о характере коагуляции в этом случае: происходит ли гомотокоагуляция индивидуального золя под действием дополнительного электролита, вводимого в систему со вторым золь, или гетеротокоагуляция, т.е. непосредственное взаимодействие частиц золь, различающихся по составу.

Для решения этого вопроса был проведен следующий эксперимент. Смешивали кремнезоль с pH = 8,0 (3 %  $\text{SiO}_2$ ) и алюмозоль с pH = 3,6 (3 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в соотношении 1:1. Для сравнения были созданы две системы, моделирующие процесс гомотокоагуляции под воздействием электролитного фона:

- 1) кремнезоль (pH = 8,0; 6 масс.%  $\text{SiO}_2$ ) разбавляли водой с pH = 3,6 в соотношении 1:1;
- 2) алюмозоль (pH = 3,6; 6 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) разбавляли водой с pH = 8,0 в соотношении 1:1.

Во всех случаях концентрация дисперсной фазы составляла 3 %. Время жизни смешанного алюмо-кремнезоля равнялось 10÷20 мин, устойчивость модельных систем была значительно выше, что, по-видимому, свидетельствует о преимущественном гетеротокоагуляционном характере протекания процесса.

Этот ответ вызвал некоторые сомнения в случае значительного преобладания в системе  $\text{SiO}_2$  (pH = 8,0). В первый момент при смешении золь в соотношениях  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  от 1:6 до 1:14 происходит местное гелирование, а через некоторый промежуток времени смешанный золь гелирует во всем объеме. Смешанный алюмо-



кремнезоль с соотношением 1:13 был изучен более детально. Выпавший осадок отделяли на центрифуге в течение 30 мин ( $W = 10000$  об/мин). Центрифугат анализировали на предмет содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид кремния определяли гравиметрическим методом (осаждали  $\text{HCl}$ ), оксид алюминия — титриметрическим методом. Относительное уменьшение содержания оксидов алюминия и кремния составило соответственно 43 и 22 %. Следовательно, и в этом случае во взаимодействии участвуют оба золя, т.е. процесс имеет гетерокоагуляционный характер.

Не имея возможности изменять pH исходного алюмозоля, т.е. заряд его частиц, можно влиять на его устойчивость, варьируя соотношение  $\text{Al}:\text{NO}_3$  при его синтезе. Зависимость времени жизни смешанных алюмо-кремнезоль от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при различном соотношения  $\text{Al}:\text{NO}_3$ , в смешанном золе, представлена на рисунке 8.18.

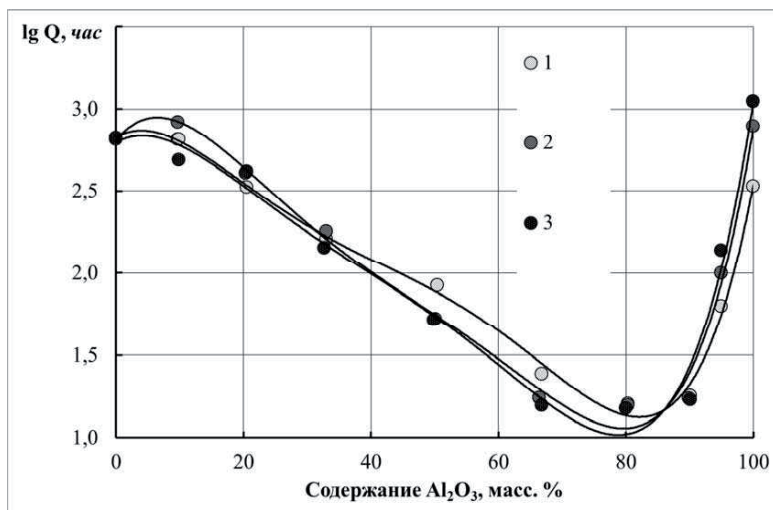


Рисунок 8.18. Зависимость времени гелеобразования алюмо-кремнезоль от содержания компонентов и отношения  $\text{Al}:\text{NO}_3$  в алюмозоле:

1 — 3:1; 2 — 7:1; 3 — 10:1

Исходный кремнезоль имеет pH 2,8.

Видно, что устойчивость исходных алюмозоль в значительной мере зависит от мольного соотношения  $\text{Al}:\text{NO}_3$ . Малые количества  $\text{NO}_3$ , вводимые в раствор при получении алюмозоля, т.е. большие соотношения  $\text{Al}:\text{NO}_3$ , способствуют увеличению продолжительности

жизни, и наоборот. Это объясняется, вероятно, тем, что избыточное содержание нитрат — иона вызывает сжатие двойного электрического слоя и ускоряет слипание частиц. Эксперимент показал, что соотношение  $\text{Al}:\text{NO}_3$ , влияя на устойчивость алюмозоля, не является определяющим для стабильности смешанных золей.

Таким образом, исследование влияния перечисленных факторов на свойства сложного золя дает возможность управлять его устойчивостью и однородностью, обеспечивать протекание процесса по гетерокоагуляционному пути.

### **8.7. Гомогенное осаждение гидратированного оксида алюминия**

Развитие методов получения большого класса композиционных материалов опирается, в первую очередь, на применение новых неорганических связующих. К связующим системам относят составы, обладающие смачиваемостью наполнителей, адгезией к наполнителям, способные к самопроизвольной конденсации, отверждению, при этом самопроизвольно или под действием внешних условий: нагревания, изменения pH, взаимодействия с отвердителем и т.д. Склеивая одинаковые или монолитизируя в материале порошкообразные, кусковые или волокнистые вещества, материалу в процессе изготовления можно придать форму готового изделия, применяя методы литья, прессования, пластического формования.

Известно большое количество разнообразных неорганических связующих. Большинство из них занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами, в большей степени приближаясь к коллоидным растворам. Наиболее известным является кремнезоль. Однако он обладает целым рядом недостатков. Кроме того, весьма сложно получить кремнезоль, в котором бы отсутствовали примеси щелочных металлов. В этом плане большие возможности открываются при использовании алюмозоля.

Существуют различные способы получения гидроксида алюминия, интерес представляют способы, базирующиеся на осаждении, так как при осаждении получают гидроксид алюминия, обладающий наибольшей, поверхностной активностью.

Осаждение можно производить: из гомогенной среды; при переменном и постоянном значении рН, в периодическом и непрерывном режимах [90].

Гомогенные методы химического осаждения используются для получения высокодисперсных соединений. В основе метода лежит реакция гидролиза основного и вспомогательного вещества. Для данных методов характерно следующее - при смешивании раствора, в котором содержится осаждаемое вещество, и реагента, который используется в качестве основания, осаждение не происходит, система остается гомогенной. Осаждение и образование осадка возможно тогда, когда под воздействием какого-либо фактора реагент-основание начинает изменять свой химический состав, вследствие чего начинается осаждение.

Выделяют следующие варианты гомогенного осаждения [91]:

- 1) глубокий гидролиз основного компонента, в результате чего образуются продукты гидролиза.
- 2) гидролиз вспомогательного компонента, который является щелочным агентом.

1. Получение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  методом выкрутки.

Суть способа: разбавленный раствор соли алюминия длительное время перемешивают, при этом происходит гидролиз и формирование продуктов гидролиза. Конечным продуктом гидролиза является  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Чаще всего применяется алюминат натрия (раствор щелочной, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  достаточно высокая). Из внутренней координационной сферы происходит вытеснение молекул воды за счет гидролиза ионов алюминия и формируется ряд комплексов, с образованием твердой фазы.



2. Используются вспомогательные вещества: исходные вещества - соли алюминия.

Если систему  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  нагревать, то карбамид разлагается на  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (гидролиз карбамида протекает медленно даже при нагревании 90-95 °С). В системе образуется основание и, следовательно, растет концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в системе, в результате чего начинается гидролиз соли  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Чем

больше концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , тем больше скорость и, следовательно, степень гидролиза.

В результате гидролиза происходит вытеснение лигандов из внутренней координационной сферы и образование гидроксильной группы. В основе лежит образование мономерных комплексных соединений. Мономеры объединяются в димеры, далее в тримеры и т.д. Образуется твердая фаза.

Данный способ получения называют золь-гель метод. Он лежит в основе получения наноматериалов, т.е. полученные соединения имеют наноразмер. Метод гомогенного осаждения применяется для удаления примесей в растворах. Вводят реагенты, в присутствии которых протекает каталитическая полимеризация металлов или ионов металлов, которые являются примесью.

Для данного метода характерны преимущества:

- 1) В системе отсутствуют локальные пересыщения. Это связано с тем, что образующийся щелочной реагент равномерно распределяется во всем объеме и, поэтому, во всем объеме одновременно происходит образование новой твердой фазы. Следовательно, если нет локальных пересыщений, и во всем объеме образуется твердая фаза, то она имеет одинаковый химический состав в каждой точке реакционного пространства и одинаковый фазовый состав.
- 2) При таком осаждении не достигается значительного пересыщения в системе и, следовательно, имеет место формирование глобул примерно одинакового размера, т.е. управляя процессом золя-геля образованием можно достичь образования осадка с приблизительно одинаковым размером частиц (монодисперсных частиц).

Недостатки:

- 1) может быть реализован только периодический способ и, следовательно, малопроизводительным (применяется только для малотоннажных производств).
- 2) образующаяся твердая фаза имеет низкую скорость фильтрации и отмывки.

Метод осаждения из гомогенной среды базируется на постепенном выделении осадителя при разложении какого-либо вещества непосредственно в объеме раствора, содержащего осаждаемый реагент.

Широкое распространение получили методы синтеза осадков при взаимодействии исходных веществ с аммиаком, выделяющимся в гомогенной среде при разложении мочевины. При комнатной температуре мочевины не гидролизуются, поэтому гидроксид алюминия не образуется и среда остается гомогенной. При нагревании до температуры выше 70 °C и постепенном увеличении pH происходит гидролиз мочевины, в результате которого в растворе появляются молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , и ионы  $\text{OH}^-$ , и становится возможным образование осадка. Вследствие того, что выделения аммиака  $\text{NH}_3$  и ионов  $\text{OH}^-$  происходит равномерно во всем объеме раствора и скорость его регулируется, появляется возможность избежать местных пересыщений и, следовательно, неоднородности осадка.

Преимущества использования мочевины как осадителя – получение плотного, хорошо фильтрующегося и легко промываемого осадка. При осаждении из гомогенного раствора сорбция меньше посторонних ионов, чем при осаждении аммиаком. Недостаток метода - большая продолжительность осаждения (1,5 - 2 ч). Осаждение лучше вести из растворов сульфатов или в присутствии солей органических кислот. Осаждение из растворов нитратов или хлоридов дает менее удовлетворительные результаты [92].

При гомогенном осаждении, кроме осаждения в объеме раствора, образующиеся гидроксиды и оксигидраты металлов, которые способны осаждаться на поверхности различных подложек, создавая тонкий слой геля соответствующего гидроксида. Метод осаждения гидроксидов металлов на подложках нашел применение для получения тонкослойных неорганических сорбентов и некоторых композиционных материалов [93,94].

Нами проводились исследования процесса гидролитического осаждения гидроксида алюминия. Это сложный процесс нуклеофильного замещения, который может протекать по двум механизмам: ассоциативному ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) и диссоциативному ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ).

Для  $\text{S}_{\text{N}}2$  ступенью, определяющей скорость, является бимолекулярная реакция, в которой один нуклеофильный реагент замещается другим. Для  $\text{S}_{\text{N}}1$  характерен двухступенчатый механизм, в котором первой ступенью является медленная мономолекулярная гидролитическая диссоциация, а за ней следует быстрая реакция координации со вторым реагентом.

Процесс гидролитического осаждения протекает по  $\text{S}_{\text{N}}1$ . Поэтому наиболее удобным является pH-метрическое исследование процесса

гидролиза, которое проводилось в термостатируемой ячейке при различных температурах с использованием иономера ЭВ-74.

Результаты исследований по совместному гидролизу хлорида алюминия и мочевины представлены на рисунке 8.19. Наиболее важным фактором, определяющим скорость гидролиза, является температура. Кроме того, этот процесс носит довольно сложный многоступенчатый характер.

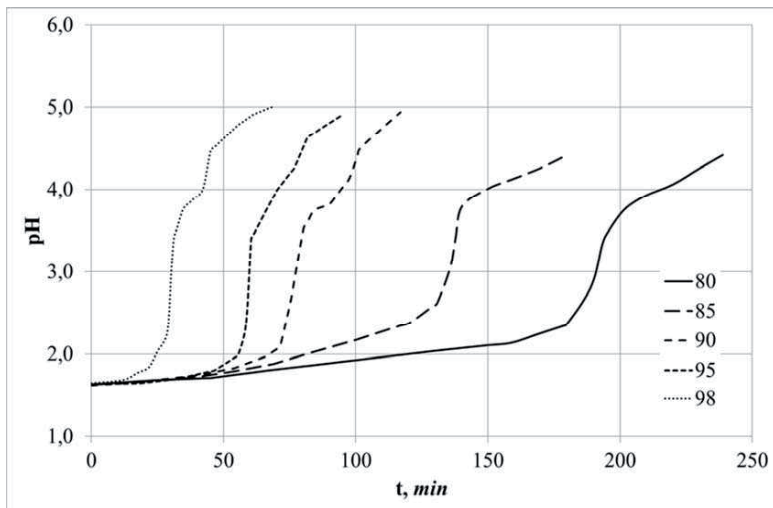


Рисунок 8.19. Кинетические кривые совместного гидролиза 1 M CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и 0,1 M AlCl<sub>3</sub>.

На первой стадии идет образование золя основных солей алюминия. На второй стадии наблюдается дальнейший гидролиз основных солей алюминия с образованием целевого продукта - геля гидратированного оксида алюминия. Регулируя температуру, концентрацию реагентов, можно влиять на скорости образования золя гидроксида алюминия, используемого в качестве связующего.

Метод центрифугирования с использованием аналитической центрифуги ТН-21 заключался в следующем. Смешанные растворы соли алюминия и мочевины термостатировались в круглодонных колбах с обратным холодильником. Через определенные промежутки времени отбирались пробы раствора, которыми заполняли капилляры диаметром 1 мм. Капилляры с одной стороны изолировались мастикой и центрифугировались со скоростью 12000 об/мин в течение

7,5 мин. С помощью специальной измерительной линейки определялась относительная высота столба осадка, по которой устанавливался объем выделившейся твердой фазы.

На рисунке 8.20 представлена зависимость относительного количества геля, образующегося при совместном гидролизе соли алюминия и мочевины, от времени. Образование геля зависит от концентрации реагентов, оно происходит спонтанно за очень короткий промежуток времени во всем объеме раствора, причем количество его при дальнейшем нагревании не меняется.

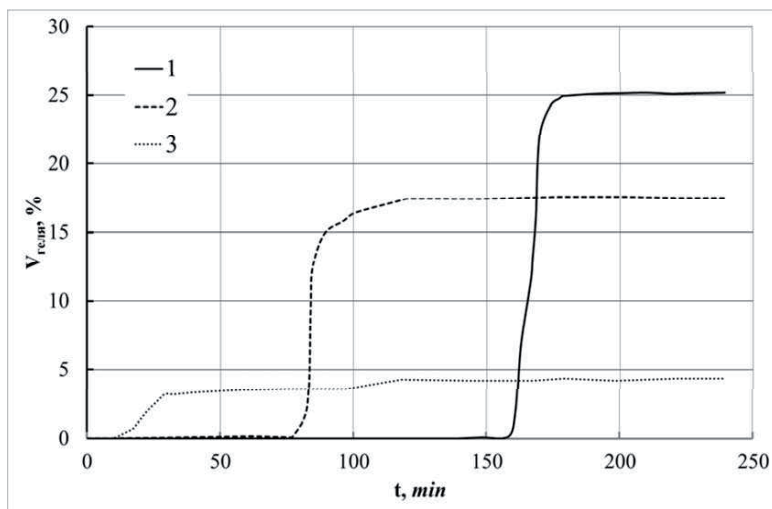


Рисунок 8.20. Кривые осаждения твердой фазы геля  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $\text{C}_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 1 \text{ M}$ , концентрация хлорида алюминия, кривые: 1 - 0,1 M; 2 - 0,05 M; 3 - 0,01 M

Для определения характера взаимодействия соли алюминия со щелочными агентами были проведены эксперименты по потенциометрическому титрованию соли алюминия растворами аммиака и едкого натра в присутствии различного количества хлорида аммония и мочевины. Кривые титрования приведены на рисунок 8.21. Наличие солей аммония в растворе обуславливает возникновение значительной буферности системы, уменьшение конечного значения pH раствора.

При титровании раствором едкого натра процесс идет до образования алюмината натрия, при титровании раствором аммиака образуется осадок гидратированного оксида алюминия. Добавление

солей аммония смещает равновесие реакции гидролиза в сторону образования гидроксида алюминия. Наличие мочевины практически не влияет на протекание процесса осаждения.

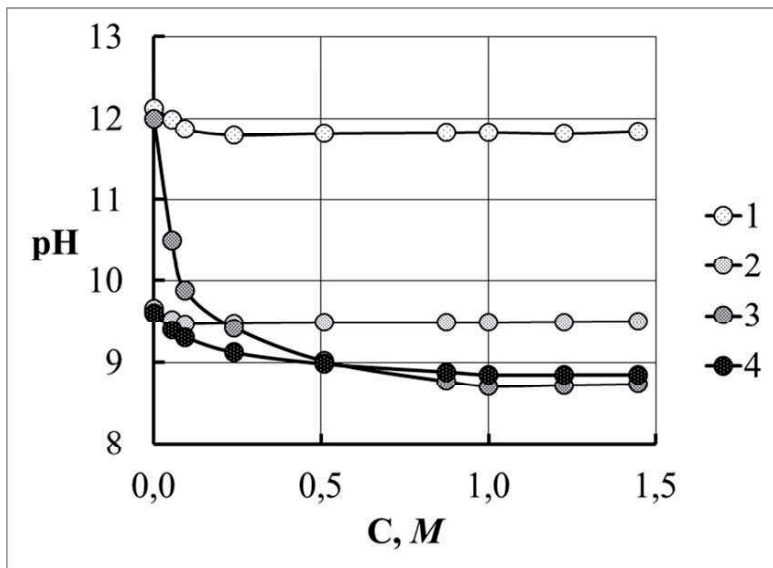


Рисунок 8.21. Предельные значения pH при потенциометрическом титровании 0,1  $N$  раствора хлорида алюминия 0,1  $M$  растворами NaOH (кривые 1, 3) и  $NH_4OH$  (кривые 2, 4) в зависимости от концентрации мочевины (кривые 1, 2) и хлорида аммония (кривые 3, 4)

Для определения однородности сформировавшегося осадка применяли метод рассеяния лазерного излучения. Для этих целей была создана специальная установка, позволяющая просканировать капилляр через сфокусированный луч [95]. Схема установки представлена на рисунке 8.22.

Для сканирования строго по оси капилляра разработана приставка, позволяющая перемещать капилляр по оси, перпендикулярной падающему лучу. Поступательное движение капилляра осуществляется с помощью синхронного электродвигателя с шестеренчатой передачей. Установка для измерения лазерного рассеяния смонтирована на базе фотополяриметра КФК-2. Интенсивность рассеяния определялась с помощью фотоэлемента, расположенного под углом  $45^\circ$  к лучу. Капилляр сканировался с



постоянной скоростью, а интенсивность рассеяния записывалась на самописце Н-301.

Достоверность результатов измерения лазерного рассеяния обеспечивается при однородности аппаратурной системы:

$$d_{\text{л}} \ll d_{\text{к}}$$

где  $d_{\text{л}}$  - диаметр лазерного луча;  $d_{\text{к}}$  - диаметр капилляра.

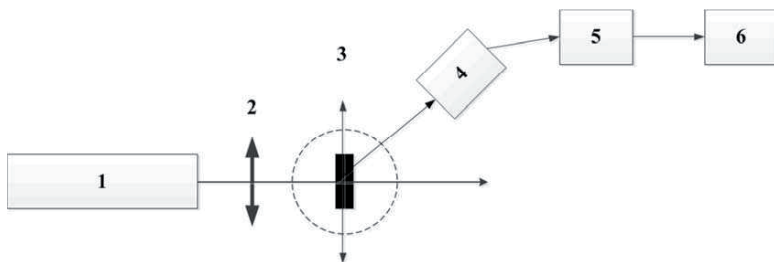


Рисунок 8.22. Установка для изучения рассеяния лазерного излучения на капиллярах с осадком:

**1 - He-Ne** лазер с длиной волны  $\lambda = 600 \text{ нм}$ ;

2 - фокусирующая линза;

3 - исследуемый образец с устройством для перемещения вдоль оси;

4 - фотодатчик;

5 - усилитель;

6 – регистрирующий блок

Для определения однородности структуры гидроксида алюминия, сформированного при гомогенном осаждении, пробы растворов после термической обработки центрифугировали при скорости  $12000 \text{ об/мин}$  в течение  $7,5 \text{ мин}$ . В капиллярах после центрифугирования изучалось рассеяние лазерного излучения при сканировании вдоль оси капилляра. Типичная кривая рассеяния представлена на рисунке 8.23.

Сформированная твердая фаза однородна по структуре, она имеет очень резкую границу раздела с жидкой фазой. При неоднородности осадков в объеме твердой фазы должны возникать градиенты плотности и получаемые сканограммы имели бы пологий характер скачка плотности. Кроме того, распределение интенсивности рассеяния вдоль участка твердой фазы также указывает на его однородность, так как на сканограмме отсутствуют значительные отклонения от средней плотности.

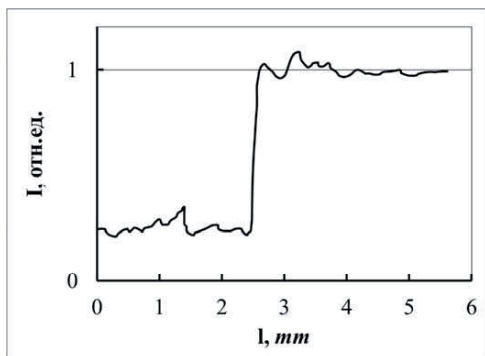


Рисунок 8.23. Интенсивности рассеяния лазерного излучения при сканировании вдоль оси капилляра

Таким образом, при изучении процесса гомогенного осаждения оксигидрата алюминия определены факторы, влияющие на процесс (температура, концентрация реагенты, pH среды и т.д.), установлена однородность формируемого осадка.

## Литература

1. Benn, R., Ruffin, A. (1986), Hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen. *Angew. Chem.*, 98: 851–871. doi: 10.1002/ange.19860981003
2. Эльшенбройх К. Металлорганическая химия, Бином, М., 2001, 746 с.
3. Пенкось Р., Алкоголяты алюминия, *Успехи химии*, 1968, т. 37, №4, с. 647-676.
4. Bradley D.C. Metal Alkoxides and Dialkylamides, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 15, (1972), 259.
5. Брэдли Д., Алкоголяты металлов, *Успехи химии*, 1978, т. 47, № 4, с. 638-678
6. Bradley D.C., A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers, *Nature* 182, 1211 - 1214 (01 November 1958); doi:10.1038/1821211b0
7. Bains M.S. Preparation of Aluminum *tert*-Alkoxides, *Can. J. Chem.*, 1962, vol. 40, № 2, 381-383, DOI: 10.1139/v62-058
8. Shiner V.J., Whillaker D., Fernandez V.P., The Structures of Some Aluminum Alkoxides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85 (15), pp 2318–2322, DOI: 10.1021/ja00898a028

9. Reilly D.E. NMR Chemical Shifts of Aluminum: Experimental Data and Variational Calculation, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, pp. 1007-1012 (1960), DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1730842>
10. Wade K. and Banister A.J., in 'Comprehensive Inorganic Chemistry', ed. J.C. Bailar, Jr., H.J. Emelcus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon, Oxford, 1972, vol. 1, p. 993.
11. Sato, T. (1972), The thermal transformation of Gelatinous Aluminium Hydroxide. *Z. anorg. allg. Chem.*, 391: 167–173. doi: 10.1002/zaac.19723910210
12. Petz J.I. Structure of Aluminum Hydroxide Gel, *The Journal of Chemical Physics*, 48, 909-911 (1968), DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1668734>.
13. Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S., A structural investigation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2170 K, *Acta Cryst.* (1980). Vol. B36, pp. 228-230, doi:10.1107/S0567740880002981
14. Saalfeld H.L., Wedde M., Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)<sub>3</sub>, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. Volume 139, Issue 1-6, Pages 129–135, ISSN (Online) 2196-7105, ISSN (Print) 2194-4946, DOI: 10.1524/zkri.1974.139.16.129,.
15. Haycock D.E., Nicholls C.J., Urch D.S, Webber M.J., Wiech G. The electronic structure of magnesium dialuminium tetraoxide (spinel) using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1785-1790, DOI: 10.1039/DT9780001785
16. Fraas, L.M., Moore, J.E., Salzberg, J.B. Raman characterization studies of synthetic and natural MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 58, 3585-3592 (1973), DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1679704>
17. Saine M.C., Husson E., Brusset H., Cerez de A. Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares—III. Aluminates et gallates de structure grenat, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, Vol. 38, № 1, 1982, pp. 25–29.
18. Alemany L.B., Kirker G.W. 1. First observation of 5-coordinate aluminum by MAS aluminum-27 NMR in well-characterized solids, *Journal of the American Chemical Society* 1986 108 (20), 6158-6162, DOI: 10.1021/ja00280a008
19. Barker M.G., Gadd P.G., Begley M.J. Identification and characterization of three novel compounds in the sodium–aluminium–oxygen system, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1139-1146, DOI: 10.1039/DT9840001139
20. Muller D., D. Hoebbel D., Gessner W. <sup>27</sup>Al NMR studies of aluminosilicate solutions. Influences of the second coordination sphere on the shielding of aluminium *Chemical Physics Letters*, Volume 84, Issue 1, 15 November 1981, Pages 25–29, doi:10.1016/0009-

2614(81)85362-6

21. Ivanov-Emin B.N., Kazier G.Z., Ivleva V.I., Akse nova T.B. Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 1981, 26, 295.
22. Glasser L.S.D., Giovanoli R. Barium aluminate hydrates. IV. The crystal structure of  $\alpha$ -Ba<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>(OH)<sub>16</sub>], Acta Cryst. (1972). B28, 519-524, [doi:10.1107/S0567740872002675]
23. Glasser L.S.D., Giovanoli R. Barium aluminate hydrates. V. The crystal structure of  $\gamma$ -Ba[AlO(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Acta Cryst. (1972). B28, 760-763. doi:10.1107/S0567740872003152
24. Sabelli C., Ferroni R.T. The crystal structure of aluminite, Acta Cryst. (1978). B34, 2407-2412, [doi:10.1107/S0567740878008341].
25. Vincent M.G., Jeffrey J.W. The crystal structure of pentacalcium trialuminate, 5CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Acta Cryst. (1978). B34, 1422-1428 [doi:10.1107/S0567740878005828]
26. Kentgens A.P.M., Scholle K.F.M.G.J., Veeman W.S.. Effect of hydration on the local symmetry around aluminum in ZSM-5 zeolites studied by aluminum-27 nuclear magnetic resonance, J. Phys. Chem., 1983, 87 (22), pp 4357–4360, DOI: 10.1021/j100245a008
27. Ginderow, D. and Cesbron, F. (1979), Structure cristalline de l'aubertite, AlCuCl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O. Acta Cryst. B, Vol. 35, pp. 2499–2502. doi: 10.1107/S0567740879009766
28. Hermansson, K. (1983), A neutron diffraction determination of the structure of deuterated aluminium nitrate nonahydrate, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9D<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica C, Vol 39, pp. 925–930. doi: 10.1107/S0108270183006897
29. Best S.P., Armstrong R.S., Beattie J.K. Vibrational spectroscopic studies of trivalent hexa-aqua-cations: single-crystal Raman spectra of cesium aluminium alums between 300 and 1 200 cm<sup>-1</sup>, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 1655-1664, DOI: 10.1039/DT9820001655
30. Adams D.M., Hills D.J. Single-crystal Raman and infrared study of aluminium trichloride hexa-hydrate, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 782-788, DOI: 10.1039/DT9780000782
31. Pankratov A.V., Skachkov A.N., Shalae va O.N., Kurbatov G.M. Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 1972, 17, 47.
32. Kriutsov N.V., Shirokova G.N., Rosolovskii V.Ya. Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 1973, 18, 503.
33. Akitt J.W. Proton chemical shifts of aqueous aluminium salt solutions, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1177-1181, DOI: 10.1039/DT9730001177
34. Turner R.C. Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminum cations, Canadian Journal of Chemistry, 1976, 54:1528-1534, 10.1139/v76-220
35. Turner R.C. A second species of polynuclear hydroxyaluminum cation, its formation and some of its properties, Canadian Journal of

- Chemistry, 1976, 54(12): 1910-1915, 10.1139/v76-273.
36. Ohman L.-O., Forsling W., Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solution. 3. Potentiometric Study of Aluminium(III) Hydrolysis and Aluminium(III) Hydroxo Carbonates in 0.6 M Na(Cl). *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 1981, Vol. 35, pp. 795-802.
  37. Eremin N.I., Volkhov Yu. A., Mironov V.E. *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 1974, 43, 92.
  38. Akitt J.W., Farthing A. Notes. Hydrolysis of hexa-aqua-aluminium(III) in organic media, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1233-1234, DOI: 10.1039/DT9810001233
  39. Akitt J.W., Farthing A. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 2. Gel-permeation chromatography, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1606-1608, DOI: 10.1039/DT9810001606
  40. Akitt J.W., Farthing A. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 3. Stopped-flow kinetic studies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1609-1614, DOI: 10.1039/DT9810001609
  41. Akitt J.W., Farthing A. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1617-1623, DOI: 10.1039/DT9810001617
  42. Akitt J.W., Farthing A. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1624-1628, DOI: 10.1039/DT9810001624
  43. Akitt J.W., Milić N.B. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 6. Hydrolysis with sodium acetate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 981-984, DOI: 10.1039/DT9840000981
  44. Teagarden, D. L., Kozlowski, J. F., White, J. L. and Hem, S. L. (1981), Aluminum chlorohydrate I: Structure studies. *J. Pharm. Sci.*, 70: 758–761. doi: 10.1002/jps.2600700711
  45. Teagarden, D.L., Radavich, J.F., White, J.L., Hem, S.L. Aluminum chlorohydrate II: Physicochemical properties, *J. Pharm. Sci.*, 1981, Vol. 70, 7, 762-764, DOI: 10.1002/jps.2600700712
  46. Waters D.N., Henty M.S. Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium(III) salts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 243-245, DOI: 10.1039/DT9770000243
  47. Müller D., Gessner W., Schönherr S., Görz H., Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. X. NMR-Untersuchungen am tridekameran Al-oxo-hydroxo-Kation, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1981, Vol. 483, 12, pp. 153-160, DOI: 10.1002/zaac.19814831219

48. Schönherr, S., Görz, H., Müller, D., Gessner, W. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. VI. Darstellung und Charakterisierung eines wasserlöslichen  $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ -Chlorides, Z. anorg. allg. Chem., 1981, Vol. 476, 5, pp. 188-194, DOI: 10.1002/zaac.19814760522
49. Schönherr, S., Görz, H., Gessner, W., Winzer, M., Müller, D. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. VII. Zum Einfluß der Herstellungsbedingungen, der Konzentration und der Alterungszeit auf die Zusammensetzung von Lösungen basischer Aluminiumsalze, Z. anorg. allg. Chem. 1981, Vol. 476, 5, 195-200, DOI, 10.1002/zaac.19814760523
50. Schönherr, S., Görz, H. Darstellung und Eigenschaften von Heteropolykationenverbindungen. I. Über das Dodekaaluminogermaniumsulfat  $[\text{GeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Z. anorg. allg. Chem., 1983, Vol. 503, 8, pp. 37-42, DOI: 10.1002/zaac.19835030805
51. Lampe, F., Müller, D., Gessner, W., Grimmer, A.-R., Scheler, G. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XI. Vergleichende  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen am Mineral Zünysit und basischen Aluminium-Salzen mit tridekameren Al-oxo-hydroxo-aquo-Kationen, Z. anorg. allg. Chem., 1982, Vol. 489, 1, pp. 16-22, DOI: 10.1002/zaac.19824890104
52. Schönherr, S., Görz, H., Bertram, R., Müller, D., Gessner, W. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. (XII). Vergleichende Untersuchungen an unterschiedlich dargestellten Basischen Aluminiumchloridlösungen, Z. anorg. allg. Chem., 1983, Vol. 502, 7, pp. 113-122, DOI: 10.1002/zaac.19835020715
53. Brand, P., Seltmann, U. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. (XIII). Kristalline basische Aluminiumchloride als Produkte der Rehydratisierung und Hydrochlorierung von Übergangstonerden, Z. anorg. allg. Chem., 1983, Vol. 502, 7, pp. 123-131, DOI: 10.1002/zaac.19835020716
54. Brand, P., Seltmann, U., Müller, D., Büchner, U. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XIV. Zur Strukturellen Funktion des Wassers in basischen Aluminiumchloriden, Z. anorg. allg. Chem., 1983, Vol. 502, 7, 132-140, DOI: 10.1002/zaac.19835020717
55. Schönherr, S., Bertram, R., Görz, H. Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XVI. Kinetische Untersuchungen an niederbasischen Aluminiumchloridlösungen, Z. anorg. allg. Chem., 1983, Vol. 503, 8, pp. 193-200, DOI: 10.1002/zaac.19835030820
56. Kühling, M., Röbisch, G., Kinetische Untersuchungen zum Abbau von  $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ -Kationen durch Salzsäure, Z. anorg. allg. Chem., 1991, Vol. 603, 1, pp. 137-143, DOI: 10.1002/zaac.19916030118
57. Mesmer R.E., Baes C.F., Jr. Acidity measurements at elevated

- temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis, *Inorg. Chem.*, 1971, 10 (10), pp 2290–2296, DOI: 10.1021/ic50104a040
58. Moolenaar R.J., Evans J.C., McKeever L.D. J. Phys. Chem. 1. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH, *The Journal of Physical Chemistry* 1970 74 (20), 3629–3636, DOI: 10.1021/j100714a014
  59. Szabó, Z. G., Wajand, J., Ruff, I. and Burger, K. (1978), Investigation of Aluminate Solutions by water activity measurement. *Z. anorg. allg. Chem.*, 441: 245–251. doi: 10.1002/zaac.19784410128
  60. Akitt J.W., Gessner W. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance investigations of highly alkaline aluminate solutions, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, pp. 147–148, DOI: 10.1039/DT9840000147
  61. McIntyre J.F., Foley R.T., Brown B.F. Ultraviolet spectra of aluminum salt solutions, *Inorg. Chem.*, 1982, 21 (3), pp. 1167–1172, DOI: 10.1021/ic00133a056
  62. Veillard H. Hydration of the cations aluminum(3+) and copper. A theoretical study, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99 (22), pp 7194–7199, DOI: 10.1021/ja00464a016
  63. Hill R.J., Gibbs G.V., Peterson R.C., A Molecular Orbital Study of the Stereochemistry of Pentacoordinated Aluminium, *Aust. J. Chem.* 1979, Vol. 32, pp. 231–241. <http://dx.doi.org/10.1071/CH9790231>
  64. Gropen O., Johansen R., Haaland A., Stokkeland O. Ab initio molecular orbital calculations on  $\text{H}_3\text{AlOH}_2$ ,  $(\text{H}_2\text{AlOH})_2$ , and some related species, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 92, 2, 1975, Pages 147–156, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92083-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92083-7).
  65. Hange R.H., Kaufman J.W., Margrave J.L. Infrared matrix-isolation studies of the interactions and reactions of Group 3A metal atoms with water, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, Vol. 102, 19, 6005–6011.
  66. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика, Том 3, М., Химия, 1965, 1005 стр.
  67. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
  68. Криворучко О.П., Буянов Р.А. Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов // Всесоюз. школа по катализаторам / ИК СО АН. Новосибирск, 1982. С. 122–150.
  69. Власов Е.А., Башмакова О.А., Дерюжкина В.И. Формирование пористой структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из псевдобемитной гидроокиси // Журнал прикладной химии. 1980. Т. 53. № 12. С. 2741–2743.
  70. Власов Е.А., Башмакова О.А., Дерюжкина В.И. [и др.]. Формирование структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из псевдобемита разной

- степени кристалличности // Журнал прикладной химии, 1978. Т. 51. № 3. С. 502-506.
71. Власов Е.А., Александрова Ю.В., Шигорин Д.М. Формирование пористой структуры  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из псевдобемита. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), №12, вып. 38, 2011, с. 13-16.
72. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
73. Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Кудрявцев П.Г., Федосеев М.С. Способ получения гидрозоля гидроксида алюминия, А.С. СССР № 1778069 По заявке № 4869115/02 от 25.09.90, Опубл. БИ № 44, от 30.11.92
74. Басинский А.В. Процессы синтеза золь гидроксидов железа, алюминия, хрома на ионитах. Химический ежегодник, 29, 1966, сс. 656-660.
75. Вулих А.И. Ионнообменный синтез. М., Химия, 1973, 232 с.
76. Chao; Tai-Hsiang. Preparation of alumina hydrosol from aluminum sulfate solution, United States Patent 4,447,351. International Class: B01J 21/04., C01F 7/56, January 12, 1983
77. UOP INC [US], Alumina sols contg. chloride or fluoride - rapidly and controllably prepd. by predigesting alumina to provide part aluminium content, FR2395954 (B1). International Class: C01F7/42, 1979.
78. Конаков Е.В., Аввакумова Т.В., Меркушев О.М., Прокофьев М.Ю., Тюльменкова Е.В. Авторское свидетельство СССР № 1263629. кл. C01F7/02, по заявке №3837639, 04.01.1985.
79. Дудкин В.Н., Канева С.И., Изучение процессов гелеобразования оксидов алюминия и титана с привлечением ИК-спектроскопии, В сб. Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Екатеринбург, 1996, с.6-8
80. Юхневич Г.В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей, Успехи химии, 1963. Т. 32, № 11. С. 1397—1423.
81. Коробова Е.Н. Коллоидный журнал, 1989. Т. 51, № 4. С. 770—773.
82. Усов Л. В., Лазарев В. Б. Журнал Неорганической Химии, 1990, т. 35, № 10. с. 2464—2472.
83. Ермоленко Н.Ф. Регулирование пористой структуры оксидных сорбентов и катализаторов. Минск, 1978.



84. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. — Л.: «Химия», 1991. — 559 с.
85. Harding R. D. Heterocoagulation in mixed dispersion-effect of particle size, size ratio, relative concentration and surface potential of colloidal components // *Colloid and Interface Sci.* 1972. V. 10, N 2, P. 164—173.
86. Kuo J.F., Yen T.F. Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide systems // *Colloid and Interface Sci.* 1988. V. 121, N 1. pp. 220-225.
87. Получение и применение гидрозолей кремнезема / Под ред. Ю.Г. Фролова: Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1978. С. 137.
88. Чупин А.И., Полежаев Ю.М., Микшевич М.В., Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Пермикина Н.М. Авторское свидетельство СССР № 1133232. кл C01F7/34. по заявке № 3566542, 13.12.1983.
89. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсионные системы). М.: Химия, 1982.
90. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск, Наука, 1983, 260 с.
91. Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
92. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. С. 58.
93. Кудрявцев П.Г., Клячкин Ю.С. Модифицирование поверхности материалов за счет осаждения частиц золя //Тез. докл. республиканской научно-технической конференции "Формирование поверхности и межфазные взаимодействия в композитах". Ижевск, 1987. С. 11-13.
94. Кудрявцев П.Г., Клячкин Ю.С. Математическое моделирование процессов модифицирования поверхностей материалов за счет осаждения коллоидных частиц //Тез. докл. областной научно-технической конференции "Математическое моделирование в процессах производства и переработки полимерных материалов". Пермь, 1908. С. 17-18.
95. Кропачева М.В. Изучение процессов гомогенного осаждения оксигидрата алюминия, В сб.: Композиционные материалы на основе дисперсных систем, Екатеринбург, 1994, с. 41-46.
96. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972, 154 с.

97. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Д. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981, – 342 с.
98. Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й. Активная окись алюминия. – В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Н. Линсена. – М.: Мир, 1973, с. 190.
99. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1971, 357 с.
100. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М. Изд. АН СССР, 1947, 237 с.
101. Гунько В.М., Роев Л.М., Чукин Г.Д., Сергиенко С.А. – Журнал структурной химии, 1989, Т. 30, № 2, С. 49
102. Вулих А.И. Ионообменный синтез, М., Химия, 1973, 232 с.
103. Basinski A., Sierocka M., Roczn. Chem. 29, 656 (1955)
104. Higgins I.R., Chem. Eng. Progr., 60, № 11, 60 (1964)
105. Higgins I.R., Chem. Eng. Progr., 53, 365 (1961)
106. Вулих А.И., Жердиенко Л.П., Короткевич Б.И., Казьминская В.А. В сб.: Промышленность химических реактивов, №1(7), М., Изд. ИРЕА, 1965, с.13.
107. Glover E.D. Method of producing hydrous metal oxide sols, Pat. US 3,098,044 (1955)
108. Линдсей Ф., Брейтуэйт Д. Сборник «Ионный обмен» М., Издательство, 1951, с. 370.
109. Кузнецов С.И., Серебренникова О.В, Кожевников Г.Н., Журнал прикладной химии, 34, 2342 (1961).
110. Евтеева О.Г., Коцупало Н.П. Сборник «Редкие щелочные элементы». Пермь, 1969. с. 50.
111. Gustavson K.H., J. Soc. Leather Trades Chemists. 45, 9 (1961)
112. Ryznar J.W. Preparation and Purification of Hydrous Oxide Sols by Ion Exchangers, Ind. Eng. Chem., 1944, 36 (9), pp 821–823, DOI: 10.1021/ie50417a013

## **9. ОТВЕРЖДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ**

Процессы, которые происходят при отверждении, достаточно сложны и многообразны. Современный взгляд на общее представление об отверждении жидкого стекла как такового и в составе различных гомогенных и гетерогенных систем, наиболее широко встречающихся в практике, представлен в ряде обзоров [1-3]. Являясь склеивающим или связующим материалом, жидко стекольная система может переходить из жидкого состояния в твердое состояние различными способами. Их можно разделить на три типа:

- 1) потеря влаги испарением при обычных температурах;
- 2) потеря влаги системой при нагревании выше 100 °С;
- 3) переход в твердое состояние путем введения специальных реагентов, которые называют отвердителями. Естественно, что эти три типа могут использоваться в сочетании.

В растворах силикатов степень полимеризации анионов, как известно, зависит от двух факторов — силикатного модуля и концентрации раствора. Каждый раствор имеет некоторое распределение анионов по степени полимеризации. На полимерное распределение накладывается распределение анионов по зарядам, которое также определяется этими двумя факторами.

### **9.1. Отверждение при обычных температурах за счет удаления влаги**

Процессы, происходящие в силикатном растворе, регулируются двумя обратимыми реакциями, представленными на рисунке 9.1:

Полимеры, образующиеся по второй реакции, имеют преимущественно сферическое строение, и в ходе полимеризации формируются как коллоидные частицы, заряженные отрицательно [2].

Поэтому они не вступают между собой во взаимодействие, если не созданы условия для коагуляции.

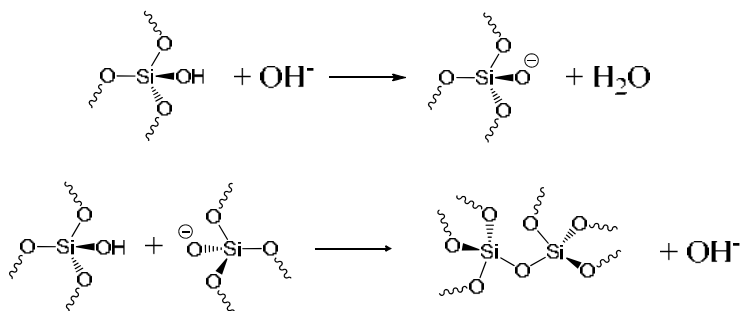


Рисунок 9.1. Диссоциация силанольных групп и конденсация поликремневых кислот.

Размеры коллоидных частиц и тем самым их концентрация, регулируются процессом внутренней перегонки. Он заключается в том, что растворимость малых частиц кремнезема в растворе зависит от размеров частицы и с увеличением размера растворимость понижается. В ходе внутренней перегонки крупные частицы растут за счет растворения более мелких частиц. Для более крупных частиц растворимость не зависит от размера. Поэтому внутренняя перегонка на определенном этапе замедляется, а в дальнейшем, останавливается совсем. Это приводит к возникновению некоторого распределения частиц по размерам. Такое явление особенно характерно для случаев, когда процесс образования раствора силиката начинался из мономерных частиц. Если раствор силиката образовался растворением крупных полимерных форм кремнезема, то внутренняя перегонка может вообще не происходить или развивается как вторичный процесс, и раствор получится с иным полимерным распределением анионов, чем в первом случае. Внутренняя перегонка, особенно на поздних стадиях, протекает достаточно вяло, и состарившиеся и свежеприготовленные растворы могут сильно отличаться друг от друга, хотя модуль и концентрация растворов одинаковы. Резкое разбавление растворов или перемена температуры также приводят к изменениям анионного состава.

Если испарять разбавленный раствор с большим модулем, жидкая фаза будет представлена только ионными формами кремнезема. Однако, из-за гидролиза, обусловленного меньшей

концентрацией гидроксильных ионов, в соответствии с первой реакцией, появятся в большем количестве ионы типа  $HSiO_4^{3-}$ , а ионы  $H_2SiO_4^{2-}$ , в гораздо меньшем количестве. В ходе испарения, состав раствора начнет изменяться в сторону уменьшения модуля, поскольку модуль твердой фазы выше модуля исходного раствора (Рисунок 9.2.). Концентрация  $HSiO_4^{3-}$  станет меньше, а ионов  $SiO_4^{4-}$  больше и, по мере испарения, произойдет появление новых твердых фаз и, в конечном счете, станет выпадать фаза  $Na_4SiO_4 \cdot mH_2O$ .

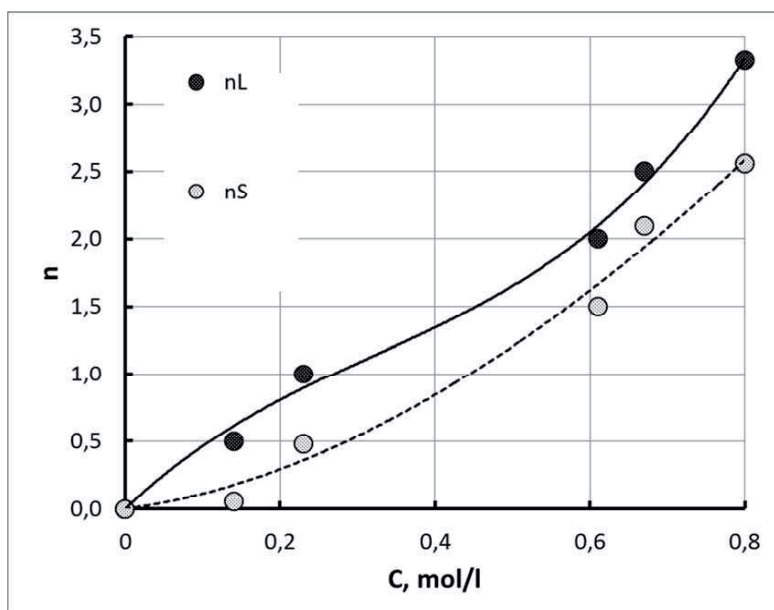


Рисунок 9.2. Концентрация исходного раствора силиката тетрабутиламмония и анионный состав кристаллов, полученных из него [4,5].

$n_L$  – состав жидкой фазы;

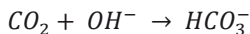
$n_S$  – состав твердой фазы.

При некоторой концентрации ионов гидроксила в растворе гидролиз ионных форм кремнезема заходит настолько далеко, что появляются полностью гидролизованные формы, достигшие незаряженного молекулярного состояния  $Si(OH)_4$ . Взаимодействие между двумя ионами маловероятно, из-за электростатического отталкивания. Однако между молекулярной и ионной формами оно возможно. Так возникают полимерные формы кремнезема. Они уже

на ранних стадиях принимают трехмерное строение, где внутренние атомы кремния соединены связями Si—O—Si, а наружные атомы имеют хотя бы одну связь Si—OH. Группа Si—OH может существовать также в ионной форме SiO<sup>-</sup>. При длине цепи, равной 4-5, происходит образование кольцевых структур, приобретающих затем трехмерное строение.

Медленное испарение при повышенной температуре увеличивает степень полимеризации силикатов. Поэтому при получении легкорастворимых порошков щелочных силикатов, с точки зрения качества продукции, целесообразно проводить процесс быстро при низкой температуре, используя не очень концентрированные растворы.

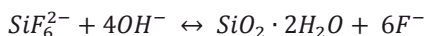
Дальнейшие превращения в отвердевшей силикатной системе связаны с медленной потерей гидратационной воды в атмосферных условиях и с поглощением углекислого газа



что вызывает миграцию ионов натрия к поверхности, образование кристаллических карбонатных структур и формирование маловодного кремнеземного каркаса. Последнее приводит к возрастанию водостойкости системы.

## 9.2. Отверждение жидкого стекла реагентами

Особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого, стекла, занимают гексафторсиликаты щелочных металлов. Их особенность заключается в том, что они не только взаимодействуют со щелочью, понижая ее содержание, но выделяют при своём разложении кремнекислоту, которая в твердеющей системе заметно уплотняет ее, понижая пористость. Реакция протекает между ионом гексафторсиликата и ионами гидроксила по следующей условной схеме:



Это типичная реакция замены лиганда в комплексах, но она сопровождается изменением координационного числа атома кремния. Как часто бывает в таких случаях, комплексы, имеющие в своем составе разнородные лиганды, оказываются весьма неустойчивыми. Реакция обратима и в кислых средах протекает в обратном направлении. Введение порошка  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в натриевое жидкое стекло, как и в других случаях смешения с твердыми кислыми отвердителями, сразу вызывает коагуляцию силиката и гелеобразование вокруг поверхности зерна. Поэтому порошок гексафторсиликата натрия обычно предварительно смешивают с наполнителем, а затем уже с жидким стеклом.

При получении кислотостойких бетонов и замазок гексафторсиликат натрия, вводят в количестве большем, чем нужно для нейтрализации всей щелочи жидкого стекла [6]. Так, например, для нейтрализации всей щелочи, содержащейся в натриевом жидком стекле ( $M = 3$ ,  $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$ ), гексафторсиликат натрия требуется чуть меньше 16% от массы стекла, при  $M = 2$  и  $\rho = 1,40 \text{ г/см}^3$  необходимо 18 масс. % гексафторсиликата натрия. Рекомендуемые рецепты предлагают 25÷30 масс. %  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  для кислотостойких замазок [1,3,6-10]. После нейтрализации всей щелочи жидкого стекла разложение гексафторсиликата натрия полностью прекратится, и это означает, видимо, что в затвердевшей системе практически целесообразно одновременное присутствие и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , и кремнекислоты. Важно также отметить, что в кислой среде написанная реакция пойдет в обратном направлении, если  $\text{NaF}$ , образовавшийся при изготовлении замазки, будет присутствовать в системе в достаточной концентрации. Поэтому отмывка от  $\text{NaF}$  после затвердевания будет способствовать увеличению кислотостойкости по трем причинам, во-первых из-за удаления  $\text{NaF}$ , доступного для влаги, во-вторых, из-за  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , который остался в системе, и вступает в реакцию, и в-третьих из-за забивки пор в материале, с помощью получающегося кремнегеля.

К отвердителям жидкого стекла относятся сложные эфиры легких органических кислот, а также эфиры угольной и кремневой кислот, омыляющиеся под действием щелочи жидкого стекла с образованием соли соответствующей кислоты. Щелочной гидролиз сложных эфиров протекает необратимо, поскольку карбоксилат-анион стабилизирован мезомерным эффектом (Рисунок 9.3). Оба атома кислорода равноценны, т. е. каждый из них несёт один и тот же частичный отрицательный заряд, а обе связи с атомом углерода имеют

одинаковую длину. Таким образом, в щелочной среде он не способен взаимодействовать с нуклеофильной молекулой спирта:

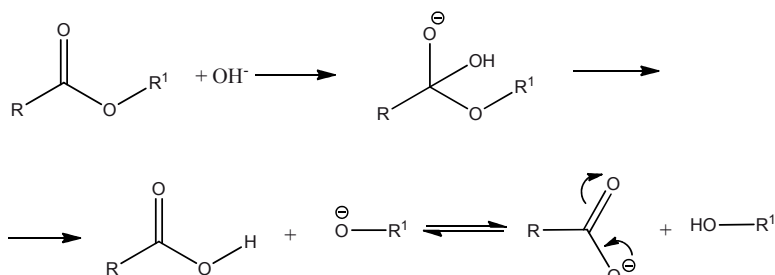
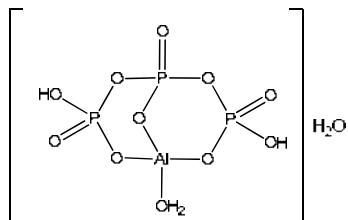


Рисунок 9.3. Гидролиз сложных эфиров под действием щелочной среды при отверждении жидкого стекла.

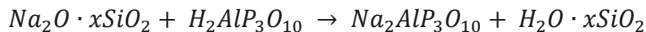
Различные эфиры имеют свои константы скорости этой реакции. Но большинство используемых эфиров-отвердителей весьма ограниченно растворимы и образуют самостоятельную фазу в виде капель эмульсии. Вокруг этих капель происходит образование силикатных полупроницаемых мембран, которые разрываются под действием осмотического давления, и механизм действия таких отвердителей оказывается весьма сложным. Состав отвердителя для каждого технологического объекта должен быть подобран путем смешения различных эфиров, которые замедляют или ускоряют процесс, а также необходимо экспериментально подбирать дозировку отвердителя.

Предпочтительным отвердителем является трифосфат алюминия, который является своеобразной твердой кислотой, имеющий формулу:





У этого материала было обнаружено отсутствие пероральной токсичности и отсутствие раздражения кожи. Алюминий трифосфат реагирует с растворимым силикатом натрия, следующим образом:



Время, необходимое для формирования геля, после добавления отвердителя, для растворимых щелочных силикатов, уменьшается с увеличением количества используемого отвердителя. Когда трифосфат алюминия используется в качестве отвердителя, что составляет от около 3 частей по массе до примерно 8 массовых частей трифосфата на 100 частей по весу растворимого силиката щелочного металла, и дает начальное время гелеобразования от 12 до 1 часа. Чем выше содержание отвердителя, тем короче становится время жизни композиции. Таким образом, количество отвердителя необходимо выбрать так, чтобы обеспечить удобное начальное время гелеобразования в соответствии с обстоятельствами, использования композицию [11].

Отверждение жидкого стекла может также осуществляется путем его взаимодействия с нейтральными электролитами и водорастворимыми органическими веществами [2,7,8]. Данный процесс широко описал в технологии получения силикагелей, но непосредственно не используется в вяжущих системах. Существует большое количество технологий, в которых получают структуры, обладающие самой различной пористостью, прочностью в затвердевшем состоянии. При осуществлении этих процессов управление ими ведут путем изменения температуры проведения процесса, тип и концентрации добавляемой соли, концентрации и силикатного модуля раствора жидкого стекла, время выдержки системы при pH в диапазоне слабощелочных растворов. Эти работы подробно описаны в обзоре [2].

Также отвердителями жидкого стекла являются соединения кальция и других двух- и трехвалентных металлов [12-14]. Взаимодействие растворов силикатов с соединениями кальция занимает важное место в прикладной химии. Осаждаемые солями кальция из растворов жидкого стекла силикаты кальция аморфны при обычной температуре. Кристаллические продукты могут образовываться при повышенном давлении и температуре в автоклавах, или из очень разбавленных растворов с низкой

щелочностью, а также при старении. Осаждение силикатов щелочноземельных, многовалентных и тяжелых металлов возможно, как правило, при pH чуть меньших, чем pH осаждения соответствующих им гидроксидов. Поэтому при смешивании двух растворов, кроме силикатов металлов всегда образуются гидроксиды металлов и кремнегели. Их образование происходит всегда в большем или меньшем количестве в зависимости от интенсивности перемешивания. Порядок их образования зависит от природы реагирующих веществ. Результат взаимодействия растворов солей двух и трехвалентных металлов с жидким стеклом заключается в коагуляции силикатного раствора [15]. Состав выпавшего аморфного осадка существенно зависит от порядка сливания реагентов, от интенсивности перемешивания, от концентрации используемых растворов, от pH образовавшейся реакционной смеси. Он может включать в себя гидроксиды кремния и соответствующего металла, а также его силикаты, с захваченными анионами. Такой характер взаимодействия наблюдается с большинством солей двух- и трехвалентных металлов. Этот процесс называют соосаждением или сокристаллизацией гидроксидов металла и кремния, или адсорбцией гидроксида металла на коллоидном кремнеземе или, наоборот, осаждением кремнезема на оксидах и гидроксидах металлов. Такие взаимодействия широко используются в гидрометаллургии и в радиохимии для выделения и разделения ценных и радиоактивных элементов [16].

### 9.3. Гелирование кремнезоля

Важным условием возможности использования кремнезелей для получения композиционных материалов является определение продолжительности их жизни [17].

Целью работ [17-20] является исследование влияния дисперсности частиц  $\text{SiO}_2$ , концентрации, температуры, pH золя на время его застудневания. Изучение влияния всех перечисленных факторов на процесс гелеобразования, потерю текучести золя, проводилось визуальным методом (метод "падающей палочки").

Увеличение размера частиц золя от 2 до 7 нм повышает устойчивость золя во всем изученном температурном диапазоне примерно в 10 раз (рисунок 9.4). Зависимость времени

гелеобразования от концентрации показала, что время пропорционально общей площади поверхности частиц, так при  $d=5$  нм с увеличением концентрации от 3 до 5 % устойчивость системы уменьшается в 10 раз во всём интервале температур (рН 5,5) (рисунок 9.5).

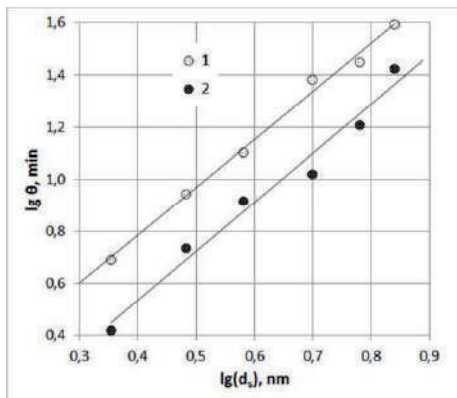


Рисунок 9.4. Зависимость времени гелирования от размеров коллоидных частиц в золе при различных температурах:  
1 - 80 °C;  
2- 100 °C.

В дальнейших экспериментах изучалась влияние рН и температуры на время гелеобразования ( $d_s=2\div2,4$  нм). Величину рН золя довели до нужных значений добавлением 0,1 н NaOH с изменением объема не более 1 %.

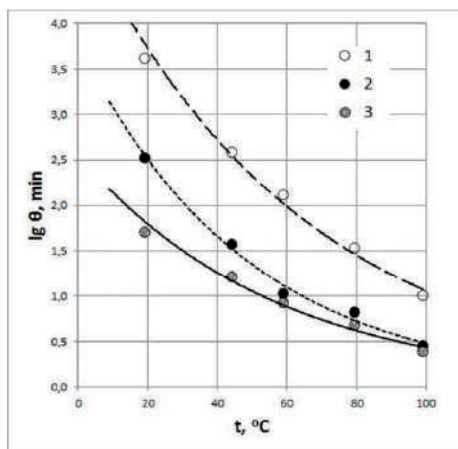


Рисунок 9.5. Зависимость времени гелирования от температуры для зольей различной концентрации и разными размерами частиц:  
1 - 5 нм, 3%,  
 $E_{\text{акт}}=28,16\pm0,02$  кДж/мол;  
2 - 2 нм, 3%,  
 $E_{\text{акт}}=21,93\pm0,43$  кДж/мол;  
3 - 5 нм, 5%,  
 $E_{\text{акт}}=13,46\pm0,02$  кДж/мол.

Исследование влияния температуры на процесс гелеобразования показало, что увеличение размеров реагирующих частиц приводит к некоторому росту энергии активации процесса гелеобразования. Это явление связано с тем, что более крупные частицы несут на себе больший заряд и соответственно увеличивают плотность двойного электрического слоя. Кроме того, эти эксперименты показали наличие зависимости энергии активации от концентрации взаимодействующих частиц. С ростом концентрации частиц, растет и энергия активации. Это само по себе необычно, и, по-видимому, связано с уменьшением плотности двойного электрического слоя вокруг частиц, в результате снижения числа противоионов, в расчете на одну взаимодействующую частицу.

Как видно на рисунке 9.6, минимальная стабильность золя наблюдается при pH 5,5. Этой точке соответствует время гелеобразования, в диапазоне от 2 до 60 мин., в зависимости от температуры ( $20 \div 100$  °C). Из данных, представленных на рисунке 9.6, можно рассчитать кинетические параметры процесса гелеобразования, в частности, энергию активации и частотный фактор процесса в соответствии с уравнением (95) в главе 10. Полученные данные представлены на рисунке 9.7.

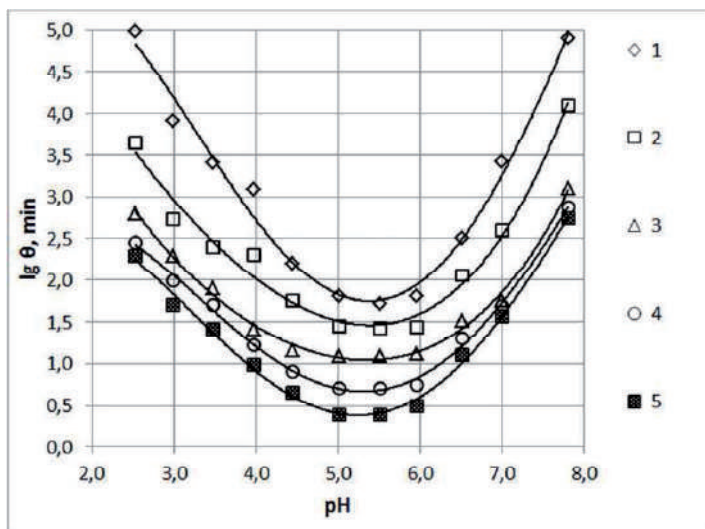


Рисунок 9.6. Зависимость времени гелирования кремнезоля от pH при различной температуре:

1 - 20 °C; 2 - 45 °C; 3 - 60 °C; 4 - 80 °C; 5 - 100 °C.

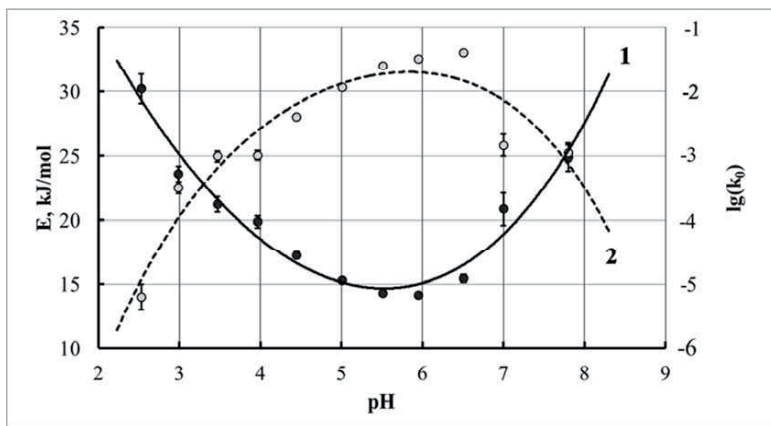


Рисунок 9.7. Изменение энергии активации (1) и частотного фактора (2) процесса гелеобразования золя диоксида кремния, в зависимости от pH.

Как видно из этих данных, энергия активации достигает минимума, а частотный фактор достигает своего максимума в диапазоне pH 5,0 ÷ 6,5. Этот минимум наблюдается вблизи изoeлектрической точки золя кремнезема и подтверждает снижение потенциального энергетического барьера при взаимодействии частиц золя оксида кремния в этих условиях pH. Кроме того, из рисунка 24, видно, что эти зависимости имеют асимметричный характер относительно кислой и щелочной среде. Это подтверждает предположение о различных механизмах взаимодействия частиц кремнезоля в средах с различной кислотностью (рисунок 5.8).

Таким образом, наиболее важными характеристиками, влияющими на стабильность коллоидной системы, являются: размер частиц, концентрация, значение pH, температура, изменяя которые можно получать золи с заданными свойствами.

#### 9.4. Исследование золь-гель перехода реологическими методами

Настоящий раздел посвящен определению времени гелеобразования с использованием реологических методов. Экспериментально была исследована зависимость предела текучести от времени при гелировании кремнезоля.

Для того чтобы дать определение времени гелеобразования, предварительно необходимо обсудить ряд условий, при соблюдении которых, это определение имело бы наиболее простой вид и могло бы быть использовано экспериментатором.

При измерении зависимости времени гелеобразования от какого-либо параметра или для определения погрешности измерения времени гелеобразованию, необходимо проводить ряд изменений в течение какого-то времени  $t'$ . Очевидно, что в течение этого времени свойства исходного золя должны быть постоянны. Для этого золи стабилизируют различными способами, изменяя pH, температуру, вводя химические добавки. Характеризовать постоянство или изменение свойств золя, можно измеряя временную эволюцию какого-либо его интегрального макропараметра, например, эффективной вязкости [21]. Подобная была представлена на рисунке 4.3.

При неизменности свойств золя должно выполняться следующее условие:

$$K = \frac{\eta(t') - \eta(0)}{\eta(0)} \ll 1 \quad (9.1)$$

Где:  $\eta(0)$  — эффективная вязкость свежего золя:

$\eta(t')$  — эффективная вязкость золя, хранившегося время  $t'$ .

Для дестабилизации части исходного золя требуется определенное время  $t''$ , величина которого, зависит от объема дестабилизируемого золя, его pH, скорости титрования корректирующим раствором и pH титруемого раствора. Конец титрования использовать в качестве начала отсчета неудобно, поскольку изменение pH до заданной величины, особенно в конце титрования, происходит медленно. Начало титрования — строго определенный момент времени, и использовать его в качестве начала отсчета значительно удобней.

Временем гелеобразования обычно называют временной интервал с момента времени, соответствующего началу гелеобразования до момента времени, соответствующего потере текучести гелирующего золя.

Момент потери текучести определяют различными способами. Например, методом отслеживания изменений формы поверхности мениска, методом падающей палочки, методами вискозиметрии при

стремлении эффективной вязкости к бесконечности [21], методом тангенциального сдвига пластинки. В последнем определяется зависимость предельных напряжений сдвига от времени  $\tau(t)$ .

При различных временах дестабилизации  $t'$ ,  $t''$  части исходного золя кривая  $\tau_0(t)$  сместится на некоторый временной интервал  $\Delta t$ . Этим временем  $\Delta t$ , при определении времени гелеобразования можно пренебречь, если выполняется условие:

$$\frac{\tau(t' + \Delta t) - \tau_0(t')}{\tau_0(t')} \ll 1 \quad (9.2)$$

где:  $\tau_0(t')$  — предельные напряжения сдвига в момент времени соответствующий началу линейного участка кривой  $\tau_0(t')$ ;

$\tau(t' + \Delta t)$  — предельные напряжения сдвига при смещении по времени на величину  $\Delta t$ .

Это условие выполняется не всегда, поэтому для того чтобы эксперимент мог быть кем либо воспроизведен, необходимо чтобы кроме прочих условий была указана зависимость объема оттитрованного раствора от времени или зависимость скорости титрования от времени, которые имеют характерный вид, представленный на рисунке 9.8., в случае автоматического титрования.

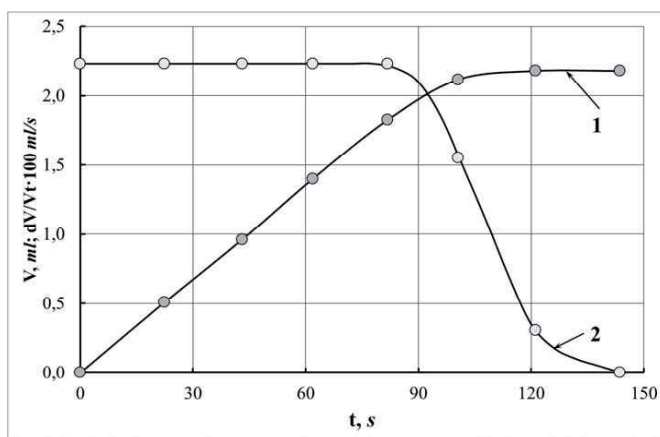


Рисунок 9.8. Кривая титрования (1) и зависимость скорости титрования от времени (2)

Кремнезоль с концентрацией 2 %  $\text{SiO}_2$ , полученный

ионообменным способом, был подкислен концентрированной соляной кислотой, с доведением pH до величины 1,8. Неизменность свойств золя контролировалась в течение всего эксперимента. Величина коэффициента  $K$  в отношении 9.1 не превышала значения 0,04.

Порция золя объемом 100 мл дестабилизировалась путём добавления 1,0 N раствора NaOH до pH 6,8 при различных значениях температуры раствора. Полученные данные представлены на рисунке 9.10.

Зависимость объёма оттитрованного раствора NaOH от времени приведена на рисунке 9.8. При этом, одинаковым был режим дестабилизации каждой порции золя. Измерение величины для каждого значения  $t$  проводились минимум три раза. Методом наименьших квадратов были определены времена гелеобразования (рисунок 9.11).

Как показали эксперименты, проведенные на разработанном приборе, начальный участок кривой  $\tau_0 = f(t)$  имеет вид, представленный на рисунке 9.9.

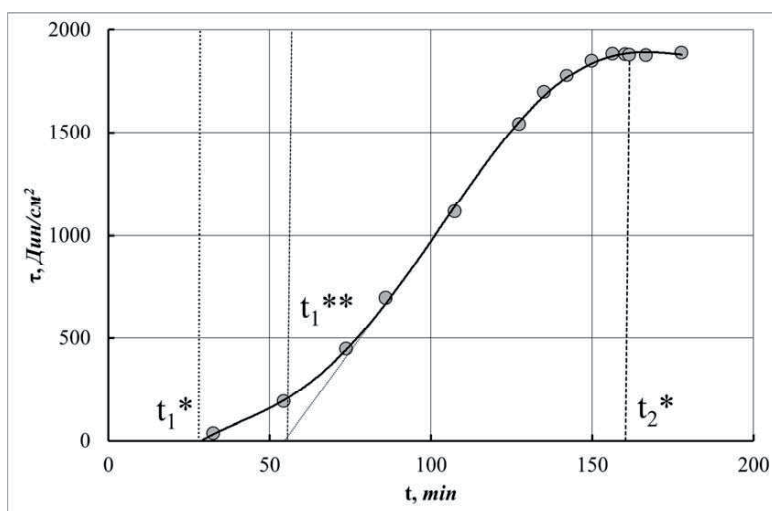


Рисунок 9.9. Вид полной кривой зависимости предельных напряжений сдвига от времени  $\tau_0 = f(t)$  при гелировании кремнезоля с концентрацией 3%, при pH=6,0 и  $t = 20^\circ\text{C}$

Экспериментальная зависимость начальной части зависимости



$\tau_0 = f(t)$  хорошо описывается кривой:

$$\tau_0 = A_1 \exp\{B_1 t\} + C_1 \quad (9.3)$$

Параметры  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$  могут быть определены численно методом наименьших квадратов. Время гелеобразования  $t_1^*$  определяется из выражения (9.3) при  $\tau_0 = 0$ :

$$t_1^* = -\frac{1}{B_1} \ln\left(-\frac{C_1}{A_1}\right) \quad (9.4)$$

Экспериментальная зависимость верхней части кривой  $\tau_0 = f(t)$  хорошо описывается выражением:

$$\tau_0 = A_2 \ln(B_2 t) + C_2 \quad (9.5)$$

Коэффициенты  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  могут быть определены аналогично. Время полного превращения золя в гель равно  $t_2^*$ :

$$t_2^* = \frac{1}{B_2} \exp\left\{\frac{\tau_{max} - C_2}{A_2}\right\} \quad (9.6)$$

В момент времени  $t_1^*$  в гелирующем золе образуется кластер, края которого касаются стенок сосуда, т.е. среда проявляет жесткость. В это время в среде много более мелких агрегатов и отдельных частиц золя, которые с течением времени присоединяются к «бесконечному» агрегату, что сопровождается увеличением его прочности. Момент времени, в который процессы образования связей и их разрушения приходят к равновесию, т.е. когда к «бесконечному» агрегату присоединились все возможные агрегаты и частицы - соответствует точке  $t_2^*$  и имеет смысл времени полного перехода золя в гель. Далее, после точки  $t_2^*$  находится область старения геля. Ниже приведены результаты, иллюстрирующие зависимость  $t_1^*$  и  $t_2^*$  от температуры. В экспериментах поддерживались одинаковыми следующие параметры: pH, концентрация и форма функции распределения частиц золя по размеру.

Таким образом, из приведенных данных видно, что тангенс угла наклона касательной к линейной, средней части кривой  $\tau_0(t)$ :

$$K = \operatorname{tg} \varphi$$

(9.7)

имеет смысл средней скорости упрочнения геля.

Золь оксида кремния с концентрацией 2%, получен ионообменным способом. Величина pH до 1,8 устанавливалась с помощью соляной кислоты. Порция золя объемом 100 мл дестабилизировалась добавлением 1,0 N раствором NaOH до pH 6,0 при различной температуре.

В золе, подвергшемся дестабилизации, проводились измерения зависимости предельных напряжений сдвига от времени рисунок 9.10.

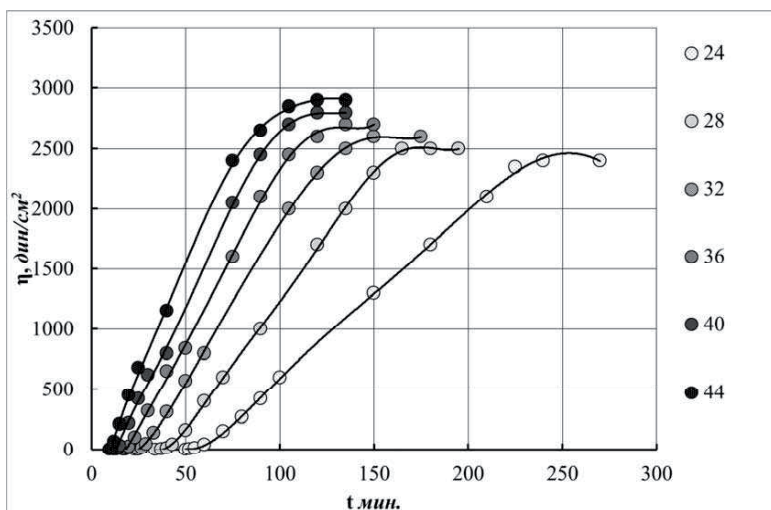


Рисунок 9.10. Результаты измерений зависимости предельных напряжений сдвига от времени при различной температуре (°C).

Начальный участок экспериментальной зависимости предельных напряжений сдвига от времени для каждой зависимости был аппроксимирован выражением (9.3), численно определены коэффициенты  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$  и соответствующие времена гелеобразования получены из выражения (9.4) (рисунок 9.11). Время  $t_1^{**}$  получено по точкам пересечения линейных частей кривых  $\tau_0 = f(t)$  с осью абсцисс (рисунок 9.9).

Верхняя часть каждой кривой  $\tau_0 = f(t)$  была аппроксимирована выражением (9.4), коэффициенты  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  определены аналогично, время полного превращения золя в гель получено из выражения (9.6).

Температурная зависимость обратных величин  $t_1^*$  и  $t_2^*$  в данном температурном диапазоне может быть описана уравнением Аррениуса, из которого может быть получена величина энергии активации:

$$\frac{1}{t^*} = A \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\} \quad (9.8)$$

По результатам, приведённым на рисунке 9.12, рассчитана величина энергии активации. При времени близком к  $t_1^*$  она равна соответственно,  $E_1=62\pm 1$  кДж/моль и при близких к  $t_2^*$  составляет  $E_2=46,0\pm 0,5$  кДж/моль. Для времени  $t_1^{**}$  она составляет величину  $E_1 = 70\pm 2$  кДж/моль.

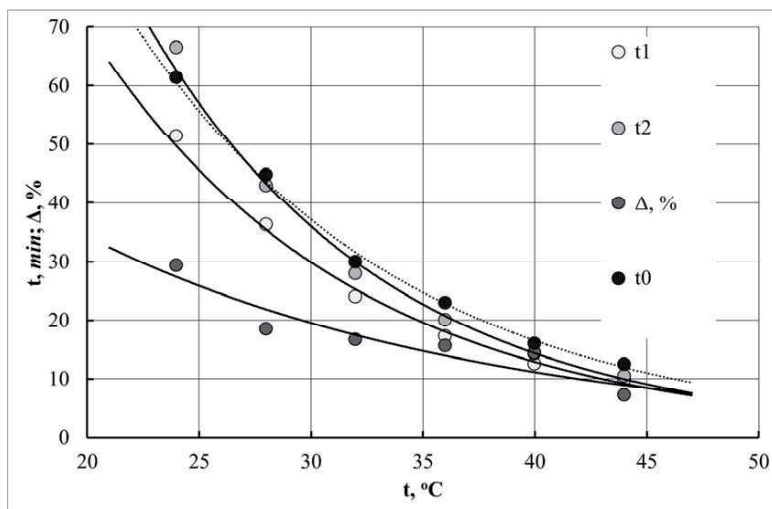


Рисунок 9.11. Представлены результаты определения времени гелеобразования при различных температурах.

Время определено по  $t_1^*$  методу, предложенному авторами [22].

Время  $t_1^{**}$  определено по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$  [23].

$\Delta$  – относительная погрешность в определении времени гелеобразования, при использовании различных методов его определения.

$t_0$  – параметр уравнения (9.10), пунктирная линия.

Из полученных данных видно, что метод определения времени начала золь-гель перехода по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$  [23], дает значительно искаженные

результаты. Так ошибка по времени достигает 30%, особенно при низких температурах. Расчет энергии активации процесса также дает завышенную величину. Использование описанного выше прибора позволило установить вид начального участка кривой  $\tau_0 = f(t)$  и разработать методику более точного определения времени гелеобразования.

Кроме времени гелеобразования, характеристикой золь—гель перехода является время выхода кривой  $\tau_0 = f(t)$  на плато — время полного превращения, рисунок 9.9. Момент времени гелеобразования принято связывать с образованием в среде агрегата, размеры которого близки к характерному размеру объема. Кроме большого агрегата в среде содержится много более мелких агрегатов различного размера и индивидуальных частиц золя, которые постепенно присоединяются к нему, что ведет к его упрочнению. После того как все более мелкие агрегаты и свободные частицы присоединяются к «бесконечному агрегату», скорость изменения его прочности существенно изменится. Наступит стадия старения геля.

По величине предельных напряжений сдвига [24] степень превращения при упрочнении геля может быть введена следующим образом:

$$\beta = \frac{\tau_0(t)}{\tau_{max}} \quad (9.9)$$

Зависимость степени превращения для каждой кривой  $\tau_0 = f(t)$  может быть описана уравнением Аврами-Ерофеева-Боголюбова:

$$\beta = 1 - \exp\left\{-k\left(\frac{t}{t_0}\right)^n\right\} \quad (9.10)$$

Результаты преобразования кривых из рисунка 9.10, в координаты уравнения Аврами-Ерофеева-Боголюбова представлены на рисунке 9.12. Представленные данные позволяют оценить величину константы уравнения Аврами-Ерофеева-Боголюбова  $k = (5,81 \pm 0,62) \cdot 10^{-2}$ . Как показали расчеты, эта константа не зависит от температуры и одинакова, как для начальной, так и конечной части кинетической кривой. Можно предположить, что она зависит только от химической природы реагирующей системы

Основное предположение теории Аврами-Ерофеева-Боголюбова заключается в том, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия, является образование и рост зародышей продукта. Положения этой теории могут успешно применяться и для процесса золь-гель перехода. Критический зародыш - агрегат (кластер), состоящий из атомов, молекул или коллоидных частиц твердой фазы. В процессе его роста работа ( $\Delta G$ ), затрачиваемая на его образование достигает максимального значения. Зародыши меньшего размера, называемые субкритическими, являются неустойчивыми и быстро распадаются после образования, а большие, называемые надкритическими, продолжают свой дальнейший рост.

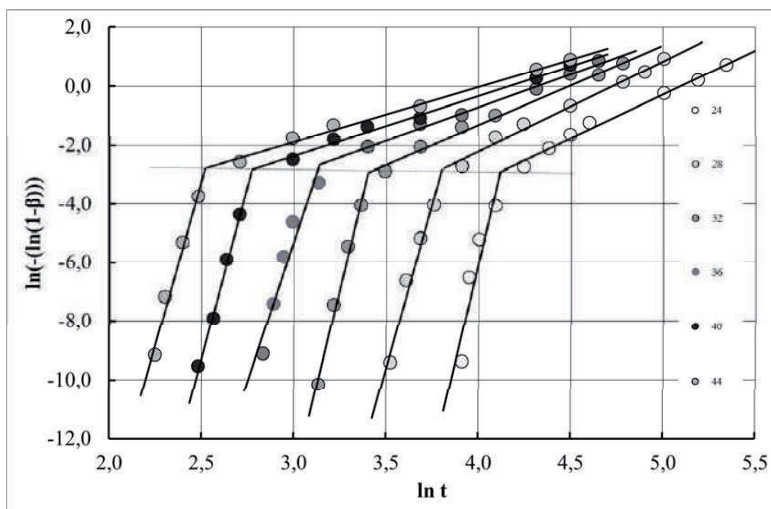


Рисунок 9.12. Золь-гель процесс может быть описан макрокинетическим уравнением типа уравнения Аврами-Ерофеева-Боголюбова. Пунктирная линия проходит через точки перегиба на представленных зависимостях.

Могут быть рассмотрены следующие варианты процесса зародышеобразования:

- мгновенное зародышеобразование;
- одностадийное зародышеобразование;
- многостадийное зародышеобразование.

Параметры уравнения Аврами-Ерофеева-Боголюбова имеют следующий физический смысл.  $\beta$  - степень превращения;  $t$  - время;  $n$  - параметр, который, чаще всего, имеет значение от 2 до 4 и зависит от

механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии зародышей. Так физический смысл параметра  $n$  может быть определен следующим выражением:

$$n = \gamma + \lambda \quad (9.11)$$

где  $\gamma$  - число стадий в образовании агрегата (часто равно 1 или 0, последний случай соответствует мгновенному зародышеобразованию или случаю, когда компактно растущие зародыши полностью покрывают внешние грани). Параметр  $\lambda$  представляет собой число направлений эффективного роста зародышей (равно 3 для сфер или полусфер, 2 – для дисков или цилиндров, 1 – для одномерного роста).

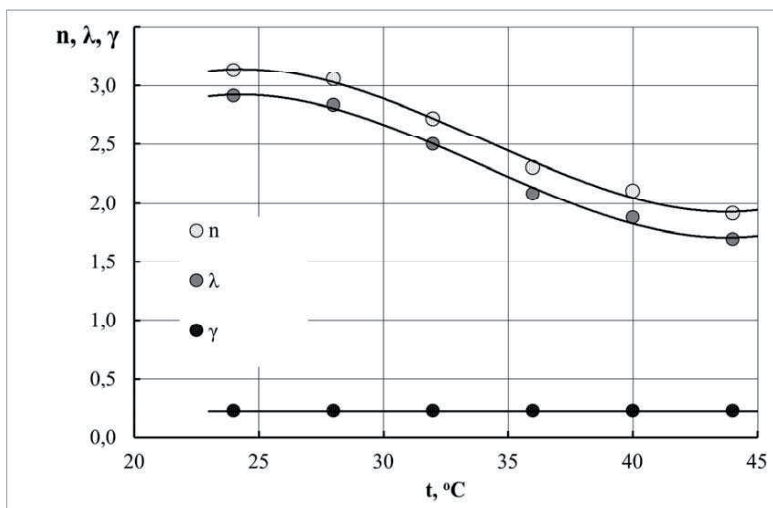


Рисунок 9.13. Зависимость параметров  $n, \lambda$  и  $\gamma$  в уравнении (9.11) от температуры для конечного участка кинетической кривой (рисунки 9.10 и 9.12).

Для начального участка кинетических кривых, представленных на рисунках 3 и 5, величина параметра  $n=23,4\pm 2,8$ , и он в этой части зависимости, в отличие от конечного участка зависимости (рисунок 9.13), не зависит от температуры. Кроме того, слишком большая величина этого параметра может быть интерпретирована как среднее число направлений роста фрактального агрегата в процессе его роста. Если провести аналогию направлений роста фрактального агрегата, с правильным многогранником, где каждая растущая ветвь

располагается в вершине многогранника. Таким образом, из существующих правильных многогранников, наиболее близким, по количеству вершин, является додекаэдр, который имеет 20 вершин. С учетом того, что формы растущих агрегатов носят стохастический характер, то и получаемый многогранник будет иметь неправильный вид, а его грани, соответственно, будут иметь форму полиэдров Вороного. Таким образом, величина параметра  $n$  будет, в первую очередь зависеть от химической природы частиц золя, участвующих в процессе гелеобразования.

На рисунке 9.14 представлены координаты точки перегиба на зависимостях, изображенных на рисунке 9.12. Из этих данных видно, что от температуры зависит только ордината. Перерасчет абсциссы точки изгиба в размерность времени позволяет получить параметр, близкий по величине  $t_1^{**}$ , представляющей собой точку пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$ . Эти данные также представлены на рисунке 9.11. Близость этих значений, однако, не означает их равенства, и можно считать, что эта точка является моментом формирования, собственно, твердой фазы геля.

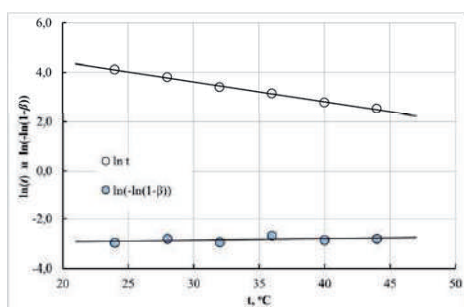


Рисунок 9.14. Координаты точки перегиба на зависимостях Аврами-Ерофеева-Боголюбова представленных на рисунке 9.12.

Таким образом, перегиб на кинетических кривых, представленных в координатах Аврами-Ерофеева-Боголюбова, может быть объяснен как точка завершения процесса гелеобразования и начала структурных преобразований в сформированном бесконечном агрегате, или точкой начала процесса упрочнения геля.

Зависимости, представленные на рисунке 9.13, можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{A}{T} + B \quad (9.12)$$

где  $A=6327$  и  $B=-18,3$  некоторые эмпирические константы. Полученная таким образом зависимость представлена на рисунке 9.15.

Вычисленные для данной системы значения  $\gamma=0,221$ , и, по определению, отражает число стадий в образовании агрегата. Такая величина параметра  $\gamma$  указывает на то, что компактно растущие зародыши только частично покрывают поверхность растущего агрегата. Как мы уже отмечали, параметр  $\lambda$  представляет собой число направлений эффективного роста зародышей. Отсюда видно, что с ростом температуры происходит изменение механизма процесса и уменьшается число возможных направлений роста. При этом процесс из трехмерного направления роста, постепенно переходит к двумерной поверхностной геометрии, и даже к одномерной линейной. Это, скорее всего, обусловлено стерическими затруднениями, возникающими в сформированном геле.

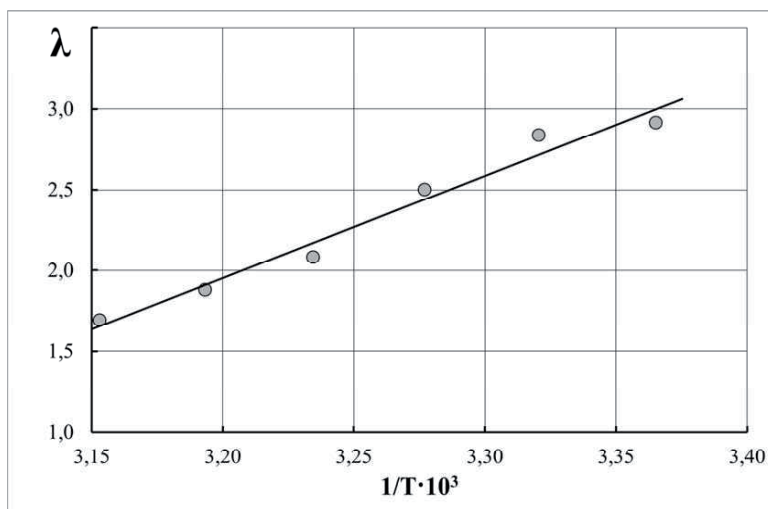


Рисунок 9.15. Зависимость параметра  $\lambda$  в уравнении 9.11 от величины обратной температуры.

Опираясь на эти данные можно констатировать, что процесс гелеобразования характеризуется двумя критическими точками. Первая – точка собственно золь-гель перехода, которая обусловлена образованием бесконечного агрегата - кластера из частиц, имеющего размеры соизмеримые с размерами реакционного сосуда. Вторая точка это точка завершения процесса гелеобразования и начала



структурных преобразований в сформированном бесконечном агрегате, или точка начала процесса упрочнения геля.

Исходя из общих соображений, эти критические точки можно классифицировать как точки фазовых переходов второго рода. Фазовые переходы второго рода — фазовые переходы, при которых вторые производные термодинамических потенциалов по давлению и температуре изменяются скачкообразно, тогда, как их первые производные изменяются постепенно. Отсюда следует, в частности, что энергия и объём вещества при фазовом переходе второго рода не изменяются, но изменяются его теплоёмкость, сжимаемость, различные восприимчивости и т.д. Из существующих примеров фазовых переходов второго рода, наиболее близкими к процессу золь-гель переходу по своей геометрической сути являются процессы перехода аморфных материалов в стеклообразное состояние.

Наибольшее развитие в последние годы получила флуктуационная теория фазовых переходов второго рода, которая работает вне области применимости теории Ландау и находит критические показатели и общие закономерности фазовых переходов второго рода [25,26]. В этой теории аномальное поведение физических величин вблизи точки фазового перехода связывается с сильным взаимодействием флуктуаций параметра порядка, радиус корреляции которых неограниченно растёт и обращается в бесконечность в самой точке фазового перехода. Вследствие этого, система не может быть разделена на статистически независимые подсистемы, и флуктуации на всех масштабах оказываются негауссовыми. Эти явления мы и наблюдаем в данном случае.

### **9.5. Влияние характеристик кремнезоля на свойства получаемых ксерогелей**

В основе метода получения различных керамических материалов (стекло, керамика, сорбенты, катализаторы) лежат процессы перехода золь в гель и ксерогель. Поэтому структура геля, его свойства играют определяющую роль для получения необходимых свойств конечного продукта.

В настоящей работе исследовались силикагели, полученные из зольей, приготовленных ионообменным способом. Для получения

концентрированных золей ( $\text{SiO}_2$  — 14÷16 %) применялся метод вакуумного испарения. Концентрированию подвергались как кислые (рН 2,5), так и золи, стабилизированные ионами натрия (рН 8,5). Для получения гелей золи выдерживались при комнатной температуре в закрытых стаканах до образования геля, затем подвергались сушке при  $t=120^\circ\text{C}$  в течение 8÷10 часов. Для сравнения исследовались гели, полученные из кислых и щелочных золей, а также с добавками в золи бутилового спирта.

Важной характеристикой сформированного в результате золь-гель перехода геля, является его прочность. Она измерялась методом вытягивания рифленной пластины. Полученные данные представлены на рисунке 9.16.

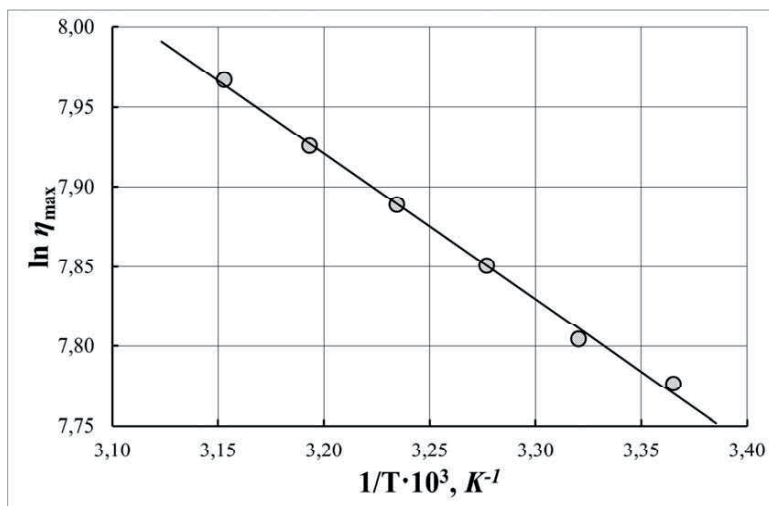


Рисунок 9.16. Температурная зависимость максимальных значений предельных напряжений сдвига, достигаемых во время золь-гель перехода (см. Рисунок 9.10)

Из этих данных видно, что величина предельных напряжений сдвига имеет следующий вид:

$$\eta_{\max} = \eta_{0\max} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{обр}}^0}{RT}\right) \quad (9.13)$$

где:  $\eta_{0\max} = 5,09 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup> – предэкспоненциальный множитель;  
 $\Delta H_{\text{обр}}^0 = 7,58$  кДж/моль – энтальпия образования геля.

Полученные данные указывают на положительное влияние температуры на прочность получаемых гелей, что, в свою очередь, обеспечивает дополнительный запас пресности гелей при их сушке получении ксерогелей.

Для оценки удельной поверхности золей, ксерогелей кремневой кислоты применялся метод потенциометрического титрования, разработанный Сирсом [27]. Пористость силикагелей контролировалась с помощью ртутной пирометрии и пикнометрически. Результаты определения удельной поверхности, характеристики пористой структуры образцов, представлены в таблице 9.1. Как видно из таблицы 3, величины удельной поверхности исходных кремнезоль с рН 2,5 и 8,5 соответственно равны  $1088 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $774 \text{ м}^2/\text{г}$ . Уменьшение удельной поверхности с ростом рН обусловлено ускорением процесса поликонденсации поликремневых кислот и соответственно увеличением размера коллоидных частиц.

Удельная поверхность ксерогелей значительно меньше, чем у исходных золей, на 40% у ксерогеля, полученного из кислого золя и на 60% у ксерогеля, полученного из щелочного золя. Это может быть связано как с ростом коллоидных частиц, так и с возникновением мостиковых контактов между частицами, при этом образцы из кислого золя имеют микропористую структуру, повышение рН способствует развитию крупнопористой структуры.

Данные ртутной порометрии, дают примерно одинаковые результаты, и разрешение этого метода не позволяет определить тонкие характеристики у микропористых образцов.

Текстура ксерогелей зависит не только от рН и времени реакции поликонденсации, но и от состава жидкой фазы. Добавки бутилового спирта в кислый золь оказывают, как было сказано выше, стабилизирующее действие. В щелочной среде - наоборот, уменьшается время гелирования за счет сжатия двойного электрического слоя.

Таблица 9.1.

Связь свойств оксидно-кремневых ксерогелей со свойствами исходных золь

Состояние	Золь			Ксерогели								
	С, %	$d_{\text{частиц}}$ нм	$S_{\text{уд}}$ м <sup>2</sup> /г	Модификатор	По Сирсу		Пикнометрия		Ртутная порометрия			
					$S_{\text{уд}}$ м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{частиц}}$ нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha$ , %	$V_{\text{пор}}$ см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{пор}}$ нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha$ , %
Кислый, рН 2,3	16	2,5	1088	исходный с бутанолом	670 477	4,1 5,7	1,6 1,5	27,2 31,8	0,204 0,252	4 5	1,49 1,39	32,2 36,8
Щелочной, рН 8,5	16	3,5	777	исходный с бутанолом	304 237	8,9 11,4	1,3 1,2	40,9 45,4	0,366 0,442	8 10	1,20 1,10	45,4 50,0

Нами установлено, что удельная поверхность ксерогелей, полученных из кислых золей с бутиловым спиртом на 20% меньше чем без добавок спирта, со щелочным золем эффект несколько меньше (10%). И в том и в другом случае происходит уменьшение удельной поверхности, рост частиц и соответственно повышается пористость образцов, что связано с увеличением времени и скорости реакции поликонденсации кремневых кислот.

Таким образом, исследования показали, что регулируя pH и соответственно время реакции поликонденсации, а также состав жидкой фазы, можно получать ксерогели с разными характеристиками пористой структуры.

## Литература

1. Корнеев В.И, Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. С.-Пб.: Стройиздат, СПб., 1996.
2. Айлер Р. Химия кремнезёма. т. 1-2, М.: Мир, 1982, 1128 с.
3. Vail J.G. Soluble Silicates. Reinhold, New York. (1952), V.1,2.
4. Hoebbel, D., Garzó, G., Engelhardt, G., Ebert, R., Lippmaa, E. and Alla, M. (1980), Über die Silicatanionenkonstitution in Tetraethylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen Lösungen. Z. anorg. allg. Chem., 465: 15–33. doi: 10.1002/zaac.19804650103
5. Hoebbel, D., Vargha, A., Engelhardt, G. and Ujszászy, K. (1984), Zum Anionenaufbau von Tetra-n-butylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen Lösungen. Z. anorg. allg. Chem., 509: 85–94. doi: 10.1002/zaac.19845090209
6. Шульце В., Тишер В., Эттель В.П. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих. М.: Стройиздат, 1990. 240 с.
7. Figovsky O., Beilin D., Advanced Polymer Concretes and Compounds @ CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013, 245 pp.
8. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло (получение, свойства и применение) – М., 1956
9. Нянюшкин Ю.И., Левшин А.М., Эпштейн В.С. Антикоррозионная защита в химической промышленности, М., НИИТЭхим, 1976.
10. Нянюшкин Ю.И., Анацкий Ф.И. Противокоррозионная защита, М., НИИТЭХим, 1983.
11. Composite materials comprising a reinforcing material and a silicate

matrix, EP 0310354 B1.

12. Борсук П.А., Лясс А.М. Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
13. Петраков Б.Н., Лопаткин А.В. // Цемент, 1993. № 9. С. 38-39.
14. Кривенко П.В., Блажис А.Р., Ростовская Г.С. Цемент, 1993. № 1, С. 27-29.
15. Кудрявцев П.Г., Недугов А.Н., Рябов В.А., Волкова М.А., Кайсин А.В., Коротаев И.М., Коркин А.М. Патент РФ № 2388693, Способ получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта и способ очистки с его помощью воды, 28.07.2008.
16. Мелихов И.В., Меркулова М.С., Сокристаллизация, М., Наука, 1975;
17. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л. Влияние различных факторов на гелеобразование кремнезоля, полученного ионообменным способом, Сб. Физико-химические свойства композитов и органических реагентов с активными функциональными группами, Свердловск, 1991, с. 79-85.
18. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Вольхин В.В. Получение и стабилизация растворов оксидов металлов, Семинар: Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Пермь, 1991, с. 33.
19. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б. Динамика изменения размеров частиц неорганических полимеров в растворах, Конф.: Формирование поверхности и межфазные взаимодействия в композитах, Ижевск, 1988, с. 58.
20. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides, 6-th International Workshop on glass and ceramics from gels, Spain, 1991.
21. Armstrong R.W., Coffey C.S., DeVost V.F., Elban W.L. Crystal size dependences for the impact initiation of cyclotrimethylenetrinitramine explosive. J. Appl. Phys., (1990), 68, pp. 979-984.
22. Кудрявцев П.Г., Колтаков А.И. Способ определения времени гелеобразования разбавленных зольей, А.С. СССР №1810098 по заявке № 4900496/33 от 8.01.91
23. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Молодчикова С. Исследование отдельных этапов технологии концентрированных гидрозольей окислов элементов, используемых в качестве связующих и сорбентов для очистки моносила, ВНИИЦ, 1979, с. 26—39.

24. Киселев А.В. О структуре некоторых ксерогелей, пор и частиц, Докл. АН СССР. 1953 Т. 98, № 3. С. 431-434.
25. Базаров И.П. Термодинамика. 5-е изд., СПб., М., Краснодар: Лань, 2010, 384 с., ISBN 978-5-8114-1003-3.
26. Ма Ш. Современная теория критических явлений, М.: Мир, 1980.
27. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide, Anal. Chem., 1956, 28 (12), pp 1981–1983, DOI: 10.1021/ac60120a048.





## **10. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ**

### **10.1. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем**

Многие реальные системы отличаются крайне нерегулярной геометрической структурой, характеризуемой широким спектром пространственных масштабов. К этим системам относятся - всевозможные аэрозоли, коллоидные растворы, суспензии, газовые взвеси, эмульсии, барботажные слои, композитные и пористые материалы, слои катализаторов, нанокompозиты и т.п.

Неоднородности (структурные уровни) в таких системах существенно различаются по порядку величины. Например, в реакторе с неподвижным слоем катализатора можно выделить, по крайней мере, три характерных пространственных масштаба: высота слоя, радиус зерна, радиус пор. Определение скоростей отдельных стадий процесса, наблюдаемого в таких системах, часто проводят в рамках, так называемого, квазигомогенного приближения. Оно основано на представлении неоднородной системы в виде совокупности взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов с эффективными распределенными параметрами. Такое представление можно провести феноменологически, на основании эмпирических законов (типа закона Дарси, для процесса фильтрации) [1].

Другой вариант подхода представляет собой иерархическое построение модели, и связан с последовательным и самостоятельным рассмотрением процесса на каждом из структурных уровней. Нерегулярная геометрическая структура пространства обуславливает случайный (флуктуационный) характер распределения температур, концентраций, потоков реагентов и др. При этом спектр пространственных масштабов флуктуации параметров коррелирует со

спектром характерных пространственных масштабов системы. Например, в случае гетерогенно-каталитических реакций потоки реагентов флуктуируют на масштабе радиуса зерна, вследствие случайной ориентации пор в зерне катализатора, на масштабе радиуса пор - из-за особенностей фильтрации газа в промежутках между соседними зёрнами, на масштабе высоты слоя - вследствие случайного характера упаковки зёрен в слое [2].

При иерархическом построении квазигомогенного приближения производят операцию осреднения (сглаживания) флуктуации порядка, которые соответствуют предыдущему мелкомасштабному структурному уровню. Для этого необходимо, чтобы характерный масштаб  $l$  предыдущего уровня был много меньше характерного масштаба  $L$  последующего уровня, и система содержала на уровне  $L$ , макроскопически большое число неоднородностей масштаба  $l$ . Кроме того, должен существовать промежуточный размер  $\lambda$  ( $l \ll \lambda \ll L$ ) такой, чтобы после осреднения по объёму  $\sim \lambda^3$  (или поверхности  $\sim \lambda^2$ ) измеряемые параметры  $\phi$ , представлялись уже не флуктуирующими, а регулярными функциями пространственных координат, с характерным масштабом изменения  $L$ . Масштаб  $\lambda$  имеет такую величину, при которой он значительно превышает характерное расстояние, на котором взаимодействуют флуктуации масштаба  $l$ , и называется радиусом корреляции. Область осреднения размера  $\lambda$  называется элементарным физическим объёмом или макроточкой [3]. Например, для процесса химической абсорбции газа жидкостью в двухфазном реакторе барботажного типа,  $l$  соответствует масштабу газового пузыря, а  $L$  - размеру реактора.

Осреднение концентрации компонентов в каждой фазе проводят по элементарному объёму  $\lambda^3$ , содержащему достаточно большое число пузырей, но значительно уступающему объёму реактора. Линейный размер  $\lambda$  выбирается с учетом интенсивности локального гидродинамического перемешивания. Объём  $\lambda^3$  рассматривается как макроточка с эффективными (т.е. усредненными по времени наблюдения) значениями коэффициентов массоотдачи, удельного тепловыделения, распределения веществ между фазами и т.п. Эти параметры необходимы для составления кинетических уравнений отдельных стадий. Затем составляют уравнения баланса массы и энергии, с учетом перемешивания в масштабе всего реактора.

Иерархический подход с операцией осреднения успешно применяют при описании процессов в пористых материалах с

участием жидких и газообразных веществ или несмешивающихся жидкостей. Примером применения такого подхода является описание таких процессов как: газофазные реакции на нанесенных жидких катализаторах, каталитическое гидрирование и окисление жидких углеводов, электрохимическое разложение жидких реагентов с выделением газообразных продуктов, пропитка и сушка пористых материалов, многофазная фильтрация. В рамках этого подхода удалось рассчитать эффективные коэффициенты переноса компонентов в пористом материале и объяснить многие экспериментальные эффекты, например, вынос растворенных компонентов на внешнюю поверхность и в макропоры в процессе сушки [4].

Квазигомогенное приближение может оказаться неприменимым при изучении макрокинетики неупорядоченных систем, обладающих широким спектром пространственных масштабов, если радиус корреляции флуктуаций, по порядку величины, сравним с размером системы  $L$ . Такая ситуация может возникнуть, например, при химических реакциях в турбулентных потоках, развитых псевдооживленных и барботажных слоях. В этих системах масштабы флуктуации скоростей и содержания газов, в определенных условиях, достигают размеров аппарата. Также, подобные ситуации наблюдаются при многофазных процессах в пористых средах, ионообменных мембранах и др. Прежде всего, надежным экспериментальным критерием, указывающим на наличие крупномасштабных флуктуаций, является появление зависимости эффективных эмпирических постоянных от размера системы  $L$ , при исследованиях тех или иных систем и процессов. Такое явление наблюдается для коэффициентов межфазного обмена, и продольной диффузии для псевдооживленного и барботажного слоев [5].

Для количественного анализа сильно флуктуирующих систем перспективны методы, развитые в теории фазовых переходов второго рода и при изучении критических явлений. В этих системах в окрестности критической точки экспериментально наблюдаются сильные флуктуации параметров порядка.

В настоящей работе мы попытались применить подход квазигомогенного приближения для описания поведения коллоидных растворов типа кремнезоля. Необходимо особо подчеркнуть, что данный подход является приближенным и может давать определенные отклонения в оценке тех или иных параметров. Это

связано, прежде всего, с характером масштабирования и степенью осреднения флуктуаций. Кроме того в этом методе имеются ограничения на количество используемых параметров, что также вносит свой вклад в ограничение точности оценки расчетных параметров. Однако этот метод дает достаточно точную оценку направления и характера влияния тех или иных факторов на свойства исследуемых систем.

## **10.2. Статистический полимерный метод. Основные понятия, определения и уравнения**

Теоретическое описание разветвленных сшитых полимеров, гелей и агрегатов, образованных в случайных процессах, традиционно очень проблематично для полимерной науки и смежных дисциплин из-за трудностей, принимая во внимание все возможные структуры. Классические методы, разработанные Флори для линейных макромолекул [6] не применимы, в большинстве случаев, неорганические полимеры представляют собой разветвленные, сшитые структуры [7]. Кроме того, если системы разветвленных сшитых полимеров находятся в неравновесных условиях, их описание невозможно без сочетания специальных статистических методов [8,9] и нелинейной динамики хаоса [10]. Проблема моделирования разветвленных сшитых макромолекул и агрегатов была решена в последнее время с использованием статистического полимерного метода [8,9].

Рассмотрим статистический полимерный метод в следующем порядке:

- (1) моделирование отдельных макромолекул без сшивания;
- (2) моделирование равновесных полимерных систем, оценки термодинамических функций, в первую очередь химического потенциала;
- (3) моделирование сложных систем (сшивания и / или в неравновесном состоянии, и т.д.);
- (4) возможные применения.

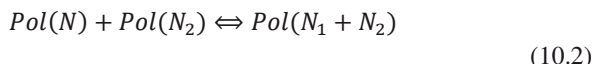
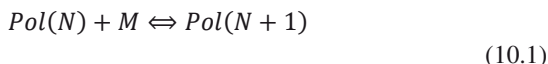
**Статистические полимеры.** Статистический N-мерный полимер определяется как усредненная структура, образованная из всех возможных структур полимерных образований размером N,

представляющие все возможные структуры, и содержащие такое же количество мономерных звеньев. В свете этого определения, полимерные системы рассматриваются как набор ансамблей статистических полимеров, обладающих структурами, усредненными по всем полимерам, содержащим одинаковое число мономерных звеньев. Все взаимодействия в полимерных системах, рассматриваются как результат взаимодействий статистических полимеров, и оценки аддитивных (экстенсивных) параметров, таких как энергия, энтропия и т.д., могут быть выполнены с помощью использования статистических полимеров, а не их разветвления и сшивки. Для больших значений  $N$ , число возможных структур, очевидно, намного больше, чем количество мономерных единиц в рамках системы, и большинство из возможных структур не может реализовано, что может показаться недостатком статистического полимерного метода. Однако, если время релаксации реакций значительно короче, чем продолжительность измерения, то можно предположить, что динамическое равновесие между различными структурами, определяет правильность статистического полимерного метода, даже для случаев достаточно больших  $N$ . Кроме того, из-за квантовых эффектов, традиционное описание макромолекул в указанных структурах, не является точным, и этот фактор возможной погрешности, вызванной квантовыми особенностями системы, позволяет применять статистический полимерный метод для очень крупных макромолекул. Теперь, давайте рассмотрим характеристики статистического полимера, которые определяют его способность взаимодействовать с другими статистическими полимерами и мономерами.

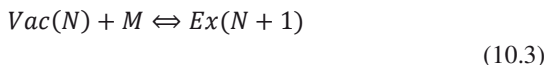
Вакансии в статистическом полимере определяется, как способности статистического полимера, к захвату мономерного звена. Количество вакансий обозначается как  $V(N)$ . Очевидно, что захват дополнительной мономерной единицы на статистическом  $N$ -мерном полимере, приводит к образованию полимерной молекулы размером  $(N+1)$ .

Крайняя единица статистического полимера определяется, как мономерная единица, которая имеет только одну связь с основной структурой статистического полимера. Давайте обозначим число крайних единиц в статистическом  $N$ -мерном полимере как  $U(N)$ . Очевидно, что разрыв связи в крайнем блоке с основной структурой статистического  $N$ -мерного полимера ведет к образованию  $(N-1)$ -мера.

Процессы полимеризации - деструкции в полимерной системе описываются как комбинации реакций статистических полимеров:



где  $Pol(N)$  является статистическим полимером, содержащим  $N$  единиц;  $M$  - мономер. Поскольку реакция (10.2), в свою очередь, может быть записана в виде комбинация реакций (10.1), их можно рассматривать как независимых реакции. Поскольку процесс полимеризации определяется вакансиями, в то время разрушения - по крайней единице, реакции (10.1) можно записать в следующем виде:



где  $Ex$  это крайняя единица. Если нет сшивки форм, значения  $V(N)$ ,  $U(N)$  задаются следующими рекуррентными уравнениями [9]:

$$V(N + 1) = V(N) + m - 1 = 2 + N \cdot (m - 1) \quad (10.4)$$

$$U(N + 1) = U(N) + 1 - \frac{mU(N)}{V(N)} = 1 + U(N) \left[ 1 - \frac{m}{V(N)} \right] \quad (10.5)$$

где  $m$  максимальное число возможных ветвей (функциональность минус один). Скорость независимых химических реакции, как (10.1) определяется

$$\begin{cases} W_+(N) = K_+[N(m - 1) + 2]C_N C_1 \\ W_-(N) = K_-U(N) \cdot C_N \end{cases} \quad (10.6)$$

где  $W_+$ ,  $W_-$  и  $K_+$ ,  $K_-$  являются скоростью и константами скорости прямой и обратной реакции, соответственно, и  $C_N$  является концентрация (молярная доля)  $N$ -мер. Для равновесия,

$$W_+(N) = W_-(N+1) \Rightarrow \frac{C_{N+1}}{C_1 C_N} = \frac{K_+ [N(m-1) + 2]}{K_- U(N+1)} = K_r(N) \quad (10.7)$$

$$K_+ = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \quad (10.8)$$

$$K_- = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \quad (10.9)$$

$$K_r(N) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{V(N)}{U(N+1)} \quad (10.10)$$

где:  $T$  - температура,

$R$  – Универсальная газовая постоянная;

$$K_0 = \frac{K_1}{K_2} \text{ и } \Delta E = E_{a1} - E_{a2}.$$

Метод статистического полимера может быть использован также для описания многокомпонентных систем, соответствующие уравнения получены в работах [8].

### 10.3. Образование поперечных связей

Рассмотрим сшивки, как связи между двумя мономерными единицами внутри одной и той же макромолекулы. Таким образом, сшивка может образовываться только между мономерными единицами, обладающими вакансиями. Каждая вакансия может участвовать в формировании сшивки с мономерными единицами, обладающими вакансиями. Таким образом, суммарное количество возможностей формирования кольца

$$C_r = \frac{1}{2} V(N) [N - 1 - B_0(N)] \quad (10.14)$$

где  $B_0(N)$  Число мономерных единиц, которые не имеют вакансий. Значение  $B_0(N)$  можно оценить из

$$B_0(N+1) = B_0(N) + \frac{B_1(N)}{V(N)} \quad (10.15)$$

принимая во внимание, что для мономерными единиц с  $s$  вакансиями ( $1 \leq s \leq (m-1)$ ):

$$B_s(N+1) = B_s(N) + (s+1) \frac{B_{(s+1)}(N)}{V(N)} - s \frac{B_s(N)}{V(N)} \quad (10.16)$$

$$B_m \equiv U(N) \quad (10.17)$$

Скорость реакции образования сшивки является

$$W_{c+} = K_{c+} C_r \quad (10.18)$$

Скорость реакции разрушения сшивки является

$$W_{c-} = K_{c-} G_r \quad (10.19)$$

где  $G_r(N)$  число сшивок; в то время как  $K_{c+}$  и  $K_{c-}$  константы образования и разрушения сшивки, соответственно.

При равновесии:

$$W_{c+} = W_{c-} \Rightarrow K_{c+} C_r = K_{c-} G_r \quad (10.20)$$

$$K_{cr} = \frac{K_{c+}}{K_{c-}} = \frac{G_r}{C_r} = \frac{2G_r}{V(N)[N - B_0(N) - 1]} \quad (10.21)$$

Образование сшивки уменьшает количество вакансий и крайних единиц:

$$V'(N) = (m-1)N + 2 - 2G_r \quad (10.22)$$

$$U^{(c+1)}(N) = U^{(c)}(N) - mU^{(c)}(N) \frac{G_r(N)}{V(N)} \quad (10.23)$$

или

$$U(l) = U^0 \prod_{k=1}^l \left[ 1 - \frac{2m}{V^0 - 2(k-1)} \right] \quad (10.24)$$

где индекс “0” означает несшитое состояние,  $l$  – число сшивок.



Формирование кольца снижает как количество вакансий, так и крайних единиц, поэтому можно предположить, что слабая склонность к образованию колец, не оказывает существенного влияния на весовое распределение полимеров.

#### 10.4. Термодинамические функции несшитых статистических полимеров. Неравновесное состояние

Из уравнения (10.10) получим

$$\frac{\Delta S^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT} + \ln K_0 - \frac{\Delta E_a}{RT} + \ln V_{\Sigma}(N) - \ln U_{\Sigma}(N+1) \quad (10.25)$$

Однако, тепловой эффект реакции полимеризации

$$\Delta H^0 = \Delta E_a = 2\varepsilon_0 \quad (10.26)$$

где  $\varepsilon_0$  энергия вакансии (все вакансии считаются эквивалентными). Из уравнения (10.25) и (10.26) получим

$$\Delta S^0(N) = R[\ln K_0 + V_{\Sigma}(N) - \ln U_{\Sigma}(N+1)] \quad (10.27)$$

однако

$$\Delta S^0(1) = R[\ln K_0 + \ln V_{\Sigma}(1) - \ln U_{\Sigma}(2)] \quad (10.28)$$

Принимая во внимание, что  $V_{\Sigma}(1) = (m+1)$ , и  $U_{\Sigma}(2) = 2$  [9], получим

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0(1)}{R} + \ln \frac{2}{m+1} \quad (10.29)$$

И соответственно:

$$\Delta S^0(N) = \Delta S^0(1) + R \ln \frac{2V_{\Sigma}(N)}{(m+1)U_{\Sigma}(N+1)} \quad (10.30)$$

Химический потенциал статистического полимера с длиной цепи  $N$  задается следующим уравнением:

$$\mu^0(N) = \varepsilon_0 V_{\Sigma}(N) - T \left[ N S^0(1) + N \Delta S^0(1) + R \sum_{n=1}^N \ln \frac{2V_{\Sigma}(n-1)}{(m+1)U_{\Sigma}(n)} \right] \quad (10.31)$$

где  $C_N$  концентрация молекул размером  $N$ ;  $S^0(1)$  – энтропия мономера.

Рассмотрим химический процесс в неравновесной полимерной системе, описанной в линейном приближении:

$$\{C_{1n}\} \rightarrow \{C_{2n}\} \quad (10.32)$$

где индексы “1” и “2” соответствуют начальным и конечным состояниями, соответственно. Энергия Гиббса в этих состояниях дается

$$\Delta G_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{1n}^0 + RT \ln C_{1n}) C_{1n} \quad (10.33)$$

$$\Delta G_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{2n}^0 + RT \ln C_{2n}) C_{2n} \quad (10.34)$$

Движущей силой процесса (10.32) является

$$\Delta G = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_n^0 + RT \ln C_n) C_n = \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n C_n = \sum_{n=1}^{\infty} \Omega_n \quad (10.35)$$

где  $\Omega_n = \mu_n C_n$ .

Описание нелинейных ситуаций может быть осуществлено в том же стиле, с использованием методы динамического хаоса [10].

## 10.5. Сочетание методов статистического полимера и фрактальных методов

Рассмотрим статистическую молекулу полимера размером  $N$  ( $N \rightarrow \infty$ ), как фрактал с размерностью  $D_f$ . Такой подход можно сравнить с принятой практикой строительства фрактальных кластеров методом Монте-Карло путем случайного добавления новых блоков. Единственное отличие - статистического полимера заключается в автоматическом случайном выборе и он содержит все возможные случайные структуры построенных кластеров (конечно, если они содержат такое же число единиц). Мы можем предположить, что статистическую молекулу полимера размером  $N$ , можно рассматривать как среднюю структуру, полученную после бесконечного числа операций конструирования  $N$ -мерных кластеров.

Отметим некоторые очевидные преимущества статистического полимерного подхода по сравнению с методом Монте-Карло при строительстве кластера:

- (1) Метод Монте-Карло не является строго случайным, что вызывает целый ряд ошибок, которые сокращаются и исчезают только для  $\infty$ -мерных кластеров;
- (2) Применение метода Монте-Карло в 3-мерных систем слишком сложно, в то время как метод статистического полимера применяется во всех ситуациях, которые предлагает гораздо больше свободы исследователю;
- (3) Метод Монте-Карло дает численные результаты, в то время как метод статистического полимера позволяет Получение аналитических выражений (по крайней мере, для всех аддитивных параметров макромолекул и полимерных систем);
- (4) для получения того же результата, метод Монте-Карло требует гораздо больше вычислений.

Поскольку мы рассматриваем статистические  $N$ -меры (при очень больших значениях  $N$ ), как случайные, фракталоподобные объекты, мы должны определить характерный размерность (размер) фрактального статистического полимера. Определим характерный размер фрактальной статистической молекулы полимера размером  $N$  (при очень больших значениях  $N$ ) следующим образом:

$$Z(N) = d_0 \sum_{k=1}^N W_k(N)$$

$$W_k(N) = \begin{cases} 1 & \text{if } R_k(N) \geq 1 \\ R_k(N) & \text{for } R_k(N) < 1 \end{cases} \quad (10.36)$$

где  $d_0$  характеристический размер мономерной единицы ( $d_0 = \sqrt[3]{v_0}$ ,  $v_0$  объем мономерной единицы), и параметр  $R_k(N)$  (наличие) характеризует распределение мономерных единиц внутри статистического полимера [9]. Поскольку справедливость фрактального подхода предполагается, объем и площадь поверхности такого N-мера даются

$$V_f = V(N) \sim [Z(N)]^{D_f} \quad (10.37)$$

$$A_f = A(N) \sim [Z(N)]^{D_f-1} \quad (10.38)$$

где:  $D_f$  - фрактальная размерность.

С другой стороны, те же самые параметры, легко оценить из общего числа мономерных единиц:

$$V_p = V(N) = N v_0 \quad (10.39)$$

$$A_p = A(N) = N a_0 = \alpha_s N (v_0)^{2/3} \quad (10.40)$$

где  $a_0$  площадь поверхности на мономерную единицу, а  $\alpha_s$  коэффициент нормализации.

В соответствии с предположением, сделанным выше, уравнения (10.36)-(10.38) должно быть правильным для очень больших N, а для низких и умеренных значений N, они не корректны. Это означает, что общее расхождение между значениями, полученными из уравнений (10.37)-(10.40) велико при малых N. Однако оно уменьшается при значении N стремящемся к бесконечности, и для него характерны следующие функциональные зависимости [8]:

$$\Phi_v = \Phi_v(N_1, N_2) = \frac{1}{4(N_2 - N_1 + 1)} \times \sum_{N=N_1}^{N_2} \left[ \frac{V_f(N)}{V_p(N)} - \frac{V_p(N)}{V_f(N)} \right]^2 \quad (10.41)$$

$$\Phi_A = \Phi_A(N_1, N_2) = \frac{1}{4(N_2 - N_1 + 1)} \times \sum_{N=N_1}^{N_2} \left[ \frac{A_f(N)}{A_p(N)} - \frac{A_p(N)}{A_f(N)} \right]^2 \quad (10.42)$$

Функционал (10.41) использовали для компьютерной обработки уравнений (10.36), (10.37), (10.39). При различных значениях  $m$ , с минимизацией функционала (10.41); изменяемым параметром оптимизации был  $D_f$ .

Мы видим, что относительное расхождение между кривыми  $V_f(N)$  и  $V_p(N)$  очень велико при малых  $N$ , но увеличивается при больших значениях  $N$ . Относительный квадрат отклонения  $(\Phi_v)_{min} = 0.052$  (относительная ошибка около 0.24) и обусловлено в основном начальными участками обеих кривых, что является достаточно хорошим для корреляции с одним параметром оптимизации. В этом случае, фрактальная размерность имеет величину  $D_f=2.32$ .

В общем случае, конечно, фрактальная размерность зависит от  $m$ :

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow 1} D_f &= 1 \\ \lim_{m \rightarrow \infty} D_f &= 3 \end{aligned}$$

**Применимость метода статистического полимера.** Метод статистического полимера позволяет моделировать не только полимеры, но и гели, различные композиты, ассоциаты в полярных жидкостях и т.д.

Сочетание методов фрактального и метода статистического полимера можно применять ко всем объектам, описываемым фрактальной теорией, в первую очередь к случайным фракталам.

Метод статистического полимера может быть очень эффективным для решения многочисленных проблем материаловедения, потому что многие из широко распространенных материалов обладают фрагментами, похожими на макромолекулы. Тем не менее, в таких случаях следует принять во внимание, что есть два вида взаимодействий: внутри макромолекулы, как фрагменты ("сильные" взаимодействия) и между ними ("слабые" взаимодействия). "Слабые"

взаимодействия определяют, в первую очередь, механическую стабильность, проницаемость, а иногда и адгезионные свойства материала.

Метод статистического полимера основан на рассмотрении усредненных структур всех возможных макромолекул того же веса. Выведены уравнения, позволяющие оценить все аддитивных параметров макромолекул и их систем. Статистический метод полимера позволяет моделировать разветвленные сшитые макромолекулы и их системы, находящихся в равновесном или неравновесном состоянии. Фрактальное рассмотрение статистического полимера позволяет моделировать все виды случайных фрактальных и других объектов, изучаемых фрактальной теорией. Метод статистического полимера применим не только к полимерам, но также и композитам, гелям, ассоциатам в полярных жидкостях и другим агрегатам.

## **10.6. Описание состояния коллоидных растворов оксида кремния с точки зрения статистической физики.**

Этот раздел основывается на представлении, заключающимся в том, что коллоидный раствор оксида кремния – кремнезоль, состоит из очень большого числа взаимодействующих друг с другом частиц, которые находятся в непрерывном движении.

Он посвящен изучению идеализированной системы сталкивающихся, но не взаимодействующих частиц золя. Для упрощения подхода рассмотрим идеальную систему монодисперсных коллоидных частиц. Поскольку частицы золя значительно больше молекул растворителя, в котором они находятся, то их взаимодействиями с молекулами растворителя можно пренебречь и рассматривать эту систему, как взвесь частиц золя в некой непрерывной среде – континууме. Частицы золя большую часть времени движутся свободно и не сталкиваются друг с другом. Они взаимодействуют только при столкновениях, в результате которых скорость и направление движения каждой из сталкивающихся частиц изменяется. Поэтому траектория движения частиц в золе представляет собой ломаную линию.

К такой системе могут быть применены, с определенным допущением, законы идеальных газов. Рассмотрим систему из  $N$  частиц, заполняющих некоторый объем пространства  $V$ . Распределение частиц в пространстве описывается посредством функции:

$$C_n = C_n(t, \vec{r}) \quad (10.43)$$

Эта функция зависит от времени и координат. Эта функция называется счетной концентрацией и определяется следующим образом. Разобьем пространство, заполненное частицами, на малые части и рассмотрим одну из этих частей, объем которой обозначим  $dV$ . Объем  $dV$  называется физически бесконечно малым, если число  $dN$  частиц внутри него существенно меньше полного числа  $N$  частиц в объеме  $V$ , но, при этом, во много раз больше единицы:  $1 \ll dN \ll N$ . Положение объема  $dV$  в пространстве можно задать при помощи радиус-вектора  $\vec{r}$  одной из его точек. Счетной концентрацией частиц в данном месте пространства называется отношение числа  $dN$  частиц в объеме  $dV$  к величине этого объема:

$$C_n(t, \vec{r}) = \frac{dN}{dV} \quad (10.44)$$

Так как при своем движении частицы могут входить в объем  $dV$  и выходить из него, то число частиц  $dN$  в этом объеме, строго говоря, будет изменяться со временем. Поэтому концентрация является функцией не только радиус-вектора  $\vec{r}$ , но и времени  $t$ . Путем интегрирования уравнения (10.44), получим число  $N$ , равное количеству частиц в объеме  $V$ :

$$N = \int_V C_n(t, \vec{r}) dV \quad (10.45)$$

Когда частицы распределены по объему сосуда в среднем равномерно, их концентрация всюду одинакова и формула (10.45) принимает вид:

$$N = C_n \cdot V \quad (10.46)$$

Физический смысл счетной концентрации, может быть определен, как число частиц в единичном объеме. В самом деле, положив  $V = 1 \text{ м}^3$ , получим  $C_n = N$ .

Рассмотрим вероятность того, что одна произвольно выбранная частица золя в момент времени  $t$  окажется в объеме  $dV$ :

$$dW = \frac{dN}{N} \quad (10.47)$$

При этом можно получить величину плотности вероятности:

$$w(t, \vec{r}) = \frac{dW}{dV} \quad (10.48)$$

Плотность вероятности еще называется функцией распределения частиц золя в пространстве. Эта функция связана со счетной концентрацией золя следующим простым соотношением:

$$C_n(t, \vec{r}) = Nw(t, \vec{r}) \quad (10.49)$$

Для случая монодисперсных частиц, можно легко получить выражение для массовой концентрации частиц золя в единице объема:

$$C(t, \vec{r}) = m_p C_n(t, \vec{r}) \quad (10.50)$$

где:  $m_p$  – масса одной частицы золя. Для сферических частиц золей диаметром  $d_p$ , при плотности вещества золя  $\rho$ , она равна:

$$m_p = V_p \rho = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho \quad (10.51)$$

В случае полидисперсной системы, необходимо ввести новую функцию для счетной концентрации, которая еще зависит и от массы частиц соответствующего размера -  $C_{nm}(t, m_p, \vec{r})$ . Соответственно, выражение для массовой концентрации примет вид:



$$C_n(t, \vec{r}) = \int_0^{\infty} \varphi(m_p) C_{nm}(t, m_p, \vec{r}) dm_p \quad (10.52)$$

где:  $\varphi(m_p)$  – функция распределения частиц по массе в золе. Однако, для упрощения описания и анализа системы частиц золя мы остановимся на упрощенном случае монодисперсного золя.

Для описания микроскопического состояния золя используют функцию

$$f = f(t, \vec{r}, \vec{v}) \quad (10.53)$$

Эта функция зависит от времени  $t$ , радиус-вектора  $\vec{r}$  и вектора скорости  $\vec{v}$ , и называется функцией распределения. Она определяется следующим образом. Рассмотрим частицы, которые в момент времени  $t$  оказались в объеме  $dV$  при радиус-векторе  $\vec{r}$ . Число таких частиц -  $dN$ . Движение каждой частицы характеризуется некоторым вектором скорости  $\vec{v}_i$ , где  $i$  - номер частицы.

Построим воображаемую прямоугольную систему координат, на осях которой будем откладывать значения проекций  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  вектора скорости каждой из частиц в этом объеме. Пространство, образованное при помощи этой системы координат, называется пространством скоростей. Выделим в пространстве скоростей небольшой (физически бесконечно малый) объем:  $d^3v$  - величина этого объема. Его положение в пространстве скоростей зададим вектором  $\vec{v}$ , который начинается в начале координат и заканчивается в какой-нибудь точке внутри объема  $d^3v$ . Векторы скорости некоторого количества частиц, из числа  $dN$ , заканчиваются в этом объеме:  $\vec{v}_1 \in d^3v$ . Положим их число равно  $dN'$ . Причем это число удовлетворяет неравенствам  $1 \ll dN' \ll dN$ . Функция распределения (10.53) определяется как отношение числа частиц  $dN'$  к величине произведения объемов  $dV$  и  $d^3v$ :

$$f(t, \vec{r}, \vec{v}) = \frac{dN'}{dV d^3v} \quad (10.54)$$

Из этого определения следует, что число частиц  $dN'$ , которые в момент времени  $t$ , оказались в объеме  $dV$ , при радиус-векторе  $\vec{r}$ , а их

векторы скоростей, заканчиваются в объеме  $d^3v$ , при векторе  $\vec{v}$ , можно вычислить, если известна функция распределения (10.53). Разделив переменные и интегрируя уравнение (10.54) по объему, а затем, разделив его на  $dV$ , и учитывая, что интегрирование производится по пространству скоростей, получим равенство:

$$C_n(t, \vec{r}) = \int f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3v \quad (10.55)$$

Это уравнение связывает концентрацию частиц с их функцией распределения. Величину элементарного объема  $d^3v$  в пространстве скоростей можно представить в виде произведения дифференциалов, относящихся к разложению вектора скорости  $\vec{v}$  по осям координат, что превращает интеграл (10.55) в тройной интеграл:

$$C_n(t, x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t, x, y, z, v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (10.56)$$

где интегрирование производится по всем возможным значениям величин  $v_x, v_y$  и  $v_z$ .

Согласно определению (10.47), можно определить вероятность того, что одна произвольно взятая частица золя в момент времени  $t$  находится в объеме  $dV$ , а ее скорость - в объеме  $d^3v$  пространства скоростей. Соответствующая плотность вероятности определяется как отношение

$$w(t, \vec{r}, \vec{v}) = \frac{dW}{dV d^3v} \quad (10.57)$$

Из формулы (10.54) следует, что плотность вероятности связана с функцией распределения (10.53) соотношением

$$f(t, \vec{r}, \vec{v}) = Nw(t, \vec{r}, \vec{v}) \quad (10.58)$$

Распределение частиц по скоростям называется изотропным, если функция распределения зависит только от модуля  $v$  вектора скорости  $\vec{v}$ , и не зависит от его направления:  $f = f(t, \vec{r}, v)$ . При таком

распределении частиц по скоростям потоки частиц, летящих в различных направлениях, одинаковы. Другими словами, все направления движения частиц в пространстве равноценны. В таком случае средняя скорость направленного движения частиц, очевидно, должна быть равна нулю:  $\vec{u} = 0$ . Это означает, что направленное движение частиц отсутствует. Такая ситуация характерна для тех случаев, когда в системе отсутствует перемешивание и когда частицы золя достаточно малы, и эффектом седиментации частиц, под действием гравитации, можно пренебречь.

Важным фактором, определяющим поведение золя, являются средние скорости движения частиц золя. Для их определения положим, что  $dN$  есть число частиц в объеме  $dV$ . Найдем среднее значение  $\bar{v}$  модуля  $v$  вектора скорости частиц. Для этого, следует просуммировать модули скоростей всех частиц, находящихся в объеме  $dV$ , и, полученную сумму, разделить на число частиц:

$$\bar{v} = \frac{1}{dN} \sum_i v_i \quad (10.59)$$

где индекс  $i$  обозначает номера частиц, находящихся в объеме  $dV$ .

Так как объем  $d^3v$  в пространстве скоростей достаточно мал, для тех частиц, скорости которых заканчиваются в этом объеме, можно положить  $\vec{v}_i = \vec{v}$  при  $\vec{v}_i \in d^3v$ , где  $\vec{v}$  – произвольный вектор, заканчивающийся в объеме  $d^3v$ . Поэтому сумма модулей скоростей этих частиц будет равна произведению модуля  $v$  скорости одной частицы на их число  $dN'$ :

$$v dN' = v f(t, \vec{r}, \vec{v}) dV d^3v \quad (10.60)$$

Сумма модулей скоростей всех частиц в объеме  $dV$  будет равна интегралу по пространству скоростей от этого выражения:

$$\sum_i v_i = dV \int v f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3v \quad (10.70)$$

Подстановка этой суммы в формулу (10.59) с учетом (10.44) дает

$$\bar{v} = \frac{1}{C_n} \int v f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3v \quad (10.71)$$

Собственно, это уравнение представляет собой момент 1-го порядка функции трехмерного распределения вероятностей. Аналогичным образом можно вывести формулы для моментов других порядков функции распределения вероятностей. Например, для средних значений  $\bar{\vec{v}}$  и  $\overline{v^2}$  вектора скорости и квадрата его модуля будем иметь следующие формулы

$$\bar{\vec{v}} \equiv \vec{u}(t, \vec{r}) = \frac{1}{C_n} \int \vec{v} f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3v \quad (10.72)$$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{C_n} \int v^2 f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3v \quad (10.73)$$

В общем случае вектор  $\vec{u}$  средней скорости частиц не равен нулю и является функцией от времени и радиус-вектора. Это означает, что в данный момент времени в данном месте пространства вся масса золя перемещается как целое в определенном направлении. Образно выражаясь, золь течет или его перемешивают в реакционном сосуде. При решении некоторых задач удобно считать, что частицы золя участвуют сразу в двух движениях: хаотическом тепловом и направленном. Направленное движение характеризуется вектором средней скорости  $\vec{u}$ .

Заметим, что интегрирование в формулах (10.71) - (10.73) производится по пространству скоростей при заданных значениях  $t$  и  $\vec{r}$ . Поэтому полученные после интегрирования выражения в общем случае будут представлять собой некоторые функции от времени и координат.

Величина

$$v_{RMS} \equiv \langle v \rangle = \sqrt{\overline{v^2}} \quad (10.74)$$

называется средней квадратичной скоростью частицы.

## 10.7. Анализ поведения кремнезоль с точки зрения распределения Максвелла-Больцмана

Рассмотрим кремнезоль, находящийся в состоянии термодинамического квазиравновесия. Функцию (10.53), описывающую распределение частиц золь в пространстве и по скоростям, можно найти при помощи канонического распределения Гиббса. Для этого следует рассматривать коллоидный раствор как ансамбль, каждая из частиц которого, является одной из его систем. При этом параметр в каноническом распределении Гиббса, следует понимать как совокупность пространственных координат  $x, y, z$  и проекций  $v_x, v_y, v_z$  вектора скорости частицы:

$$x \equiv \{x, y, z, v_x, v_y, v_z\} \equiv \{\vec{r}, \vec{v}\}$$

Согласно закону Гиббса плотность вероятности для одной из частиц в приближении идеального газа, для системы находящейся в состоянии термодинамического равновесия или близкого к равновесию состояния, будет иметь вид

$$w(\vec{r}, \vec{v}) = v \exp(-\beta \varepsilon(\vec{r}, \vec{v})) \quad (10.75)$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$  - обратная температура, а функция  $\varepsilon(\vec{r}, \vec{v})$  представляет собой следующее выражение:

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{2}mv^2 + U(\vec{r}) \quad (10.76)$$

Это выражение показывает ту часть энергии частицы, которая зависит от ее координат и скорости, т.е. сумма кинетической энергии поступательного движения частицы и ее потенциальной энергии. Это уравнение справедливо, если в пространстве имеется внешнее поле консервативной силы (например, на частицы действует сила тяжести). Кроме энергии, описанной в уравнении (10.76), частица обладает также внутренней энергией, которая в данной ситуации не оказывает существенного влияния на свойства ансамбля частиц, с точки зрения их взаимодействия друг с другом.

Зная плотность вероятности (10.75), функцию распределения найдем по формуле (10.58):

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = Nv \exp \left\{ -\beta \left( \frac{1}{2}mv^2 + U(\vec{r}) \right) \right\} \quad (10.77)$$

Функции (10.75) и (10.77) носят названия распределений Максвелла - Больцмана. Одной из характерных особенностей этих функций является то, что они зависят только от модуля вектора скорости и не зависят от его направления в пространстве. Иначе говоря, эти функции описывают изотропное распределение частиц по скоростям.

Функцию распределения (10.76) удобно представить в виде произведения двух функций:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = n(\vec{r}) \cdot w(\vec{v}) \quad (10.78)$$

Первая из них, представляет собой концентрацию частиц:

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp(-\beta U(\vec{r})) \quad (10.79)$$

Вторая является плотностью вероятности:

$$w(\vec{v}) = A \exp(-\alpha v^2) \quad (10.80)$$

здесь  $A$  - нормировочная постоянная, а величина  $\alpha$  – равна:

$$\alpha = \frac{\beta m}{2} = \frac{m}{2kT} \quad (10.81)$$

Постоянные  $n_0$  и  $A$  связаны соотношением:

$$n_0 A = Nv$$

Функцию (10.79) называют распределением Больцмана, а функцию (10.80) - распределением Максвелла. Первая описывает распределение частиц в пространстве, а вторая - их распределение по скоростям.

Подстановка функции (10.78) в равенство (10.55) приводит к условию нормировки для функции (10.80):

$$\int w(\vec{v}) d^3v = 1 \quad (10.82)$$

Разложив интеграл (10.82) по осям вектора скоростей частиц и используя выражение для интеграла Пуассона, найдем нормировочную постоянную:

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (10.83)$$

Используя полученное выражение (10.83) для нормировочной постоянной, запишем распределение Максвелла (10.80) следующим образом:

$$w(\vec{v}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha v^2) \quad (10.84)$$

Эту функцию можно представить в виде произведения трех функций:

$$w(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \quad (10.85)$$

Где

$$g(v_x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\alpha v_x^2) \quad (10.86)$$

есть так называемая функция Гаусса. Вычислим среднюю скорость и направленного движения частиц зоря по формуле для первого момента функции распределения, которая для функции распределения Максвелла - Больцмана принимает вид:

$$\vec{u} = \overline{\vec{v}} = \int \vec{v} w(\vec{v}) d^3v \quad (10.87)$$

Используя функцию (10.85), будем иметь для среднего значения проекции вектора скорости на ось  $x$  следующее выражение:

$$u_x \equiv \overline{v_x} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x g(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x$$

Как и следовало ожидать, для изотропного распределения частиц по скоростям, это выражение равняется нулю, потому, что равен нулю интеграл от нечетной функции  $v_x g(v_x)$ . Таким образом, средняя скорость направленного движения частиц, скорости которых распределены по закону Максвелла, равна нулю:  $\vec{u} = 0$ .

Отсюда, среднее значение квадрата проекции вектора скорости на ось  $x$ , составит:

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 w(\vec{v}) d^3v \quad (10.88)$$

Если разложить этот интеграл по осям пространства скоростей частиц и, подставив в него выражение (10.85), получим:

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x$$

Интегрирование этого выражения дает формулу:

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \quad (10.89)$$

В силу свойств случайных величин, когда среднее значение суммы двух случайных величин равно сумме средних значений этих величин, среднее значение квадрата модуля скорости будет равно:

$$\overline{v^2} = \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

Равновесная функция распределения (10.77) зависит от модуля вектора скорости и не зависит от его направления, т.е. описывает изотропное распределение частиц по скоростям, все направления



которых равноценны. Поэтому среднее значение квадрата проекции вектора скорости на любую ось не зависит от направления этой оси в пространстве:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

При этом

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

а с учетом формулы (10.88) будем иметь:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (10.90)$$

Используя определение (10.74), найдем среднюю квадратичную скорость частицы:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (10.91)$$

В силу того, что функция распределения Максвелла (10.80) зависит только от модуля вектора скорости и не зависит от его направления, в связи с этим, на поверхности сферы радиуса  $v$  в пространстве скоростей эта функция всюду принимает одно и то же значение. Число  $dN'$  частиц в объеме  $dV$ , модули скоростей которых принадлежат интервалу  $(v, v + dv)$  можно найти по формуле (10.54). Для этого подставим в эту формулу функцию (10.78) и объем сферического слоя:

$$d^3v = 4\pi v^2 dv$$

При этом получим:

$$dN' = nw(\vec{v})dV \cdot 4\pi v^2 dv$$

Величина

$$dN = ndV$$

есть число частиц в объеме  $dV$ .

По определению отношение

$$\frac{dN'}{dN} = w(\vec{v})4\pi v^2 dv$$

есть вероятность того, что одна из частиц имеет скорость, модуль которой лежит в интервале от  $v$  до  $v+dv$ .

Введем функцию  $F = F(v)$ , зависящую от модуля вектора скорости, при помощи соотношения

$$F(v)dv \equiv w(\vec{v})4\pi v^2 dv \quad (10.92)$$

Используя выражение (4.34), будем иметь

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp(-\alpha v^2) \quad (10.93)$$

Зависимость (10.93) называют функцией Максвелла. При  $v = 0$  функция (10.93) равна нулю:  $F(0)=0$ . При значении  $v_b$  модуля скорости, которое называется наиболее вероятной скоростью частицы, функция Максвелла имеет максимум. В интервале  $(0, v_b)$  она монотонно возрастает, а в интервале  $(v_b, \infty)$  монотонно убывает, стремясь к нулю при  $v \rightarrow \infty$ .

Так как выражение  $F(v)dv$  представляет собой вероятность, соответственно, интеграл от этого выражения равен единице:

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = 1 \quad (10.94)$$

Физический смысл функции Максвелла для газа можно пояснить следующим образом. Согласно определению вероятности выражение  $F(v)dv$ , есть доля частиц, модули скоростей которых лежат в интервале  $(v, v + dv)$ . При этом относительное количество частиц, скорости которых лежат в интервале от  $v_1$  до  $v_2$ , будет выражаться интегралом:

$$\frac{N\{v \in [v_1, v_2]\}}{N} = \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv$$

где  $N$  - полное число рассматриваемых частиц,  $N\{v \in [v_1, v_2]\}$  – число частиц, модули скоростей которых лежат в интервале  $[v_1, v_2]$ .

Найдем наиболее вероятную скорость частиц  $v_b$ , согласно необходимому условию экстремума функции. При этом значении, производная функции  $F = F(v)$  обращается в нуль. Приравняв нулю производную по параметру  $v$ , от выражения (10.93) найдем, что искомое значение наиболее вероятной скорости частиц равно:

$$v_b = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (10.95)$$

Подставив это значение в формулу (10.92), получим максимальное значение функции Максвелла

$$F_{max} = F(v_b) = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \quad (10.96)$$

Функция Максвелла (10.93) содержит в себе в качестве параметра величину  $\alpha$ , которая согласно формуле (10.81) зависит от температуры газа. Поэтому, функция Максвелла изменяется, когда происходит изменение температуры газа. Так же происходит изменение в распределении частиц по скоростям. Наиболее вероятная скорость частиц (10.95) увеличивается при возрастании температуры. Тогда как максимальное значение (10.96) функции Максвелла с ростом температуры уменьшается. При этом вид графической зависимости для функции Максвелла, при возрастании температуры, видоизменяется так, что максимум кривой смещается вправо (в сторону больших скоростей) и становится ниже, но площадь под кривой при этом остается равной единице.

Проанализируем, как изменяется с температурой распределение частиц по скоростям. С этой целью выберем некоторое произвольное значение скорости  $v_0$ . Относительные количества частиц  $N(v < v_0)/N$  и  $N(v > v_0)/N$  со скоростями, соответственно,

меньшими и большими, чем  $v_0$ , выражаются интегралами от функции Максвелла:

$$\frac{N(v < v_0)}{N} = \int_0^{v_0} F(v) dv \quad (10.97)$$

и

$$\frac{N(v > v_0)}{N} = \int_{v_0}^{\infty} F(v) dv \quad (10.98)$$

Нетрудно видеть, что с ростом температуры количество  $N(v < v_0)$  частиц со скоростями  $v < v_0$  монотонно уменьшается, а количество  $N(v > v_0)$  частиц со скоростями  $v > v_0$  увеличивается. Это свойство позволяет рассчитать количество частиц со скоростями выше определенного уровня, и соответственно определить количество частиц способных взаимодействовать между собой или с другими объектами, при необходимости преодоления определенных потенциальных барьеров.

## 10.8. Средняя длина свободного пробега коллоидной частицы

Коллоидные частицы в растворе находятся в непрерывном движении. Рассмотрим в первом приближении модель движения коллоидной частицы в приближении идеального газа. Считаем, что растворитель представляет собой некоторый континуум, не оказывающий воздействие на характер взаимодействия частиц между собой. Частицы представим в виде маленьких сплошных упругих шаров диаметра  $d$ , при соударении которых не происходит взаимодействия. Всю систему также представим в виде бесконечно большого сосуда, стенки которого не оказывают влияния на поведение коллоидных частиц в системе. Все частицы системы имеют одинаковый размер.

Каждая частица движется прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не столкнется с какой-нибудь другой частицей. В результате столкновения частица резко меняет направление своего движения,

после чего опять движется прямолинейно с постоянной скоростью до следующего столкновения.

При помощи этой модели вычислим среднее время между двумя последовательными соударениями одной, произвольно выбранной частицы с другими частицами коллоидного раствора. Столкновение выделенной частицы с другой частицей произойдет только в том случае, если центр последней окажется в момент сближения этих частиц на расстоянии от линии движения первой частицы меньшем, чем диаметр  $d$  частицы (Рисунок 10.1). Поэтому центры всех частиц, встречающихся на линии траектории выделенной частицы, за некоторое время  $\Delta t$ , и вынуждающих ее изменить направление своего движения, оказываются, в подходящий момент времени, внутри цилиндра радиуса  $\lambda$ , осью которого служит траектория рассматриваемой частицы. Разумеется, эта модель имеет смысл только в том случае, когда средняя длина  $\lambda$  свободного пробега частицы много больше, чем ее диаметр:  $\lambda \gg d$ .

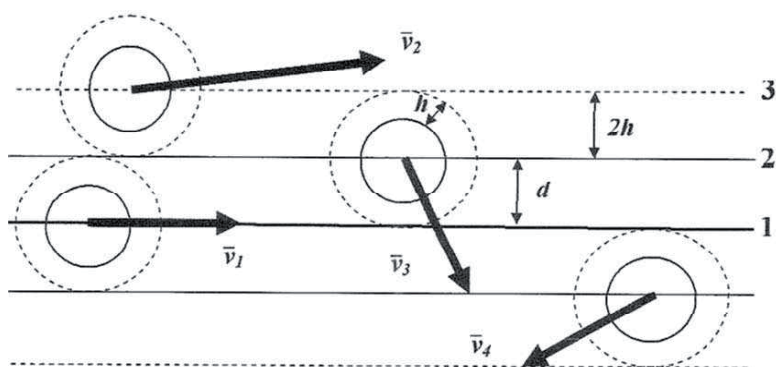


Рисунок 10.1. Столкновение частиц в золе.

1 – траектория движения выбранной частицы.

2 – граница объема пространства, в котором все находящиеся частицы должны столкнуться с выбранной частицей.

3 – граница объема пространства, в котором все находящиеся частицы столкнутся с выбранной частицей, если они окружены двойным электрическим слоем.

$d$  – диаметр частицы.

$h$  – положение максимума потенциального барьера, созданного двойным электрическим слоем вокруг частицы золя.

Так как частицы, с которыми сталкивается выделенная частица, не являются неподвижными, в качестве средней скорости частицы следует взять среднюю скорость ее движения относительно других

частиц, а не относительно стенок сосуда. Относительная скорость есть разность скоростей двух частиц:

$$\overrightarrow{v_{\text{отн}}} = \overrightarrow{v_1} - \overrightarrow{v_2} \quad (10.99)$$

Возведем это равенство в квадрат:

$$\overrightarrow{v_{\text{отн}}}^2 = \overrightarrow{v_1}^2 - 2\overrightarrow{v_1}\overrightarrow{v_2} + \overrightarrow{v_2}^2 \quad (10.100)$$

Поскольку среднее значение суммы равно сумме средних значений слагаемых величин, то будем иметь

$$\overrightarrow{v_{\text{отн ср}}}^2 = \overrightarrow{v_{1 \text{ ср}}}^2 - 2\overrightarrow{v_{1 \text{ ср}}}\overrightarrow{v_{2 \text{ ср}}} + \overrightarrow{v_{2 \text{ ср}}}^2 \quad (10.101)$$

Поскольку в этом приближении мы приняли, что распределение по размерам частиц носит унимодальный характер, и среднее значение скорости для всех частиц одинаково:

$$\overrightarrow{v_{1 \text{ ср}}}^2 = \overrightarrow{v_{2 \text{ ср}}}^2 = \overrightarrow{v_{\text{ср}}}^2 \quad (10.102)$$

Скорости  $\overrightarrow{v_1}$  и  $\overrightarrow{v_2}$  двух частиц являются статистически независимыми случайными величинами, поэтому будем иметь:

$$v_{\text{отн ср}}^2 = 2v_{\text{ср}}^2 \quad (10.103)$$

Поэтому в качестве средней скорости относительного движения частиц можно взять среднеквадратичную скорость частиц:

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \quad (10.104)$$

За время  $\Delta t$ , рассматриваемая частица пройдет путь

$$l = \langle v_{\text{отн}} \rangle \Delta t \quad (10.105)$$

На этом пути она сталкивается со всеми частицами, оказавшимися внутри цилиндра. Число этих частиц равно произведению счетной концентрации частиц  $n$  на объем цилиндра, т.е.  $n\pi d^2 l$  или  $n\sigma l$ , где величина

$$\sigma = \pi d^2 \quad (10.106)$$

называется эффективным сечением частицы. Среднее время между двумя последними столкновениями выделенной частицы с другими частицами найдем, разделив время  $\Delta t$  на число столкновений:

$$\tau = \frac{\Delta t}{n\sigma l} \quad (10.107)$$

После преобразований перейдем к формуле

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n} \quad (10.108)$$

Величина  $\nu$ , обратная времени  $\tau$ , представляет собой среднее число столкновений одной из частиц коллоидного раствора с другими частицами за единицу времени:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n \quad (10.109)$$

Средняя длина  $\lambda$  свободного пробега частицы равна произведению средней скорости на среднее время между столкновениями:

$$\lambda = \langle v \rangle \tau \quad (10.110)$$

отсюда найдем, что

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} \quad (10.111)$$

Учитывая выражение для эффективного сечения частицы, получим:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (10.112)$$

Произведем оценку средней скорости теплового движения и длины свободного пробега частиц.  $n = m/m_q$  – частичная концентрация коллоидных частиц [ $\text{м}^{-3}$ ];  $m$  – массовая концентрация

коллоидного раствора  $[кг/м^3]$ ;  $m_q = \rho V_q$  - масса коллоидной частицы  $[кг]$ ,  $\rho$  – плотность вещества коллоидной частицы  $[кг/м^3]$ ,  $V_q = \pi d^3/6$  - объем коллоидной частицы  $[м^3]$ . Отсюда масса коллоидной частицы равна:

$$m_q = \frac{\rho \pi d^3}{6} \quad (10.113)$$

Соответственно частичная концентрация составит:

$$n = \frac{6m}{\rho \pi d^3} \quad (10.114)$$

Отсюда итоговая формула для длины свободного пробега коллоидной частицы примет вид:

$$\lambda = \frac{\rho d}{6\sqrt{2}m} \quad (10.115)$$

Из этой формулы видно, что при фиксированной массовой концентрации коллоидного раствора длина свободного пробега коллоидной частицы будет расти пропорционально ее диаметру, так как при этом уменьшается их частичная концентрация. При фиксированном размере частиц, длина их свободного пробега будет уменьшаться обратно пропорционально массовой концентрации коллоидного раствора. Результаты проведенных расчетов представлены на Рисунках 10.2 и 10.3.

Полученные результаты показывают, что в области малых концентраций золей, до 10 г/л, происходит резкое снижение длины свободного пробега частиц золя. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к более плавному снижению этой величины.

Учитывая, что средние скорости коллоидных частиц имеют распределение Максвелла, то среднеквадратичная скорость коллоидных частиц составит:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_q}} \quad (10.116)$$

Здесь:  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура.



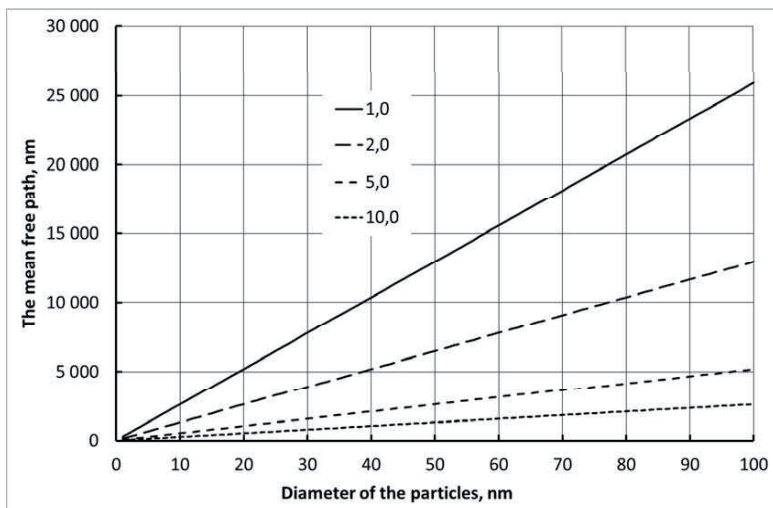


Рисунок 10.2. Результаты расчета длины свободного пробега частиц кремнезоль в зависимости от их диаметра, при различной массовой концентрации: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 (г/л).

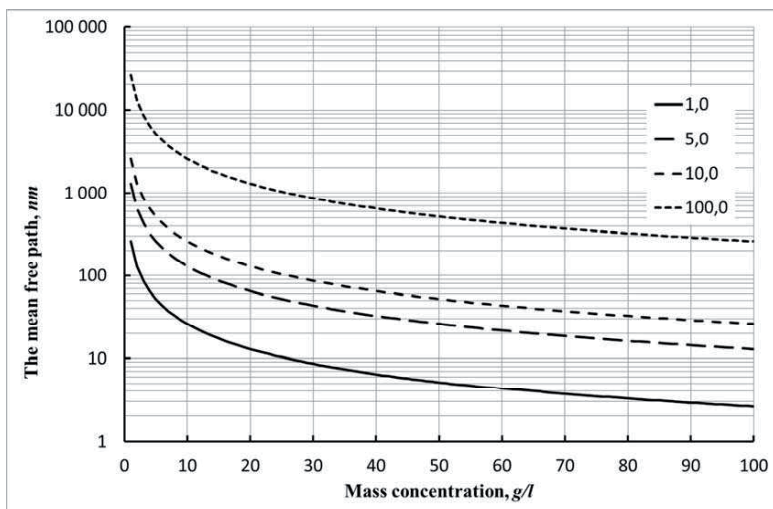


Рисунок 10.3. Результаты расчета длины свободного пробега частиц кремнезоль в зависимости от его массовой концентрации, для частиц различного диаметра: 1,0; 5,0; 10,0; 100,0 (нм).

Учитывая формулу для массы коллоидной частицы, получим:

$$\langle v \rangle = 3 \sqrt{\frac{2kT}{\rho \pi d^3}} \quad (10.116)$$

Результаты расчетов средней скорости движения частиц кремнезоля представлены на Рисунках 10.4 и 10.5.

Теперь можно легко найти среднюю частоту столкновений коллоидной частицы с другими частицами:

$$v = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = \frac{36m}{\rho d} \sqrt{\frac{kT}{\rho \pi d^3}} \quad (10.117)$$

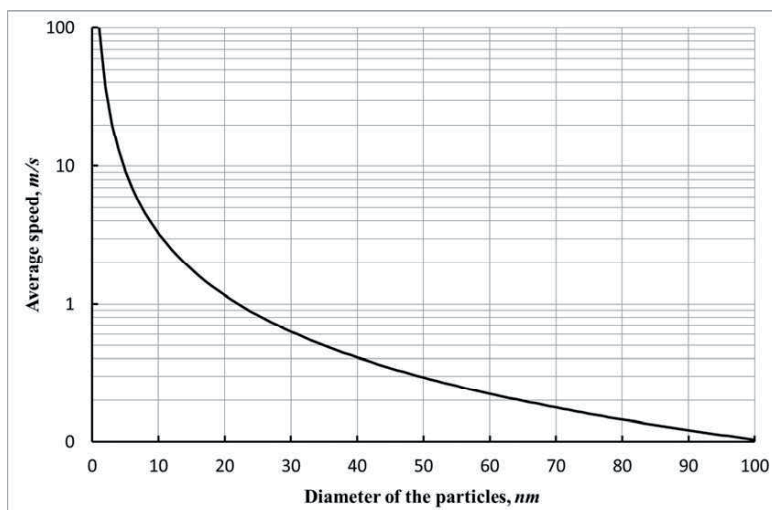


Рисунок 10.4. Результаты расчетов средней скорости движения частиц кремнезоля.

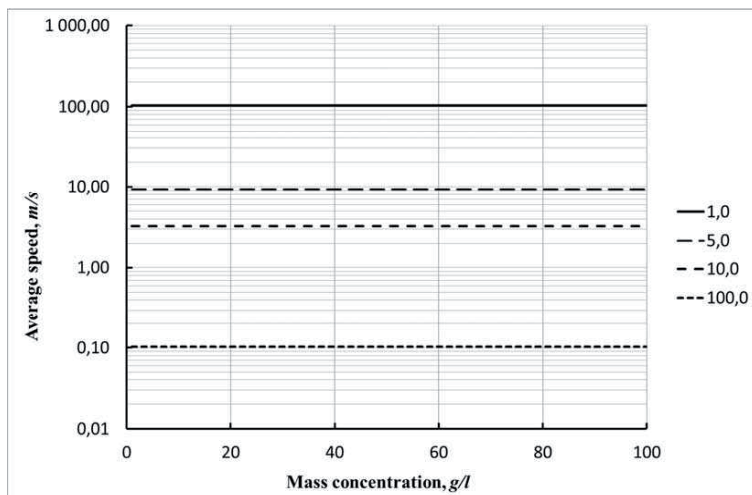


Рисунок 10.5. Результаты расчетов влияния массовой концентрации на величину средней скорости движения частиц кремнезоля, для частиц различного диаметра: 1,0; 5,0; 10,0; 100,0 (нм).

Результаты расчетов частоты столкновений частиц кремнезоля в зависимости от размеров частиц и массовой концентрации кремнезоля представлены на Рисунках 10.6 и 10.7.

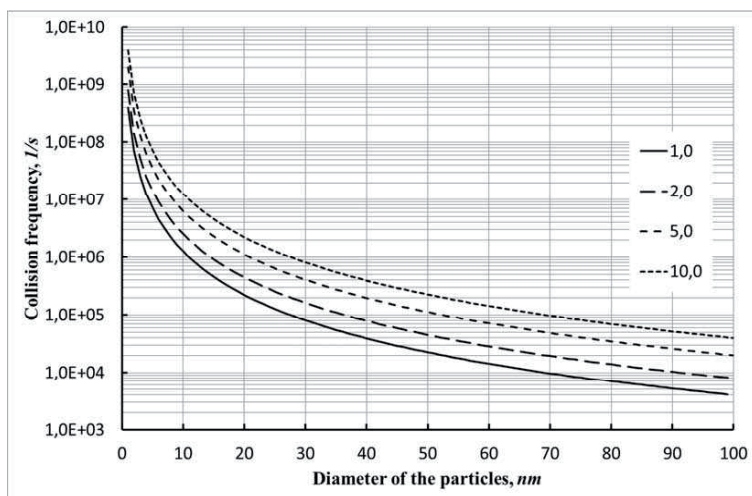


Рисунок 10.6. Результаты расчета частоты столкновений частиц кремнезоля в зависимости от их диаметра, при различной массовой концентрации: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 (г/л).

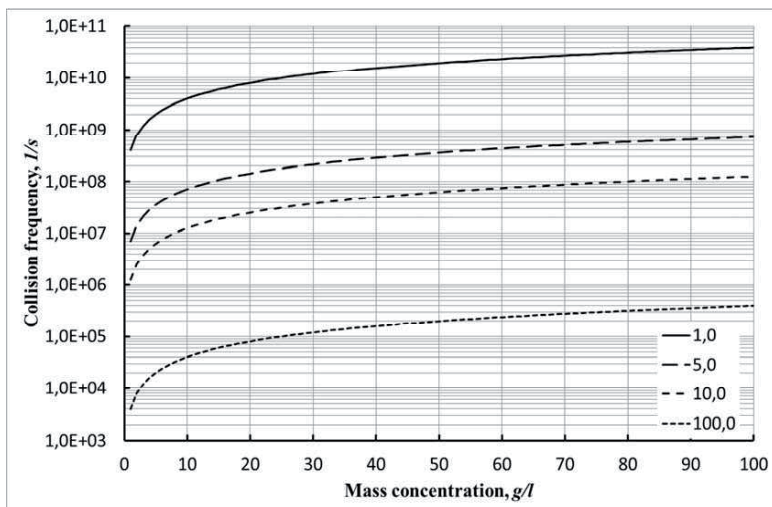


Рисунок 10.7. Результаты расчетов влияния массовой концентрации на величину частоты столкновений частиц кремнезоля, для частиц различного диаметра: 1,0; 5,0; 10,0; 100,0 (нм).

Рассмотрим более сложную модель, где частицы представляют собой не упругие шары, а имеют вокруг себя двойной электрический слой и подчиняются действию теории ДЛФО. В этом случае толщина двойного электрического слоя будет составлять некую величину  $h$ . Эта величина соответствует положению максимума потенциального барьера в рамках теории ДЛФО [11]. Отсюда изменится величина эффективного сечения частицы – уравнение (10.106), и соответственно составит величину:

$$\sigma = \pi(d + 2h)^2 \quad (10.118)$$

Отсюда уравнение (10.112) для средней длины  $\lambda$  свободного пробега частицы преобразуется к виду:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(d + 2h)^2 n} = \frac{\rho d^3}{6\sqrt{2}(d + 2h)^2 m} \quad (10.119)$$

Теперь, учитывая уравнение (10.119), можно легко найти среднюю частоту столкновений коллоидной частицы с другими частицами с учетом теории ДЛФО. Для упрощения вывода соответствующих

уравнений предположим, что двойной электрический слой не изменяет массу частицы как таковую:

$$v = \frac{36(d+2h)^2 m}{\rho d^3} \sqrt{\frac{kT}{\rho \pi d^3}} \quad (10.120)$$

Отсюда, если выразить толщину двойного электрического слоя, через доли от диаметра частиц:

$$\alpha = \frac{h}{d} \quad (10.121)$$

Получим относительное изменение длины свободного пробега для частиц золя, в зависимости от относительной толщины двойного электрического слоя:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{(1-2\alpha)^2} \quad (10.122)$$

где:  $\lambda_0$  – длина свободного пробега для частиц без двойного электрического слоя, в соответствии с формулой (10.115).

Отсюда, также следует уравнение для относительного изменения частоты соударений частиц золя, в зависимости от относительной толщины двойного электрического слоя:

$$\frac{v}{v_0} = (1-2\alpha)^2 = \beta \quad (10.123)$$

где  $v_0$  – частота соударений для частиц без двойного электрического слоя, в соответствии с формулой (10.117). Соответственно, получается:

$$\beta = \frac{v}{v_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (10.124)$$

Полученная зависимость представлена на рисунке 10.8.

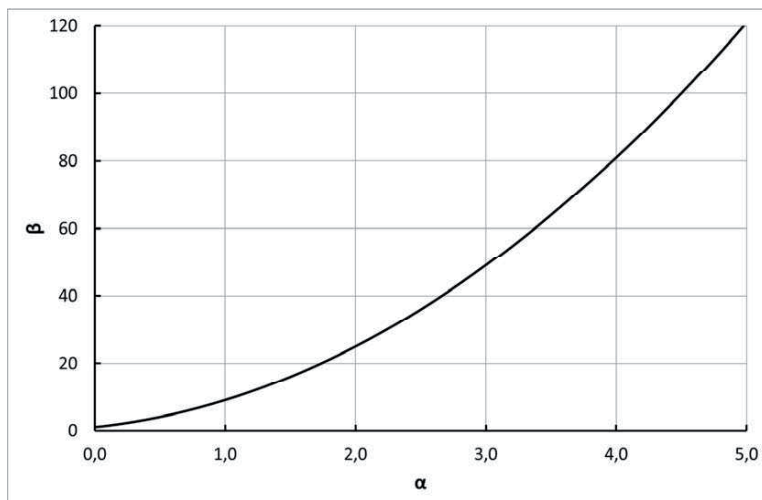


Рисунок 10.8. Зависимость параметра  $\beta$ , описывающего относительные изменения частоты соударений и длины свободного пробега для частиц кремнезоля, в зависимости от относительной толщины двойного электрического слоя ( $\alpha$ ).

Из полученных данных видно, что с ростом толщины двойного электрического слоя, частота соударений частиц растет, однако не все соударения приводят к слипанию и агрегации частиц, так как для этого им еще необходимо преодолеть имеющийся потенциальный барьер.

### 10.9. Расчет количества частиц, способных преодолеть потенциальный барьер при столкновении

Для преодоления потенциального барьера, кинетическая энергия частицы должна быть выше или равна величине потенциального барьера  $E \geq E_{akt}$ . Соответственно, получим:

$$E_{akt} = \frac{m_p v_0^2}{2} = \frac{\rho \pi d^3 v_0^2}{12} \quad (10.125)$$

Где  $v_0$  – минимальная скорость частицы, при которой она может преодолеть потенциальный барьер. Отсюда получаем:

$$v_0 = \sqrt{\frac{12E_{akt}}{\rho\pi d^3}} \quad (10.126)$$

Функция распределения Максвелла для скоростей частиц имеет вид:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp(-\alpha v^2) \quad (10.127)$$

где:  $\alpha = \frac{m_p}{2kT} = \frac{\rho\pi d^3}{12kT}$  – параметр функции распределения Максвелла. Исходя из уравнения (10.127), в соответствии с (10.98), получим долю частиц из общего их количества, которые способны преодолеть потенциальный барьер:

$$\frac{C_n(v > v_0)}{C_{n0}} = \int_{v_0}^{\infty} F(v) dv \quad (10.128)$$

Подставляя в уравнение (10.128) функцию (10.127) и интегрируя, получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{C_n(v > v_0)}{C_{n0}} &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{\frac{3}{2}}} + \frac{v_0}{2\alpha} \exp(-\alpha v_0^2) - \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{\frac{3}{2}}} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} v_0) \right) = \\ &= 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_{akt}}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_{akt}}{kT}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{E_{akt}}{kT}}\right) \end{aligned} \quad (10.129)$$

Анализ полученного уравнения представлен на рисунке 10.9.

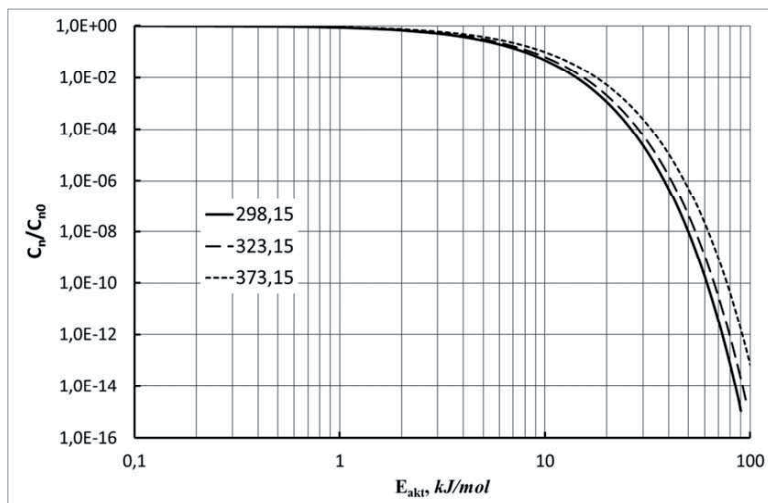


Рисунок 10.9. Зависимость относительного количества частиц в системе, способных преодолеть потенциальный барьер, в зависимости от величины этого барьера.

Расчёт произведен в соответствии с уравнением (10.129), для систем находящихся при температуре:  
25 °C, 50 °C, 100 °C.

Расчеты показывают, что количество частиц, способных преодолеть потенциальный барьер велико, при малых величинах этого барьера. Однако, при величине барьера примерно выше 10 кДж/моль, способность частиц, преодолеть этот барьер резко снижается. Кроме того этот эффект достаточно слабо зависит от температуры. Причем эта зависимость тем сильнее, чем выше величина этого потенциального барьера (Рисунок 10.10).

Для понимания физического смысла и характера влияния на конечный результат всех трех членов уравнения (10.129), проведем отдельные расчеты величин этих трех членов и определим их вклад в итоговое значение относительного количества частиц в системе, которые способны преодолеть определенный потенциальный барьер. Полученные данные представлены на рисунке 10.11.

Второй член этого уравнения имеет обычный вид, как в уравнении Аррениуса. Однако физический смысл разности первого и третьего членов уравнения (10.129) не является очевидным, хотя вклад их в общую составляющую для рассчитываемой величины,



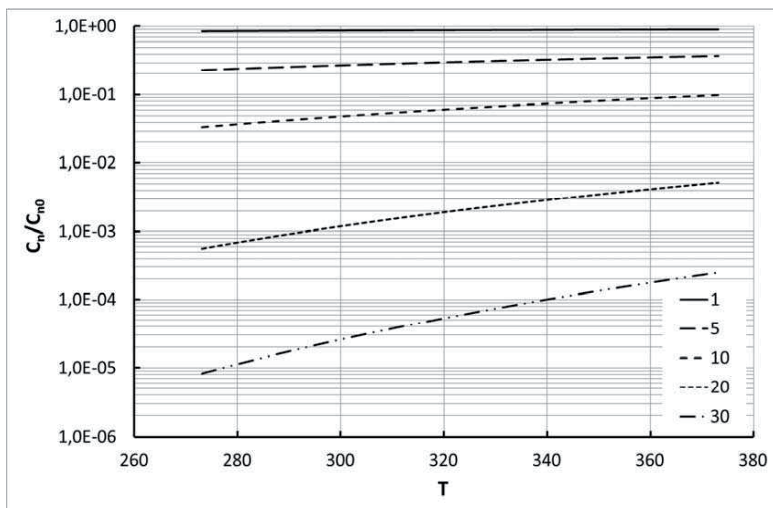


Рисунок 10.10. Зависимость относительного количества частиц в системе, способных преодолеть потенциальный барьер, в зависимости от температуры. Расчёт произведен в соответствии с уравнением (10.129), для систем обладающих различной величиной потенциального барьера ( $\kappa$ Дж/моль): 1; 5; 10; 20; 30.

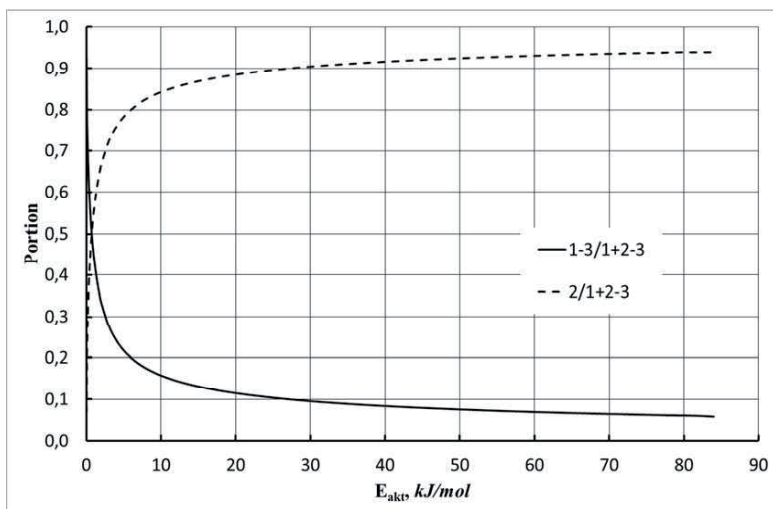


Рисунок 10.11. Относительные доли разности 1 и 3 членов уравнения (10.129) и относительная доля 2 члена уравнения (10.129).

достаточно высок. Поскольку этот член содержит в своем виде явным образом заданную функцию ошибок, то можно предположить, что это дополнительная составляющая дисперсии частиц по скоростям. Дополнительным подтверждением этому предположению, является то, что доля этой составляющей растет при уменьшении величины потенциального барьера.

Кроме того, данное уравнение указывает на возможность значительного искажения результатов, при расчетах энергии активации по экспериментальным данным, при изучении прохождения процессов агрегации частиц. Для подобных систем, в случае применения стандартных методов линеаризации экспериментальных данных, не исключена возможность возникновения достаточно высоких ошибок. Такая возможность связана, прежде всего, с наличием двух переменных функциональных членов в уравнении (10.129). Результаты расчетов возможных погрешностей при определении энергии активации методом линейной аппроксимации логарифма относительного количества частиц в системе, способных преодолеть потенциальный барьер, в зависимости от обратной температуры, при использовании метода наименьших квадратов, представлены на рисунке 10.12.

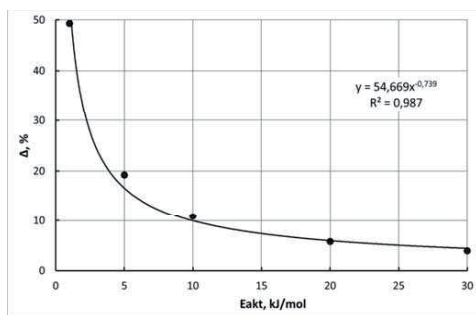


Рисунок 10.12. Расчет относительной погрешности при определении энергий активации для процессов агрегации частиц золей в зависимости от ее величины, в соответствии с уравнение (10.129).

Из данных приведенных на рисунке 10.12, видно, что характер уравнения (10.129) приводит к значительным ошибкам в определении энергии активации при использовании стандартных методов линеаризации экспериментальных данных. Эти ошибки особенно велики при малых значениях энергии активации.

Однако данное уравнение позволяет с достаточно высокой точностью предсказать кинетические характеристики процесса

агрегации частиц золей. Такое поведение особенно характерно для тех случаев, когда форма и амплитуда потенциала взаимодействия частиц золя между собой, известны с достаточной точностью.

### **10.10. Основные подходы к моделированию кинетики процессов золь-гель перехода**

Золь-гель переход представляет собой процесс ассоциации частиц золя, сопровождающийся образованием бесконечного агрегата – агрегата, соизмеримого по размерам со всей системой. Нелинейные уравнения скоростей, описывающие процессы роста и разрушения агрегатов представляют собой аналоги нелинейного уравнения Больцмана. Уравнение роста цепей в дискретной форме было впервые получено М.В. Смолуховским [12], а в непрерывной форме впервые получено Т. Шуманом [13].

Существенное различие между уравнением Больцмана и уравнением роста и фрагментации агрегатов заключается в том, что они подчиняются различным законам сохранения. В уравнении роста агрегатов их полная масса постоянна, но их общее число в процессе роста не сохраняется, и является переменной величиной. Различие в законах сохранения во многом обуславливает и различие в поведении решений. Так некоторые решения пригодны для описания кинетики гелеобразования. Эти решения соответствуют следующим условиям. Первое условие соответствует первой стадии прохождения процесса, от начала до определенного момента времени, которым является точка гелеобразования. На этой стадии, для частиц золя и агрегатов конечного размера характерна следующая закономерность, заключающаяся в том, что их полная масса сохраняется неизменной. На второй стадии процесса, после момента гелеобразования, она начинает убывать. На этой стадии возникает ситуация, когда в системе образуется поток массы, от агрегатов конечных размеров, к бесконечному агрегату, так называемому гелю.

Рассмотрим уравнение, описывающее процесс образования агрегатов. Пусть  $c(x,t)dx$  – среднее число агрегатов в единице объема в момент времени  $t$  с массой из интервала  $(x, x+dx)$ . Агрегаты с массой  $x$  могут «рождаться» в результате бинарной коалесценции  $(x-y)$  – агрегата и  $y$  – агрегата и «умирать», если они сами участвуют в

образовании более крупных агрегатов. Скорость роста агрегатов задается с помощью симметричного ядра  $K(x-y, y)$ .

При этом необходимо учитывать возможность фрагментации агрегата с массой  $x+y$  на составляющие с массами  $x$  и  $y$ . Этот процесс также влияет на процессы «рождения» и «смерти»  $x$  – агрегатов из частиц золя. Скорость фрагментации агрегатов обозначим через  $F(x, y)$ . В итоге уравнение скорости реакции роста и фрагментации агрегатов принимает вид:

$$\begin{aligned} \partial_t(x) = & \frac{1}{2} \int_0^x K(x-y, y) c(x-y) c(y) dy \\ & - c(x) \int_0^\infty K(x, y) c(y) dy \\ & + \int_0^\infty F(x, y-x) c(y) dy - \frac{1}{2} \int_0^\infty F(y, x-y) c(y) dy \end{aligned} \quad (10.130)$$

Если переменная, характеризующая массу или размеры агрегата, принимает дискретные значения, то уравнение скорости реакции образования  $k$  агрегатов в единице объема записывается следующим образом:

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-j} \sum_{i=1}^{k-j} K_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_j + \sum_{j=1}^{\infty} F_{kj} c_{j+k} - \frac{1}{2} c_k \sum_{j=1}^{k-j} \sum_{i=1}^{k-j} F_{ij} \quad (10.131)$$

Наибольший интерес и удобство для анализа решений уравнений (10.130) и (10.131) представляют соответствующие моменты от функций распределения:

$$M_g(t) = \int_0^\infty x^g c(x, t) dx = \sum_{k=0}^\infty x^g c_k(t) \quad (10.132)$$

здесь:  $M_0(t)$  - общее число агрегатов;

$M_1(t)$  - полная масса агрегатов;

$M_2(t)$  - дисперсия агрегатов по размерам, эта величина пропорциональна степени агрегации.

Все эти величины отнесены к единице объема. Для некоторых моделей роста и фрагментации агрегатов, со специальным образом выбранными функциями  $K$  и  $F$ , можно получить замкнутые уравнения непосредственно для функций  $M_k(t)$ . Эти уравнения носят название уравнений макроскопических скоростей. Их следствием в общем случае является уравнение сохранения полной массы  $M_1(t)$ .

Описанные уравнения также используются для моделирования процессов поликонденсационной полимеризации [14], а в метеорологии, для расчета процессов образования атмосферных осадков [15]. В литературе описаны следующие формы ядер:

$$\begin{aligned} K_1 &= 1; K_2 = i + j; K_3 = ij; \\ K_4 &= (ij)^\omega; \\ K_5 &= (i + j)^\nu (ij)^\omega; \\ K_6 &= if(j) + jf(i); \\ K_7 &= \frac{1}{4} \left( i^{\frac{1}{2}} + j^{\frac{1}{2}} \right)^3; \\ K_8 &= \left( i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}} \right) \left| i^{\frac{1}{3}} - j^{\frac{1}{3}} \right|; \\ K_9 &= \left( i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}} \right) \left( i^{-\frac{1}{3}} + j^{-\frac{1}{3}} \right) \end{aligned} \quad (10.133)$$

Ядра  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  – основные модели теории полимеризации Флори-Штокмайера [16]. Так  $K_3$  описывает кинетику золь-гель перехода. В свою очередь кинетические уравнения с модифицированной скоростью  $K_4$  и  $K_5$  позволяют моделировать переход к гелеобразованию с неклассическим критическим показателем [17]. В этих ядрах:  $\omega$  – представляет собой «геометрический» показатель, характеризующий площадь поверхности больших агрегатов, при этом он связан с фрактальной размерностью агрегатов, которые формируются в процессе такой агрегации. Ядра  $K_6$ ,  $K_7$ ,  $K_8$ ,  $K_9$  предназначены для расчетов процесса образования осадков в атмосфере.  $K_6$  – позволяет получить общий вид уравнения для линейных моделей [18].  $K_7$  – описывает градиентную коагуляцию [19].  $K_8$  – описывает гравитационную коагуляцию [15,19].  $K_9$  – предназначен для моделирования броуновской коагуляции в диффузионном режиме [19].

Построим модель скорости агрегации с точки зрения статистической термодинамики. Для коллоидных частиц, обладающих

двухъямным потенциалом и определенным энергетическим барьером, запишем уравнение скорости агрегации частиц:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_{akt}}{k_B T}\right) \quad (10.134)$$

где  $k_0 = \frac{2k_B T}{3\eta}$  частота столкновений при броуновской коагуляции;  $\eta$  - вязкость среды.

Рассчитаем величину изменения энтропии:

$$S = k_B \sum_{i=1}^{\infty} f_i \ln f_i \quad (10.135)$$

Вероятность существования агрегатов размеров  $i$ ,  $j$  и  $i+j$  равны соответственно:

$$f_1 = \frac{i}{i+j}, f_2 = \frac{j}{i+j}, f_3 = \frac{i+j}{i+j}, \quad (10.136)$$

По закону Гесса изменение энтропии равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (10.137)$$

Подставляя (10.135), (10.136), (10.137) в уравнение (10.134) получим:

$$k = \frac{2k_B T}{3\eta} (i+j) (ij)^{\frac{i}{i+j}} j^{\frac{j-i}{j+1}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (10.138)$$

Положим  $i = mj$  и, введя функцию  $u$ , из уравнения (10.138) получим:

$$u = \frac{k}{k_0 i^2} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) = (1+m) \cdot m^{\frac{m}{m+1}} \quad (10.139)$$

Параметр  $u$  этого уравнения пропорционален скорости взаимодействия агрегатов, а параметр  $m$  характеризует соотношение размеров агрегатов. Зависимость параметра  $u$  от  $m$  представлена на Рисунке 10.13. Анализ уравнения (10.139) и Рисунок 10.13

показывает, что в случае, когда соотношение размеров взаимодействующих агрегатов близко друг к другу, скорость агрегации слабо зависит от  $m$ . Для агрегатов сильно отличающихся по размерам наблюдается резкий рост скорости агрегации, пропорциональный  $m^2$ . Таким образом, при появлении в системе частиц существенно различающихся по размерам будет наблюдаться резкое увеличение скорости агрегации. То есть большие агрегаты как бы собирают на себя отдельные частицы и мелкие агрегаты. Отсутствие симметрии этой зависимости относительно  $m=1$ , скорее всего, указывает на наличие в данной модели потока частиц от малых агрегатов к большому агрегату, и отсутствие его в обратном направлении. То есть на низкую вероятность разрушения агрегатов.

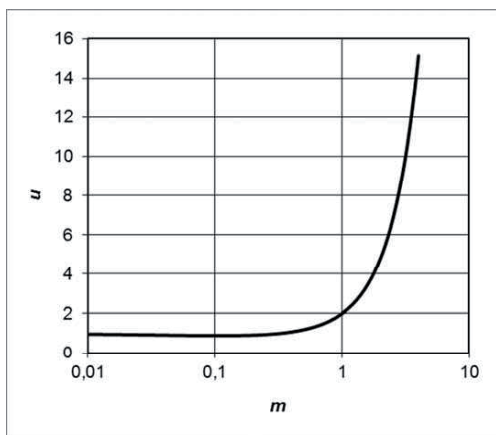


Рисунок 10.13. Зависимость относительной скорости взаимодействия агрегатов от соотношения их размеров.

Для определения времени образования бесконечного агрегата исследуем асимптотические свойства функций распределения по размерам агрегатов для модели с ядром  $K_3$ . С этой целью выпишем систему уравнений для момента  $M_2$ . Эта система уравнений вытекает из уравнений (10.130) и (10.132), и сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$\frac{dM_2(t)}{dt} = 2M_2(t)^2 \quad (10.140)$$

В этой модели в момент времени  $t=t_c$  образуется суперчастица – бесконечный агрегат. Величина  $t_c$  определяется из условий обращения

в  $\infty$  момента  $M_2(t)$ , представляющего собой степень агрегации реагирующих частиц. Из (10.140) находим:

$$M_2(t) = \frac{M_2(0)}{1 - 2M_2(0) \cdot t} \quad (10.141)$$

Отсюда имеем:

$$t = \frac{1}{2 \cdot M_2(0)} \quad (10.142)$$

Дальнейшее рассмотрение проведем для модели монодисперсных частиц единичного размера. Распределение по размерам частиц для этого случая представим в виде  $\delta$ -функции Дирака:

$$c(g) = \delta(g - g_0)$$

$$M_2 = g_0^2 \quad (10.143)$$

При  $g_0 = 1$  имеем  $t_c = 1/2$ . Для перехода от безразмерного времени к истинному, введем время агрегации - промежуток времени между отдельными актами агрегации:

$$\tau_{agr} = \frac{1}{kN} \quad (10.145)$$

где  $N$  – количество частиц в единице объема.

Отсюда истинное время агрегации при  $i=j=1$  равно:

$$\tau_c = t_c \cdot \tau_{agr} = \frac{3\eta}{8k_B T N} \exp\left(\frac{E_{akt}}{k_B T}\right) \quad (10.146)$$

Анализ уравнения (10.146) показывает, что время гелирования прямо пропорционально вязкости среды, обратно пропорционально температуре и концентрации частиц. Увеличение потенциального барьера при взаимодействии частиц приводит к росту времени гелирования.

Для выявления влияния гидродинамических потоков рассмотрим случай, когда агрегат растет при последовательном присоединении к



нему отдельных частиц. Этот процесс может происходить как за счет диффузионного движения частиц, так и за счет движения агрегата под действием гидродинамических потоков. Во втором случае скорость агрегата мала по сравнению с тепловой скоростью частиц, так что в итоге присоединение частиц происходит только за счет их диффузии.

С учетом обоих процессов, уравнения баланса для числа частиц в агрегате  $n$  имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = \vartheta_D + \vartheta_L \quad (10.147)$$

где  $\vartheta_D$  - частота прилипания золь к агрегату при диффузионном движении частиц;  $\vartheta_L$  - частота прилипания частиц к агрегату за счет их попадания в полосу движения агрегата при движении его по линейной траектории.

Для определения величины  $\vartheta_D$  считаем, что размер агрегата достаточно велик  $R \gg r$ , отсюда имеем:

$$\vartheta_D = 4\pi DRN \quad (10.148)$$

здесь  $D$  – коэффициент диффузии частиц,  $N$  – концентрация частиц (счетная концентрация – количество частиц в единице объема).

Во втором случае:

$$\vartheta_L = \pi R^2 VN \quad (10.149)$$

где  $V$  – скорость движения агрегата под действием гидродинамического потока.

Агрегат, формирующийся в процессе золь-гель перехода, имеет фрактальную геометрию, отсюда число частиц в нем, соответственно, равно:

$$n = \left(\frac{R}{r_0}\right)^{D_f} \quad (10.150)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность.

Подставляя уравнения (10.148)– (10.150) в уравнение (10.147) получим:

$$\frac{dn}{dt} = \vartheta_0 \cdot n^{\frac{1}{D_f}} + \vartheta_1 n^{\frac{2}{D_f}} \quad (10.151)$$

где  $\vartheta_0 = 4\pi D r_0 N$ ,  $\vartheta_1 = \pi r_0^2 V N$ .

Определим время, за которое все частицы золя соберутся в один агрегат, равный по размерам всей системе:

$$\tau = \int_0^\infty \frac{dn}{\vartheta_0 \cdot n^{\frac{1}{D_f}} + \vartheta_1 n^{\frac{2}{D_f}}} = \frac{\pi \cdot \vartheta_0^{D_f-2}}{\vartheta_1^{D_f-1} \sin(D_f - 1)\pi} \quad (10.152)$$

По сравнению с (10.146) уравнение (10.152) дает более завышенные результаты по времени гелирования, так как оно не учитывает коалесценцию агрегатов. Однако анализ асимптотического поведения уравнения (10.152) показывает, что оно дает подобные уравнению (10.146) результаты. Подставив в уравнение (10.152) значения параметров получим:

$$\tau = \frac{2^{2D_f-3} D^{D_f-2}}{d^D V^{D-1} N \sin(D_f - 1)\pi} = \frac{B}{d^{D_f} V^{D_f-1} N} \quad (10.153)$$

где  $d = 2r_0$  – диаметр частиц.

Так из уравнения (10.153) следует, что время гелирования обратно пропорционально счетной концентрации частиц:

$$\tau \sim \frac{1}{N} \quad (10.154)$$

Соответственно для скорости движения агрегатов имеется следующая пропорциональность со временем гелирования:

$$\tau \sim \frac{1}{V^{D_f-1}} \quad (10.155)$$

Для определения характера пропорциональности от размера частиц, необходимо определить характер влияния других факторов на эту зависимость, например коэффициента диффузии  $D$ . Коэффициент диффузии частиц зависит от средней скорости движения частиц и их

длины свободного пробега [20] и с учетом уравнений (10.115) и (10.116), будет иметь вид:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{6m\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT\rho}{d}} \sim d^{-\frac{1}{2}} \quad (10.156)$$

С учетом указанного выше фактора, для размера исходных частиц, имеем следующую пропорциональность, если концентрация золя постоянна и выражена в счетных единицах:

$$\tau \sim d^{1-\frac{3}{2}D_f} \quad (10.157)$$

Если в экспериментах поддерживается постоянная массовая концентрация, то эта формула изменит вид и будет выглядеть следующим образом:

$$\tau \sim d^{4-\frac{3}{2}D_f} \quad (10.158)$$

Форма агрегата и его фрактальная размерность  $D_f$  может быть различной, в зависимости от характера агрегации, и принимает значения по литературным данным от 1,75 до 2,5 ÷ 3,0 [21,22].

Для оценки этой зависимости были проведены эксперименты по изучению влияния размеров частиц золя на его время гелеобразования. Во всех экспериментах поддерживалась постоянная массовая концентрация золя. Полученные зависимости представлены на рисунке 10.14.

Из рисунка 10.14 видно, что полученные зависимости достаточно хорошо укладываются в линейную корреляцию. При этом используя соотношение (10.158), можно рассчитать фрактальную размерность получающихся гелей. Так для температуры 80 °С, она составляет  $D_f=1,4407 \pm 0,0023$ , а для температуры 100 °С -  $D_f=1,4100 \pm 0,0095$ . Такие малые значения фрактальной размерности, формирующихся гелей, указывают на их весьма ажурную структуру. Причину таких значительных различий в величине фрактальной размерности, по сравнению с литературными данными, можно объяснить только тем, что в опубликованных работах изучались гели, которые уже были высушены и в них прошли процессы синерезиса, то есть уплотнения.

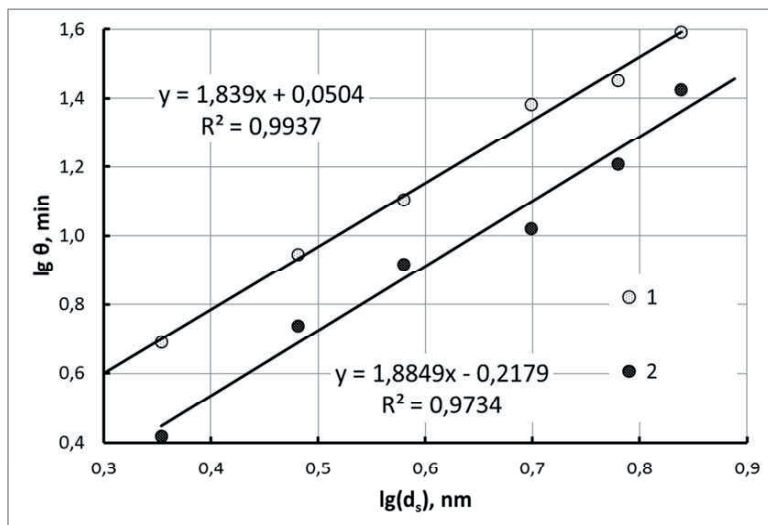


Рисунок 10.14. Зависимость времени гелирования от размеров коллоидных частиц в золе при различных температурах.

Оси на рисунке нанесены в логарифмических координатах.

1 - 80 °C; 2- 100 °C.

В нашем же случае по предложенной методике мы изучали процесс формирования исходного геля, содержащего всю воду, которая была в составе исходного золя. Важным моментом является то, что в точке гелеобразования происходит формирование бесконечного агрегата, но при этом, только часть частиц золя участвует в его образовании. Остальные частицы входят в его структуру уже после точки гелеобразования. Таким образом, фрактальная размерность бесконечного агрегата, должна увеличиваться, по мере завершения его формирования после прохождения точки гелеобразования.

Кроме того, из полученных данных видно, что увеличение температуры процесса приводит к образованию более ажурной структуры геля. Это, по-видимому, связано с увеличением скорости образования геля, и соответственно снижению возможности проникновения частиц золя во внутреннюю часть агрегата и уменьшению среднего координационного числа частиц золя в агрегате, при их взаимодействии друг с другом.

Конечно, нельзя сбрасывать со счетов, тот момент, что предложенные выше теоретические посылки опираются на ряд

приближений и допущений. Поэтому, по этой причине также возможны определенные ошибки в оценке тех или иных параметров в таких сложных системах, как кремнезоли. Поэтому дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на поиск факторов оказывающих дополнительное влияние на характер протекания золь-гель процессов, а также на характер структурирования формирующихся гелей.

### **10.11. Формально-кинетическое описание золь-гель процесса**

Необходимо признать, что для описания системы в процессе гелеобразования крайне необходимо знать тот путь, который она проходит в процессе превращения исходных золей в продукты – гели нанокomпозиционные материалы. Такое знание даст возможность осознанного управления превращением золя в гель. Иначе говоря, необходимо знание механизма этого превращения. Важна также и временная эволюция перехода реакционной системы из начального состояния (исходные золи или прекурсоры) в конечное состояние - продукты золь-гель синтеза. Это указывает на то, что необходима информация о том, насколько быстро осуществляется процесс их образования. Для получения ответов на эти вопросы можно использовать самостоятельную область химического знания, изучающую механизмы реакций и закономерности их протекания во времени - химическую кинетику.

Основополагающим понятием химической кинетики является понятие скорости реакции. Скорость реакции определяется как изменение количества реагирующего вещества в единицу времени, и относится к единице реакционного пространства.

Строго говоря, коллоидная система изначально является гетерогенной системой. Однако ввиду того, что размеры коллоидных частиц весьма малы, по сравнению с размерами всей системы, поэтому, с определенным допущением, к этим системам возможно применение законов используемых для описания молекулярных систем. Таковую систему можно считать квазигомогенной или квазигомогенной.

Такой подход уже давно применяется в физике. Так существует термин «*Квазичастица*» — понятие в квантовой механике, введение которого позволяет существенно упростить описание сложных квантовых систем с внутренним взаимодействием, таких как твердые тела и квантовые жидкости.

Например, чрезвычайно сложное описание движения электронов в полупроводниках может упроститься введением квазичастицы, под названием электрон проводимости, отличающейся от электрона массой и движущейся в свободном пространстве. Для описания колебаний атомов в узлах кристаллической решетки в теории конденсированного состояния вещества используют фононы, для описания распространения элементарных магнитных возбуждений в системе взаимодействующих спинов — магноны.

Идея использования квазичастиц была впервые предложена Л. Д. Ландау в теории ферми-жидкости для описания жидкого гелия-3, позже её стали использовать в теории конденсированного состояния вещества. Описывать состояния таких систем напрямую, решая уравнение Шрёдингера с  $10^{23}$  взаимодействующими частицами, невозможно. Обойти эту трудность удастся путем сведения задачи взаимодействия множества частиц, к более простой задаче с невзаимодействующими квазичастицами [23]. Аналогичным образом можно рассматривать и другие системы, в частности - коллоидные системы.

В качестве примера квазигомогенного подхода к описанию гетерогенных систем, можно привести пример описания процессов в пористых средах. В соответствии с квазигомогенными моделями дисперсная среда представляется как непрерывная [24]. Так, наиболее традиционным методом описания процессов переноса в пористых средах является квазигомогенное приближение, основанное на замене реальной дисперсной среды сплошной средой с эффективными характеристиками. Для этого вводятся эффективные параметры — коэффициенты переноса тепла и массы в объеме квазигомогенного пористого тела, эффективные константы скоростей реакций. В этом случае гетерогенные реакции, формально рассматриваются как гомогенные. Для учета влияния геометрии поверхностей раздела фаз, зачастую применяются соответствующие упрощенные геометрические модели строения среды. Однако квазигомогенное приближение в ряде случаев оказывается недостаточно точным [25].

В зависимости от того, является ли процесс квазигомогенным или гетерогенным, понятие реакционного пространства различно. В квазигомогенной системе процесс осуществляется во всем объеме системы, в гетерогенной системе - на границе раздела фаз. Примером подобной системы является осаждения частиц золя на твердой подложке. Математически это записывается как:

квазигомогенный процесс:

$$r = \pm \frac{dn}{Vdt}$$

гетерогенный процесс:

$$r = \pm \frac{dn}{Sdt}$$

Знак перед производной здесь формально отражает ситуацию, происходящую в ходе процесса, а именно, что происходит с данной субстанцией, она расходуется или же накапливается.  $n$  – количество частиц, участвующих в данный момент, в данном процессе, в данной системе. Если в квазигомогенном процессе объем системы остается постоянным (закрытая система), то имеем  $\frac{dn}{V} = dC_n$ . Следовательно, скорость связана с изменением счетной концентрации  $C_n$  реагирующего вещества во времени:

$$r = \pm \frac{dC_n}{dt}$$

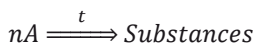
Принято считать, что скорость реакции - величина положительная. Математической основой для количественного описания реакции является основной постулат химической кинетики - закон действующих масс. В кинетической формулировке этот закон выражает пропорциональность скорости концентрациям реагирующих веществ:

$$r = k \prod_i C_i$$

Здесь  $k$  - константа скорости реакции. Это важнейший кинетический параметр, формально выражающий величину скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ. Константа скорости не зависит от концентраций веществ и времени, но для подавляющего числа реакций зависит от температуры. Индекс  $i$  – относится к  $i$ -му типу реагирующих частиц.

В формальной кинетике считается, что если превращение исходных реагентов в продукты не сопровождается образованием каких-либо промежуточных веществ или частиц, т.е. протекает в одну стадию, то такая реакция является простой или элементарной. Такой подход может быть применен и для описания взаимодействия коллоидных частиц.

Рассмотрим прямую кинетическую задачу для случаев протекания простой реакций взаимодействия частиц в закрытой изотермической системе (объем и температура постоянны). Предположим, что имеет место соответствие кинетического и стехиометрического уравнений. При этом схема простой реакции, которая идет в одну стадию, и в которой участвует только один реагент - частицы типа А, может быть записана в виде:



где  $n$  - порядок реакции, в данном случае совпадающий по величине с числом частиц, участвующих в элементарном акте взаимодействия. В зависимости от величины  $n$  можно выделить случаи моно-, би- и трехчастичных взаимодействий с участием одного типа реагирующих частиц. Математическую модель таких реакций можно представить дифференциальным уравнением

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -kC_A(t)^n \quad (10.159)$$

с начальным условием, отвечающим концентрации частиц А в момент начала реакции ( $t = 0$ ):

$$C_A(0) = C_{A0}$$

Концентрацию  $C_{A0}$  называют начальной концентрацией, а значения  $C_A(t)$  в каждый момент времени - текущей концентрацией. Аналитическое решение прямой кинетической задачи состоит в



установлении функциональной связи текущей концентрации со временем.

После ряда очевидных преобразований мы получили общее решение прямой кинетической задачи, которое позволяет записать зависимость текущей концентрации реагента в зависимости от времени:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) \quad (10.160)$$

Очевидно, что в зависимости от порядка реакции, концентрация исходных частиц убывает со временем различным образом. Так, если порядку реакции формально приписать значения 0, 2 или 3, то получим указанные ниже выражения. Как видим, уравнение в форме (10.160) не применимо для реакции первого порядка, поскольку при  $n=1$  оно содержит неопределенность типа 0/0. Эту неопределенность можно раскрыть по правилу Лопиталя. Таким образом, в реакции первого порядка текущая концентрация реагента убывает во времени по экспоненциальному закону:

$$n = 0; \quad C_A(t) = C_{A0} - kt \quad (10.161)$$

$$n = 1; \quad C_A(t) = C_{A0} \exp(-kt) \quad (10.162)$$

$$n = 2; \quad C_A(t) = \frac{C_{A0}}{1 + kC_{A0}t} \quad (10.163)$$

$$n = 3; \quad C_A(t) = \frac{C_{A0}}{\sqrt{1 + 2kC_{A0}^2t}} \quad (10.164)$$

Полученные зависимости (10.161)-(10.164) называют уравнениями кинетических кривых. В практическом плане, кинетические кривые удобно представлять в виде графиков. Так, на рисунке 10.15 приведен ход кинетических кривых расхода реагента в гипотетических реакциях, имеющих различные порядки, но одинаковые численные значения константы скорости и начальной концентрации реагирующего вещества. Фактически для этих уравнений было

проведено их обезразмеривание, которое делает эти уравнения универсальными и применимыми к решению различных задач.

Из теории размерности и подобия известно, что числовые значения искомых переменных и коэффициентов уравнений зависят от выбора масштабов, размерностей или характерных значений. Неудачный выбор размерностей из-за ограниченного числа разрядов для представления чисел в вычислительных машинах может приводить к потере точности при выполнении арифметических операций с очень большими и очень маленькими числами. Поэтому важно хорошо провести масштабирование искомых переменных, то есть перейти от размерных к безразмерным переменным с разумным выбором масштабов размерных переменных. Выбор масштабов или, другими словами, выбор характерных значений физических величин производится так, чтобы безразмерные переменные не слишком отличались от единицы. Эта процедура и была сделана выше.

В безразмерных переменных уравнения сохраняют свою форму. Поэтому при написании алгоритмов и программ можно использовать исходную размерную форму уравнений, а безразмерные переменные использовать при проведении расчетов путем задания входных данных для коэффициентов уравнений и краевых условий в соответствии с принятым вариантом обезразмеривания переменных.

Из приведенных данных видно, что с повышением порядка убыль концентрации реагента во времени становится менее интенсивной.

Исходя из полученных кинетических кривых, для частиц в процессе гелеобразования, при реакции нулевого порядка, при  $n=0$ , константа скорости соответствует частоте столкновений. Отсюда, используя уравнения (10.142) и (10.143), для модели в рамках статистической термодинамики (раздел 10.10), для обезразмеренных параметров, имеем степень превращения исходных частиц, равную 0,5. Соответственно, безразмерная концентрация также будет равна 0,5. В результате получим значение безразмерного времени гелеобразования для случаев процессов с различным порядком реакции. Полученные результаты представлены на рисунках 10.15, 10.16 и в таблице 10.1.

Таблица 10.1.

Безразмерное время гелеобразования для процессов с разным порядком реакции.

	Число частиц в элементарном акте			
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
$t_c$	0.500000	0.693147	1.000000	1.500000

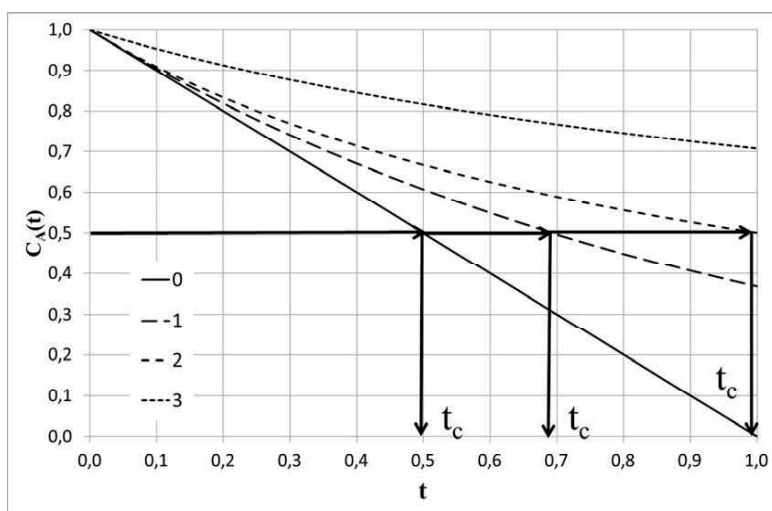


Рисунок 10.15. Поведение кинетических кривых расхода частиц золя в элементарных реакциях различных порядков.

$k=1$ ;  $C_A(0)=1$ ;

$t_c$  – безразмерное время гелеобразования.

Порядок реакции: 0; 1; 2; 3.

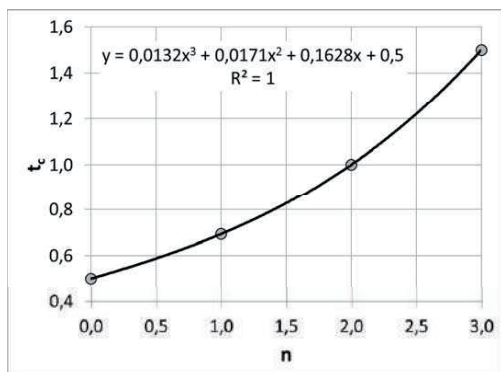


Рисунок 10.16. Зависимость безразмерного времени гелеобразования от порядка реакции.

Рассматривая элементарный акт взаимодействия частиц золей между собой, можно заключить, что случаи с порядком реакции  $n=0$  и  $n=1$  имеют скорее асимптотическое, теоретическое значение. Так как их физический смысл, в данном случае, не достаточно понятен. Однако более глубокий физический смысл несут в себе модели процессов второго и третьего порядков.

Это обусловлено тем, что реакция второго порядка это взаимодействие двух одинаковых частиц между собой, а третий порядок – одновременное столкновение трех частиц. Естественно вероятность второго процесса значительно ниже. Такие процессы, скорее всего, будут обуславливать появление в структуре геля частиц с координационным числом 3 и более. Они также будут приводить к увеличению фрактальной размерности формирующегося геля, обуславливая ее увеличение  $D_f > 2$ . Кроме того, из данных рисунка 10.15 и таблицы 1, видно, что для порядка реакции равного 2, скорость взаимодействия, а соответственно и безразмерное время гелеобразования уменьшится в 2 раза по сравнению со случаем, только частотной вероятности столкновений.

Как видно из рисунка 10.16, зависимость безразмерного времени гелеобразования от порядка, реакции носит нелинейный характер и хорошо аппроксимируется полиномом 3 степени. Это еще раз подтверждает вероятностный характер взаимодействия частиц золя между собой в процессе гелеобразования.

## **10.12. Некоторые аспекты физико-химического описания и исследования золь-гель перехода при формировании тонких пленок при осаждении частиц гидратированного оксида алюминия на поверхности подложек**

Системы подложка-частицы золя могут быть двух типов. Первый тип системы, характеризующиеся слабым взаимодействием подложка-частица золя, и второй - системы с сильным взаимодействием подложка частица золя. В соответствии с этим возможны различные механизмы осаждения частиц золя на поверхности подложки. В случае первого типа систем рост пленки геля на подложке идет по островному механизму. Для второго типа систем наблюдается равномерное статическое заполнение поверхности частицами золя.

Рассмотрим более подробно островной механизм частиц золя на подложке.

Предположим, что островки геля растут в форме полусферы, а после столкновения, рост в местах контактов прекращается. В других доступных направлениях островки продолжают расти в форме шаровых сегментов по соответствующему закону. Определённые законы роста островков геля и являются задачей настоящей работы. Модель применима для случая, когда столкнувшиеся островки срастаются в сплошную пленку геля аналогично твердофазному взаимодействию.

Рассмотрим пленку геля в некоторый момент времени  $t$ . Ось  $Z$  направлена по нормали к поверхности подложки. Обозначим через  $S(Z,t)$  удельную (в расчете на единицу площади подложки) площадь сечения пленки на высоте  $Z$ . В любой момент времени функция  $S(Z,t)$  монотонно убывает по высоте:  $S(0,t)=S(t)$  (степень заполнения подложки гелем в момент  $t$ );  $S(Z,t)=0$  при  $Z \geq R_m(t)$  (радиус самого большого островка). Для текущего удельного объема пленки геля имеем:

$$V(t) = \int_0^{\infty} S(Z, t) dZ \quad (10.165)$$

Скорость увеличения объема пленки геля определяется процессом ее роста. При осаждении золя на подложку поступает  $Z$ -поток частиц заданной интенсивности  $J$  ( $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ). Частицы, попавшие в пленку геля, захватываются ею, а оказавшиеся на голых участках подложки мигрируют по ней в соответствии с коэффициентом поверхностной диффузии  $D$ . Если в течение времени жизни до десорбции ( $t$ ), частицы не столкнутся с контуром пленки геля, то покидают подложку, переместившись по ней на расстояние порядка диффузионной длины  $L_t = (Dt_t)^{1/2}$ . В пленку геля попадут только частицы из примыкающей к ней по контуру полосы питания шириной  $L_t$ . Таким образом, рост пленки геля идет за счет присоединения всех частиц, попадающих из жидкой фазы в зону, состоящую из области занятой пленкой и полюсы питания. Эффективная удельная площадь пленки  $S_t$ , с которой происходит поглощение всех частиц, будет равна площади пленки, с учетом увеличения радиуса всех ее островков на величину  $L_t$ , т.е.  $S_t = S(R + L_t)$ . Формирующийся при осаждении

гель представляет собой достаточно пористую структуру, состоящую из упакованных определенным образом частиц золя. Поэтому истинный объем геля будет отличаться от объема частиц захваченных гелем. Таким образом, зная размер частиц золя  $v$ , и пористость их упаковки в структуре геля  $\alpha$ , можно записать уравнение скорости, которое описывает увеличение объема пленки геля:

$$\frac{dv(t)}{dt} = JvS(R(t) + L_l)(1 - \alpha)^{-1} \quad (10.166)$$

В реальных системах практически не встречаются системы монофракционного состава, поэтому, приняв во внимание, что  $v = 4\pi r^3 / 3$ , а поток частиц золя не зависит от их размера, проведем усреднение по размерам частиц золя с учетом функции их распределения  $F(r)$ . Уравнение (10.166) преобразуется к виду:

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{4\pi}{3} J S(R(t) + L_l)(1 - \alpha)^{-1} \int_0^{\infty} r^3 F(r) dr \quad (10.167)$$

В случае представления  $F(r)$  в виде  $\delta$  — функции, уравнение (10.167) преобразуется к виду (10.166). Уравнения (10.165) и (10.166) являются уравнениями самосогласованной модели, задающими закон роста  $R(t)$ . Рассмотрим конкретные модели процессов зарождения и роста пленки геля на поверхности подложки.

По аналогии с процессами газофазного осаждения металлов на поверхности подложки, для частиц золя также возможны две основные модели зарождения центров роста пленки [26].

Модель непрерывного зарождения, когда центры роста появляются в случайных точках свободной поверхности с интенсивностью  $J(r)$  ( $m^{-2}c^{-1}$ ) в течение всего процесса ( $\alpha$ -модель [27]) и модель мгновенного зарождения, когда все центры присутствуют на подложке с самого начала процесса и хаотически распределены с плотностью  $N(m)$  ( $\beta$ -модель [28]).

Для  $\alpha$ -модели вероятность не захватить растущей пленкой геля некоторой точки, находящейся на расстоянии  $Z$  от поверхности

подложки к моменту времени  $t$  задается формулой:

$$p(Z, t) = \exp\left(-\int_0^t M(\tau) d\tau\right) \quad (10.168)$$

Здесь  $M(\tau)$  — вероятность возникновения зародыша в момент  $\tau$  в круге радиуса  $(R^2(\tau) - Z^2)^{1/2}$  с центром в данной точке, который способен поглотить эту точку к моменту  $\tau$ , при условии, что до  $\tau$  зародышей в этом круге не было. Эта вероятность равна:

$$M(t) = \pi J(t)(R^2(t) - Z^2) \quad (10.169)$$

Учитывая, что  $p(Z, t) = 1 - S(Z, t)$ , имеем для  $\alpha$ -модели:

$$S(Z, t) = 1 - \exp\left(-\pi \int_0^t J(t)(R^2(t) - Z^2) dt\right) \quad (10.170)$$

Для  $\beta$ -модели  $p(Z, t)$  совпадает с вероятностью отсутствия в круге  $(R^2(\tau) - Z^2)^{1/2}$  центров конденсации, и, учитывая их пуассоновское распределение:

$$S(Z, t) = 1 - \exp(-\pi N(R^2(\tau) - Z^2)) \quad (10.180)$$

Подставим уравнение (10.170) и (10.180) в формулу (10.165) и получаем для  $\alpha$ -модели:

$$V(t) = \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\pi \int_0^t J(t)(R^2(t) - Z^2) dt\right)\right) dZ \quad (10.181)$$

для  $\beta$  модели:

$$V(t) = \int_0^{\infty} (1 - \exp(-\pi N(R^2(\tau) - Z^2))) dZ \quad (10.182)$$

Степень заполнения подложки в момент времени  $t$  для  $\alpha$  и  $\beta$ -моделей имеет соответственно вид:

$$S(t) = 1 - \exp\left(-\pi \int_0^t J(t) R^2(t) dt\right) \quad (10.183)$$

и

$$S(t) = 1 - \exp(-\pi N R^2(t)) \quad (10.184)$$

Учитывая диффузионную длину  $L_i$ , из уравнений (10.183) и (10.184) получим второе уравнение самосогласования. Для  $\alpha$ -модели оно примет вид:

$$\frac{dV}{dt} = JV \left( 1 - \exp\left(-\pi \int_0^t I(t)(R(t) + L_i)^2 dt\right) \right) \quad (10.185)$$

для  $\beta$ -модели:

$$\frac{dV}{dt} = JV(1 - \exp(-\pi N(R(t) + L_i)^2)) \quad (10.186)$$

Пары уравнений (10.181), (10.185) и (10.182), (10.186), соответственно, являются уравнениями самосогласования, определяющими закон роста  $R(t)$ .

В наиболее общем виде закон роста  $R(t)$  может быть получен из уравнений (10.165) и (10.166). Продифференцируем функцию удельного объема пленки геля (10.165) по радиусу островков геля, при этом получим:



$$\frac{dV}{dR} = \int_0^{\infty} \frac{\partial S(Z, t)}{\partial R} dZ \quad (10.187)$$

Разделив уравнение (10.166) на уравнение (10.187) получим дифференциальное уравнение описывающее закон роста островков геля:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{dR}{dV} = \frac{JVS(R(t) + L_l)}{\int_0^{\infty} \frac{\partial S(Z, t)}{\partial R} dZ} \quad (10.188)$$

Интегрируя уравнение (10.188) получим закон роста в общем виде:

$$\int_0^R \frac{\int_0^{\infty} \frac{\partial S(Z, t)}{\partial R} dZ}{S(R(t) + L_l)} dR = JVt \quad (10.189)$$

Для конкретных моделей зарождения и роста пленки геля, законы роста могут быть получены из пар уравнений самосогласования (10.181), (10.185) и (10.182), (10.186), используя описанные выше преобразования. При этом  $\alpha$ -модель описывается уравнением:

$$\int_0^R \frac{2\pi \left( \int_0^t IR dt \right) \left( \int_0^{\infty} \exp(-\pi \int_0^{\infty} I(R^2 - Z^2) dt) dZ \right)}{1 - \exp \left( -\pi \int_0^t I(R + L_l) dt \right)} dR = IVt \quad (10.190)$$

$\beta$ -модель – уравнением:

$$\int_0^R \frac{2\pi RN \left( \int_0^{\infty} \exp(-\pi N(R^2 - Z^2)) dZ \right)}{1 - \exp(-\pi N(R + L_l))} dR = JVt \quad (10.191)$$

Численное интегрирование уравнения (10.190) затруднено в связи с тем, что в левой части уравнения в явном виде фигурирует зависимость  $R(t)$  радиуса островков от времени. Поэтому, интегрируя это уравнение, требуется задать конкретный вид функционала  $R(t)$  и

тем или иным способом отыскать постоянные коэффициенты выбранного функционала.

Уравнение (10.191) проще и может быть достаточно легко проинтегрировано численно.

Помимо закона осаждения, процесс осаждения частиц золя и формирования пленки геля будет описываться целым рядом морфологических и кинетических характеристик, таких как коэффициент конденсации, степень заполнения поверхности, средняя толщина пленки, шероховатость поверхности, удельная площадь поверхности.

Коэффициент конденсации  $\gamma(t)$  определяет долю сконденсировавшихся частиц из общего числа  $J \cdot t$ , осевших к моменту времени  $t$ :

$$\gamma(t) = t^{-1} \int_0^t (1 - \exp(-\pi N(R(t) + L_i)^2)) dt \quad (10.192)$$

Коэффициент  $\gamma(t)$  характеризует толщину пленки и позволяет определить количество вещества, которое необходимо ввести в систему, чтобы получить пленку заданной толщины.

Степень заполнения поверхности подложки выражается формулой:

$$S(t) = 1 - \exp(-\pi N R^2(t)) \quad (10.193)$$

Важнейшей характеристикой геля на подложке является средняя, или массовая толщина  $\bar{h}$ , т.е. объем отнесенный к единице поверхности  $\bar{h} = V$ , который связан с коэффициентом конденсации  $\gamma(t)$  соотношением:

$$\bar{h} = \gamma(t) J V t$$

или

$$\bar{h} = \int_0^{\infty} h f(h) dh \quad (10.194)$$

где:  $f(h)$  — функция плотности распределения вероятности для определенной толщины пленки геля, на поверхности подложки.

Шероховатость поверхности — важная физическая характеристика, так как неровности поверхности вызывают усиление эффекта трения, адгезии полимеров и т.д. Количественной мерой шероховатости может служить величина среднеквадратичного отношения локальной толщины пленки от среднего значения:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (h - \bar{h})^2 f(h) dh \quad (10.195)$$

Для шероховатой поверхности функция плотности распределения высоты каждой точки поверхности имеет вид:

$$f(h) = p(h, t) \delta(h) + \begin{cases} \frac{\partial p(h, t)}{\partial h}, & 0 \leq h \leq R \\ 0, & R \leq h \end{cases} \quad (10.196)$$

где:  $p(h, t) = 1 - S(h, t)$  — доля свободной поверхности;

$\delta(h)$  —  $\delta$ -функция Дирака.

С учетом (10.180) и (10.196) из (10.195) получим:

$$\sigma^2(t) = \pi N R^2(t) - \gamma(t) J V t - S(t) \quad (10.197)$$

Вследствие шероховатости поверхности, возникает эффект увеличения удельной площади поверхности всего образца  $S_{уд}$ . Легко видеть, что удельная поверхность совпадает с площадью свободной поверхности и удельной поверхностью фронта осаждения:

$$S_{уд} = p(t) + \frac{dV(t)}{dR} = 1 - S(t) + \frac{d}{dR} \int_0^{\infty} h f(h) dh \quad (10.198)$$

Отсюда, с учетом (10.196) получаем:

$$S_{уд} = 1 - S(t) + 2\pi N R(t) (R(t) - \bar{h}) \quad (10.199)$$

Важным моментом является то, что величины толщины пленки геля, шероховатости и площади поверхности являются универсальными функциями от степени заполнения поверхности и не

зависят от конкретной модели механизма процесса.

## Литература

1. Слеттери Дж., Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах, пер. с англ., М., 1978.
2. Хейфец Л. И., Неймарк А. В., Многофазные процессы в пористых средах, М., 1982.
3. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 3 изд., М., 1987.
4. Хейфец Л. И., Брун Е. Б., "Теоретические основы химической технологии", 1987, т. 21, № 2, с. 191-214.
5. Мержанов А.Г., Руманов Э.Н. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике, УФН, 1987, т. 151, № 4, с. 553–593. DOI: 10.1070/PU1987v030n04ABEH002831
6. Flory, P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York, (1969).
7. Moshinsky, L. and Figovsky, O. Proc. Intern. Conf. "Corrosion in Natural and Industrial Environments: Problems and Solutions", (1995), 699 p.
8. Romm F. Derivation of the Equations for Isotherm Curves of Adsorption on Microporous Gel Materials, Langmuir, (1996), 12, 14, pp. 3490-3497.
9. Romm, F. Evaluation of the weight distribution of polymers from reversible polymerization, using a statistical polymer method, J. Phys. Chem., (1994), vol. 98, 22, pp. 5765–5767, DOI: 10.1021/j100073a032
10. Gontar, V. New theoretical approach for physicochemical reactions dynamics with chaotic behavior. In Chaos in Chemistry and Biochemistry, World Scientific, London, 1993, pp. 225-247.
11. Морачевский А.П. Физическая химия - поверхностные явления и дисперсные системы - СПб., 2011
12. Smoluchowski M. Versuch Einer Mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Losungen, Zeitschrift Fur Physikalische Chemie, Vol. 92, 1917, pp. 129-168.
13. Schumann, T.E.W. Theoretical aspects of the size distribution of fog particles. Q.J.R. Meteorol. Soc., 1949, Vol. 66, p. 195–208. doi: 10.1002/qj.49706628508
14. Ziff R.M., Stell G. Kinetics of polymer gelation. J. Chem. Phys. 73, 7,

- р. 3492 (1980); <http://dx.doi.org/10.1063/1.440502>.
15. Винокуров Л.И., Кац А.В. Степенные решения кинетического уравнения при стационарной коагуляции аэрозолей. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. Т. 16, № 6, с. 601 – 607, 1980.
  16. Stockmayer W.H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers, The Journal of Chemical Physics, 1943, Vol. 11, 2, p. 45-55, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723803>
  17. White W.H. On the form of steady-state solutions to the coagulation equations, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 87, 1, p. 204-208 (1982). doi:10.1016/0021-9797(82)90382-4
  18. Лушников А.А. Некоторые новые аспекты теории коагуляции. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. Т. 14, N10, с. 1046 – 1054, 1978..
  19. Домиловский Е.Р., Лушников А.А., Пискунов В.Н., Моделирование процессов коагуляции методом Монте-Карло. ДАН, т. 240, N 1, с. 108 – 110, 1978.
  20. Бондарев Б.В., Калашников Н.П., Спирин Г.Г. Курс общей физики: в 3 кн. Книга 3. Статистическая физика. Строение вещества. М.: Юрайт, 2013, 369 с.
  21. Жюльне Р. Фрактальные агрегаты, УФН, т. 157, N 2, с. 339 – 357, 1989.
  22. Смирнов Б.М. Свойства фрактального агрегата, УФН, т. 157, N 2, с. 357 – 360, 1989.
  23. Лифшиц, Е. М., Питаевский, Л. П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. («Теоретическая физика», том IX). М.: Физматлит, 2004, 496 с.
  24. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов М., Химия, 1969
  25. Дорохов И.Н., Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии. М., Наука, 1989, 376 с.
  26. Трофимов В. И., Осадченко В.А. Самосогласованная модель кинетики объёмного роста тонкой пластинки. Поверхность. Физика, химия, механика, 1986, N 1, с. 28—38.
  27. Беленький Д.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации, феноменологический подход, М.: Наука, 1980, 88 с.
  28. Гегузин А.Я. Физика спекания, М.: Наука, 1984, 312 с.



## **11. СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ**

### **11.1. Анализ возможности применения различных связующих для формирования легковесных теплозащитных материалов**

#### ***11.1.1. Применение гомогенно осажженного гидроксида алюминия в качестве связующего***

Метод гомогенного осаждения связующего основан на постепенном выделении осадителя при разложении какого-либо вещества непосредственно в объеме раствора, содержащего осажденный реагент.

В частности, при получении легковесного теплозащитного материала реализован метод осаждения гидроксида алюминия при взаимодействии хлорида аммония с аммиаком, выделяющимся в гомогенной среде при разложении мочевины. Так как при комнатной температуре мочевина не гидролизует, то в отсутствии нагрева гидроксид не осаждается, и среда остается гомогенной. При нагревании до температуры выше 70 °С происходит гидролиз мочевины, в результате которого в растворе появляются  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OH}^-$ , и становится возможным образование осадка. Вследствие того, что выделение  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$  происходит равномерно во всем объеме раствора и скорость его легко регулируется, имеется возможность избежать местных пресыщений и, следовательно, неоднородности выделения осадка. Такая методика позволяет достичь весьма равномерного состава и строения осадка. Получение осадка в гомогенной среде приводит к образованию на первом этапе процесса мельчайших центров гидроксида алюминия, которые в дальнейшем растут во времени. При наличии в системе центров зародышеобразования рост частиц происходит, прежде всего, на этих центрах. Волокна муллитокремнеземистого состава, имеющиеся в

системе при получении легковесных материалов, являются, таким образом, центрами зародышеобразования. Процесс осаждения частиц гидроксида алюминия протекает, прежде всего, на них, покрывая их тонкой пленкой. Получающаяся пленка выступает в роли склеивающего агента, который при последующей сушке претерпевает превращение гель—ксерогель и становится твердым веществом, связывающим волокна в единый момент. Получаемые материалы имеют развитую удельную поверхность и пористость.

Исследования полученных ранее материалов показали существенную зависимость их свойств от плотности. Зависимость предела прочности при 10 % сжатии от плотности представлена на рисунке 11.1. Из рисунка 11.1 видно, что эта зависимость носит сложный характер, хотя в ней четко прослеживается основная тенденция роста прочностных характеристик с ростом плотности образцов.

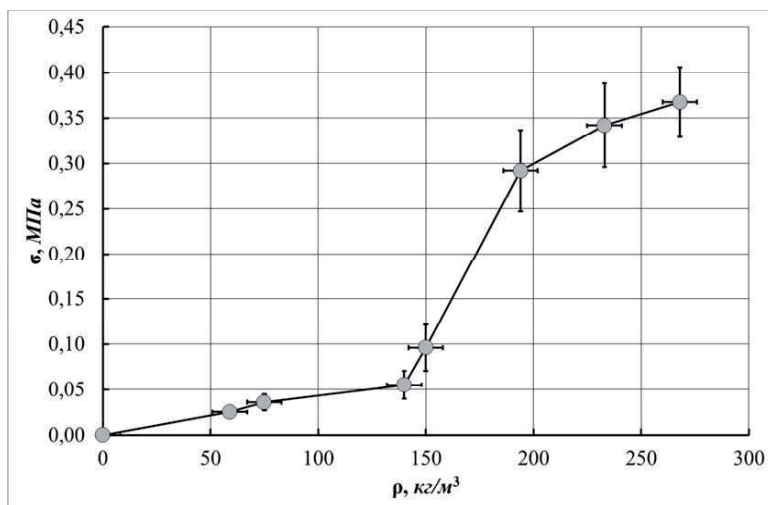
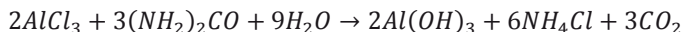


Рисунок 11.1. Зависимость прочности на сжатие от плотности материалов со связующим на основе гидроксида алюминия, полученного гомогенным осаждением.

Поскольку плотность материала, прежде всего, определяется количеством осажденного связующего, можно предположить, что при плотностях меньше  $0,17 \text{ г/см}^3$  наличие малого количества связующего не позволяет с достаточной прочностью и в достаточном количестве скрепить все волокна наполнителя в структуре



получаемого материала. При этом формируется очень легкий, но малопрочный материал. При большом содержании связующего, прочность повышается, и ее рост становится достаточно монотонным, хотя и остается при этом на весьма низком уровне. Одной из причин формирования слабого контакта между волокнами можно объяснить наличием в системе хлорида аммония, образующегося в результате реакции:



Хлорид аммония при сушке выделяется в виде тонкодисперсных частиц, которые разрушают структуры образующихся гелей, резко снижая их прочностные характеристики. Таким образом, метод гомогенного осаждения связующего на поверхности волокон не позволяет получать достаточно прочные материалы, однако, эти материалы обладают повышенной термостойкостью.

#### ***11.1.2. Применение в качестве связующего оксида кремния, подученного химическим осаждением из силикатов натрия***

Опираясь на выводы, сделанные в предыдущем разделе, был сделан анализ различных систем, которые могли бы выступать в роли связующего.

Наиболее подходящей системой, удовлетворяющей всем требованиям, является система, основанная на взаимодействии силикатов натрия с кислотой с образованием  $SiO_2$ . В этой системе, как известно [1], при низких значениях pH кремнезем вначале полимеризуется до очень небольших дискретных частиц. Этот процесс сопровождается заметным повышением вязкости, что обусловлено связыванием большого количества воды с поверхности частиц. В дальнейшем, вязкость системы несколько понижается, и после начала процесса агрегации, поднимается снова. Помимо этого, образующиеся при взаимодействии силикатов с кислотами коллоидные частицы  $SiO_2$  представляют собой весьма активные фазы, склонные к адсорбции на поверхности определенных подложек. Так в работе [2] указано на сильную адсорбцию частиц  $SiO_2$  на поверхности  $\alpha$ -оксида алюминия в диапазоне pH 3÷4. Однако, в этих условиях

адсорбции мономеров  $\text{Si}(\text{OH})_4$  на поверхности не наблюдалось.

Мономер  $\text{Si}(\text{OH})_4$  начинает интенсивно ионизироваться при  $\text{pH} > 7$  с образованием силикат-ионов. Последние адсорбируются на поверхности  $\alpha$ -формы оксида алюминия и могут образовывать типичную для силикатов связь со многими оксидами и гидроксидами.

Частицы образующегося при гидролизе силикатов оксида способны притягиваться и удерживаться на плоских поверхностях под действием тех же самых сил, которые вызывают притяжение или отталкивание между самими частицами. Основные положения теории адсорбции частиц  $\text{SiO}_2$  рассмотрены в работе [3]. Аналогичным образом ведут себя частицы  $\text{SiO}_2$  по отношению к различным видам стекол [4]. В работах [5-7] была измерена и показана значительная адгезия частиц  $\text{SiO}_2$  к поверхности различных стекол.

Важнейшей характеристикой кремнеземистой системы, при использовании ее как связующего, является время гелеобразования — время, за которое осуществляется золь-гель переход. Основная стадия в процессе образования геля - столкновение двух кремнеземных частиц, обладающих достаточно низким зарядом на поверхности. При вступлении таких частиц во взаимный контакт, между ними образуются силоксановые связи, необратимо удерживающие частицы вместе. На рисунке 11.2. показано возрастание каталитического действия ионов гидроксила на процесс полимеризации, с увеличением  $\text{pH}$  и уменьшения числа эффективных столкновений между частицами с повышением  $\text{pH}$  и с возрастанием заряда на частицах. Суммарным результатом одновременного действия всех этих факторов оказывается наибольшая скорость гелеобразования примерно при  $\text{pH}$  5. Наблюдается также область временной стабильности при  $\text{pH}$  1,5. Наличие электролитов в системе приводит к росту скорости гелеобразования.

Таким образом, подбирая такие режимы проведения процесса получения материалов, с использованием химически осажденного  $\text{SiO}_2$ , можно предотвратить перераспределение связующего в объеме образца материала и достичь плотности, меньше  $0,2 \text{ г/см}^3$ .

Для реализации метода химического осаждения связующего на основе  $\text{SiO}_2$  растворов силикатов натрия, был предложен метод вакуумного формования. Суть метода заключалась в том, что волокно наполнителя диспергировали в водном растворе силиката натрия с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,3$ . Затем в систему вводилась кислота

( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  с концентрацией  $0,5 \div 1$  моль/л) для смещения pH раствора до значения  $\text{pH} < 7$ . С учетом наличия определенной концентрации электролита в системе время гелеобразования составляло  $10 \div 30$  минут. За это время формировался из суспензии волокон фетр, из которого под вакуумом удалялся избыток раствора связующего, а оставшийся раствор распределялся равномерно в зоне контакта волокон. Образовавшиеся после завершения золь-гель перехода, капли жидкости связывают волокна, в единый агрегат, представляя собой участки твердого, достаточно прочного материала, особенно после термической обработки. pH осаждения выбрано таким образом, чтобы добиться максимальной адсорбции частиц золя на поверхности волокон.

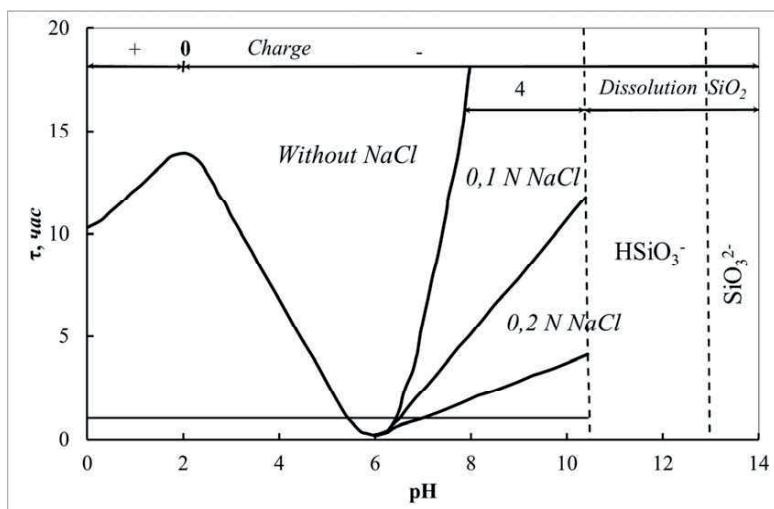


Рисунок 11.2. Зависимость времени гелирования и состояния кремния в растворе от величины pH и концентрации электролита [8].

Основываясь на предлагаемом методе, основным параметром, определяющим количество вводимого связующего, является концентрация  $\text{SiO}_2$  в растворе силиката натрия, поскольку объем жидкой фазы в структуре фетра, после вакуумирования, примерно постоянен. На рисунке 11.3 представлена зависимость плотности формируемых материалов от концентрации  $\text{SiO}_2$  при осаждении связки из раствора силиката натрия.

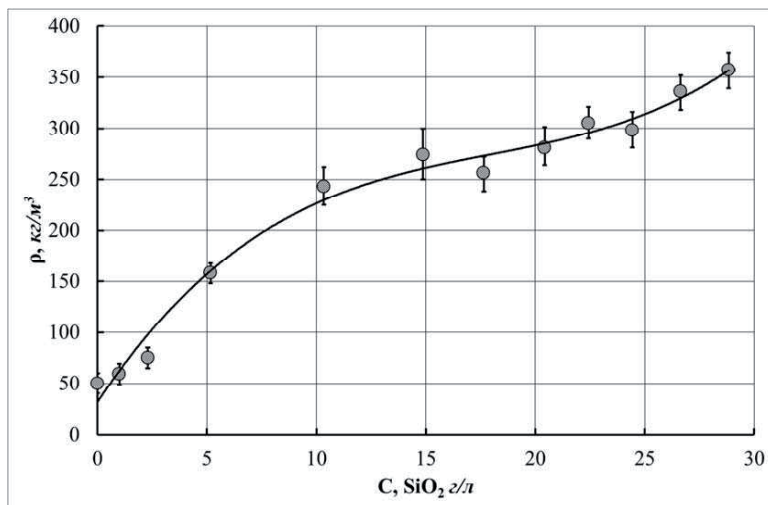


Рисунок 11.3. Зависимость плотности материалов от концентрации  $\text{SiO}_2$  при осаждении связующего из  $\text{Na}_2\text{O}-m\text{SiO}_2$

Представленная зависимость носит нелинейный характер, и плотность увеличивается с ростом концентрации оксида кремния.

Тем самым, с одной стороны подтверждается сделанное выше, предположение, а с другой стороны, говорит о том, что связующее не равномерно распределяется между зонами контакта волокон и общей их поверхностью. Разбавленные растворы имеют низкую вязкость [9] и связующее равномерно распределяется по поверхности волокон. С ростом же концентрации связующего, за счет капиллярных сил, стягивается, в основном, в зоны контакта волокон между собой. Полученные таким образом легковесные материалы представляют собой достаточно прочные волокнистые блоки.

### *11.1.3. Применение кремнезоля в качестве связующего*

Применение золь в качестве связующих при формовании неорганических композитов широко освещается в литературе. В работе [10] в качестве связующего применяются золи кремневой кислоты с концентрацией  $\text{SiO}_2$  3 %, 5%, 9 %, 12% и размерами частиц 4,7;6,9; 10,1; 10,9 нм.

Изменение концентрации связующего от 3 до 6 % дает

увеличение плотности от 0,49 до 0,58 г/см<sup>3</sup>, а прочность от 0,54 до 1,90 МПа. Для повышения прочности на растяжение при изготовлении огнеупорного теплоизоляционного материала предлагается использовать [11] компоненты в следующем составе: алюмосиликатное волокно — 75÷95 %, золь кремниевой кислоты — 5÷25 %. В других работах также описаны технологии производства жаростойких плит на золях кремниевой кислоты.

В проведенных исследованиях по получению теплоизоляционных огнеупорных материалов в лабораторных условиях применялся кремнезоль, получаемый ионообменным способом со следующими характеристиками: концентрация SiO<sub>2</sub> 3 %; pH 2÷8; размерами частиц 2÷4 нм.

Алюмосиликатное волокно (ТУ 6-11-241-77) имеет следующий состав: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 55÷49 %; SiO<sub>2</sub> - 45÷99 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> не менее 98 %. Изготовление образцов состоит из следующих операций:

1. Получение кремнезоля;
2. Приготовление гидромассы из раствора кремнезоля и волокна в смесителе;
3. Формование материала;
4. Сушка.
5. Термическая обработка.

Подготовка гидромассы включает в себя: подготовку волокна, гомогенизацию волокон с удалением агрегатов и не волокнистых включений в растворе золя.

Подготовка волокна заключается в его термической обработке, необходимой для удаления аппрета с поверхности волокон. Полное удаление аппрета происходит при температуре 400 °С. Аппрет, находящийся на поверхности волокон, приводит к значительной гидрофобизации поверхности, резкому снижению адсорбционного и адгезионного взаимодействия частиц SiO<sub>2</sub> с поверхностью наполнителя.

После прокали и удаления аппрета волокно наполнителя помещают в воду или раствор золя для гомогенизации и удаления агрегатов и не волокнистых включений. Термически обработанное волокно хорошо смачивается водой и раствором золя. В смесителе с быстроходной мешалкой, где оно в течение нескольких минут превращается в однородную суспензию. На характер протекания этого процесса практически не влияет время диспергирования в интервале от 5 до 30 минут, содержание наполнителя в жидкой фазе в диапазоне

величины от 4 до 10 %. Некоторое влияние оказывает температура раствора, при которой проводится гомогенизация. Наиболее однородный материал получается при температуре  $80\div 90$  °С. Подобное явление может быть связано с тем, что при низких температурах не происходит достаточной разбивки клубков на отдельные волокна и формируемая структура образуется из клубков волокон.

Второй этап получения легковесных теплозащитных материалов — формование блоков из суспензии волокон и связующего. На этом этапе производится корректировка pH золя и доведение его до величины  $5,5\div 6,0$ . Время гелеобразования в большинстве из исследуемых систем находится в пределе от  $20\div 60$  минут. За это время необходимо сформировать блок материала и удалить из него избыточное количество жидкой фазы. Процесс формования блоков может быть реализован двумя путями: первый — вакуумное формование; второй — центробежное литье. Наибольшее распространение в технологии приготовления волокнистых легковесных материалов нашли способы вакуумного литья, как технологически более простые.

Для реализации метода вакуумного литья с применением дополнительной подпрессовки была разработана и изготовлена соответствующая оснастка (рисунок 11.4). Разработанная оснастка предназначена для изготовления изделий в виде плиток размером  $150 \times 190 \times 19$  мм.

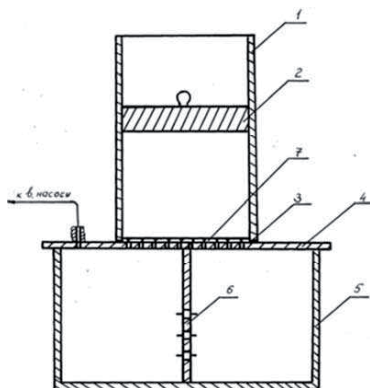


Рисунок 11.4. Приспособление для изготовления плиток.

- 1 – контейнер для приема суспензии волокон и связующего;
- 2 – Плунжер для подпрессовки и выравнивания верхней стороны плиток;
- 3 – Фильтрующая сетка;
- 4 – Верхняя крышка приемного контейнера;
- 5 – Приемный вакуумный контейнер;
- 6 – Перфорированная перегородка для увеличения жесткости приемного вакуумного контейнера;
- 7 – Перфорация верхней крышки приемного вакуумного контейнера.

Другим методом, приемлемым для формования блоков легковесных теплозащитных материалов, является метод

центробежного литья, но этот метод используется крайне редко. Преимущество метода центробежного литья заключается в том, что при размерах реакционных сосудов много меньшим радиуса вращения и одинаковой массе всех частиц, центробежная сила одинаково действует на все частицы, находящиеся в реакционном сосуде. Все они, при ее действии начинают перемещаться одинаково, что и позволяет формировать градиентные материалы, используя суспензии с набором волокон различной массы. Скорость перемещения частиц различной массы различна. Наиболее тяжелые частицы движутся быстрее. Таким образом, в материале формируется градиент массы частиц и соответственно градиент плотности материала. При этом наиболее плотная часть материала располагается на наибольшем расстоянии от центра вращения.

#### ***11.1.4. Применение алюмозоля как связующего***

Алюмозоль, коллоидный раствор оксида алюминия по своему поведению в процессе получения легковесных теплозащитных материалов и по некоторым своим свойствам мало чем отличается от кремнезоля. Технология получения материалов на его основе практически не отличается от технологии получения композитов на основе кремнезоля. Однако применение алюмозоля в качестве связующего имеет ряд существенных преимуществ. Во-первых, композиция обогащается по оксиду алюминия, Тем самым повышается термостойкость материала. Во-вторых, материалы получают более прочными, чем с кремнезolem и распределение связующего по объему образца более равномерно. В третьих, применение алюмозоля практически исключает его отходы, поскольку гель на его основе подвергается дальнейшей пептизации и снова может быть использован в качестве связующего. Коллоидный раствор оксида алюминия имеет существенные отличия от кремнезоля, которые заключаются, прежде всего, в управлении процессом гелеобразования. Если для кремнезоля одним из самых важных факторов процесса гелеобразования является его pH, то для алюмозоля соотношение аниона к алюминию, которое регулируется добавлением в него соляной или азотной кислоты. Применение алюмозоля в качестве связующего является одним из наиболее перспективных направлений в области создания легковесных

огнеупорных теплозащитных материалов.

## **11.2. Исследование влияния технологических факторов на свойства получаемых волокнистых легковесных материалов**

Укрупненно, технологический процесс получения легковесных теплозащитных материалов складывается из трех этапов: первый — подготовка суспензии наполнителя и связующего; второй — формование блоков из суспензии; третий — термическая стабилизация материала.

Подготовка суспензии наполнителя и связующего включала в себя: подготовку волокна, гомогенизацию волокна с удалением агрегатов и неволокнистых включений в растворе силиката натрия.

Подготовка волокна заключается в его термической обработке, необходимой для удаления аппрета с поверхности волокон. Полное удаление аппрета происходит при температуре выше 400 °С. Аппрет, находящийся на поверхности волокон, приводит к значительной гидрофобизации поверхности, резкому снижению адсорбционного и адгезионного взаимодействия частиц связующего с поверхности наполнителя [12].

После прокалки и удаления аппрета волокна, наполнитель помещают в воду или раствор связующего для гомогенизации и удаления агрегатов и неволокнистых включений. Термически обработанное волокно хорошо смачивается водой и водными растворами в смесителе с быстроходной мешалкой. Оно в течение нескольких минут превращается в однородную суспензию. На характер протекания этого процесса практически не влияет время диспергирования в интервале от 5 до 30 *мин* (рис. 10.2.1), отклонение количества жидкой и твердой фаз в диапазоне величины от 10 до 25 (рисунок 10.2.2). Эти зависимости указывают на то, что при вакуумном формовании наибольшее влияние на плотность композита оказывают величина разряжения и подпрессовка. Некоторое влияние оказывает температура раствора, при которой проводится гомогенизация. На рисунок 10.2.3 представлена зависимость плотности материалов от температуры диспергирования. Наиболее однородный, и вместе с тем, наиболее плотный материал получается



при температуре  $80 \pm 90$  °С. Подобное поведение зависимости плотности от температуры гомогенизации можно объяснить тем, что при низких температурах не происходит достаточной разбивки клубков на отдельные волокна и формирующаяся структура получается более ажурной и менее плотной. При высоких температурах наблюдаются интенсивные конвективные потоки, которые дополнительно способствуют клубкованию волокон.

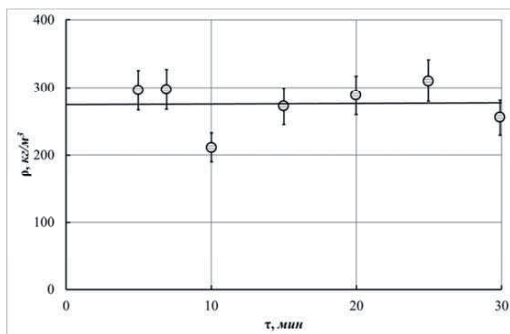


Рисунок 11.5. Зависимость плотности материала от времени диспергирования

Второй этап получения легковесных материалов - формование блоков из суспензии волокон и связующего. На этом этапе производится корректировка pH суспензии до уровня  $5 \div 7$  и начинается процесс структурирования золя до образования геля. Время гелеобразования в большинстве из исследованных систем находится в пределах от 10 до 30 минут. За это время необходимо сформировать блок материала, и удалить из него избыточное количество жидкой фазы.

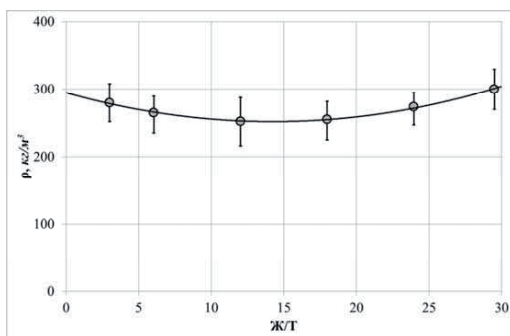


Рисунок 11.6. Зависимость плотности материала от соотношения жидкой фазы связующего и твердой фазы волокнистого наполнителя

Процесс формования блоков может быть реализован двумя путями: первый путь — вакуумное формование; второй — центробежное литье. Наибольшее распространение в технологии изготовления волокнистых легковесных материалов нашли способы вакуумного литья, как технически более простые.

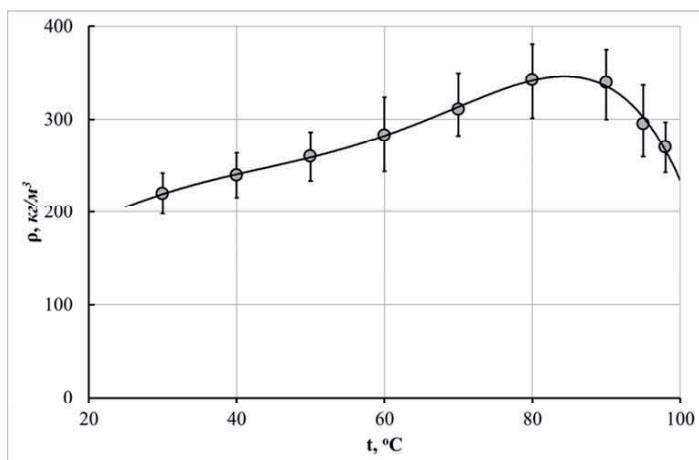


Рисунок 11.7. Зависимость плотности материалов от температуры диспергирования.

Для реализации метода вакуумного литья с применением дополнительной подпрессовки была разработана и изготовлена соответствующая оснастка. Разработанная оснастка предназначена для изготовления изделий цилиндрической (рисунок 11.8) и сложной формы с внутренними полостями (рисунок 11.9).

Как известно, для потока, содержащего определенное количество взвешенных частиц, наблюдаются значительные потери напора [13]. Это явление наиболее характерно для волокнистых частиц, которые в потоке с поперечным градиентом скорости могут совершать периодические колебания ориентации, приводя к дополнительным гидродинамическим затруднениям [14]. А для гибкого волокна, вообще, характерно явление закручивания [15], способствующее запутыванию волокон и образованию пробок в узких проходах. Помимо этого, при реализации метода вакуумного формования существует проблема регулирования силы поджатия волокна внешним пуансоном, что вводит дополнительную неоднозначность в реализацию процесса [16].

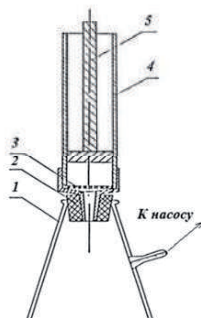


Рисунок 11.8. Оснастка для изготовления изделий цилиндрической формы.  
1 – Нижняя вакуумная приемная емкость;  
2 – стыковочный узел литейной формы;  
3 – пористая фильтрующая перегородка;  
4 – литейная форма и контейнер для суспензии;  
5 – Плунжер для подпрессовки и выравнивания поверхности;

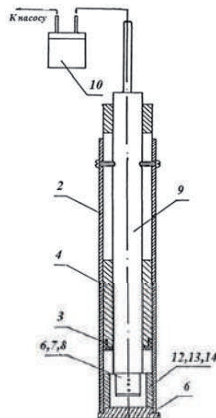


Рисунок 11.9. Оснастка для изготовления изделий сложной формы с внутренними полостями.

2 – Емкость для суспензии; 3- уплотнитель плунжера подпрессовки; 4 – плунжер подпрессовки; 5 – Съемное днище вакуумной формы; 6,7,8 – сменная пористая фильтрующая головка для создания внутренних полостей изделий; 10 – Приемный ресивер для улавливания избыточного связующего; 12,13,14 – сменный вкладыш для формирования внешней поверхности изделия.

Практически всех этих недостатков лишен метод центробежного литья, но вместе с этим, он практически используется крайне редко [17]. Эта ситуация, по-видимому, связана с необходимостью сложного технологического оборудования для реализации метода центробежного литья. Центробежное литьё - перспективный способ производства фасонных изделий с формой тел вращения преимущественно при крупносерийном их изготовлении. Процесс центробежного литья может быть полностью механизирован или автоматизирован, что уменьшает потери от брака и сокращает потребность в высококвалифицированной рабочей силе.

Однако центробежное литьё имеет и недостатки: необходимы специальные машины; формы должны быть повышенной прочности и герметичности, необходимо строгое дозирование компонентов для получения нужного размера внутреннего отверстия отливки; усиливается градиция компонентов композиции по плотности. Сама отливка может иметь только форму тела вращения.

Особенность центробежного литья состоит в том, что компоненты композиции заливают во вращающуюся форму. При заливке и отверждении композиционный материал испытывает

действие центробежных сил. Ось вращения формы может быть горизонтальной, вертикальной, наклонной или перемещающейся в пространстве в процессе получения отливки.

Суть метода заключается в том, что на частицу, помещенную в центробежное поле, действует центробежная сила:

$$F_{ц} = \tilde{m}wx \quad (11.1)$$

где:  $\tilde{m} = V(\rho - \rho_i)$  - относительная масса частицы;

$w = \frac{u}{x} = 2\pi\nu$  - угловая скорость частицы на расстояние  $x$  от центра вращения;

$u$  - линейная скорость движения частицы;

$\nu$  — частота вращения, число оборотов в секунду.

При этом за время центрифугирования частица преодолевает определенное расстояние:

$$x = x_0 \exp\left(\frac{\tilde{m}wr}{B}\right) \quad (11.2)$$

где:  $x_0$  — расстояние от центра вращения в начальный момент времени;

$B$  - коэффициент трения, зависящий от формы частицы и вязкости среды.

Преимущества метода центробежного литья заключается в том, что при размерах реакционных сосудов  $l \ll x$  и одинаковой массе всех частиц, центробежная сила  $F$  одинаково действует на все частицы, находящиеся в реакционном сосуде. Все они, при ее действии, начинают перемещаться одинаково, что и позволяет сформировать однородный блок.

При изготовлении длинных форм, кинетической энергии струи заливаемой композиции недостаточно для равномерного растекания его вдоль формы, поэтому ось вращения таких форм делают наклонной, либо перемещают заливочный желоб вдоль формы во время заливки суспензии, либо передвигают форму вдоль неподвижного желоба. Частота вращения формы при центробежном литье - один из основных технологических параметров, определяющих качество отливаемого изделия. От частоты вращения

формы зависят плотность композиции, ее механическая прочность, однородность состава по радиальному сечению, степень удаления не волокнистых включений от наружной поверхности отливки к внутренней и правильность формы свободной поверхности изделия.

Определение скорости вращения формы является одним из основных вопросов при разработке технологии литья и конструировании центробежных машин. Чрезмерное увеличение частоты вращения нежелательно из-за возможности образования в изделиях продольных трещин на наружной поверхности и повышенной неоднородности компонентов композиции.

Кроме того, машины с большой частотой вращения конструктивно более сложны, менее удобны и менее безопасны в работе. Поэтому, при технологической разработке процесса и конструирования машин выбирают не наибольшую, а наименьшую частоту вращения, которая обеспечивала бы надлежащее качество отливок. Нижний предел частоты вращения при литье полых заготовок с горизонтальной осью вращения определяется следующим условием: заливаемая композиция во время первого оборота вокруг оси должна получить ускорение, превышающее ускорение силы тяжести -  $g$ . Невыполнение этого условия приводит к разрушению сырой композиции при заливке в форму.

При вертикальной оси вращения свободно заливаемая в форму композиционная суспензия постепенно увлекается ею во вращательное движение. Через некоторое время угловые скорости вращения отдельных слоев суспензии и самой формы выравниваются, и жидкость приходит в состояние относительного покоя. Пульсации результирующей силы за период оборота формы в этом случае не происходит, так как направление центробежной силы при вращении относительно вертикальной оси не изменяется.

Скорость заливки суспензии влияет на качество наружной поверхности отливки и заполнения формы и зависит от критической скорости вращения формы. Подачу суспензии в начале заливки рекомендуется ускорить, чтобы жидкость быстрее распространилась по всей поверхности формы. В дальнейшем скорость наращивания толщины слоя снижают в целях создания благоприятных условий для направленного уплотнения, уменьшения гидравлического давления на сформировавшуюся оболочку и вероятности развития градиента плотности и т.д.

Для реализации метода центробежного литья была разработана и

изготовлена соответствующая оснастка. Разработанная оснастка предназначалась для изготовления изделий цилиндрической формы. Проведенные эксперименты по применению метода центробежного литья показали положительные результаты. Полученные данным методом образцы однородны по структуре, обладают достаточной прочностью. Это позволяет надеяться на то, что метод центробежного литья может быть перспективным для реализации в промышленной практике и в серийном масштабе.

### **11.3. Разработка методов создания легковесных теплозащитных огнеупорных материалов на волокнистой основе с повышенной прочностью и плотностью 0,3—1,0 г/см<sup>3</sup>**

Существует несколько возможных путей повышения прочностных характеристик композиционных волокнистых материалов. Первый путь — увеличение содержания связующего в составе композита, второй — повышение прочности за счет дополнительного спекания.

Первый путь трудно реализовать по целому ряду причин. Это, например, чисто техническая сторона, связанная со сложностью равномерного и однородного введения большого количества связующего. С другой стороны, наличие большого количества связующего может приводить к возникновению отдельных участков, в которых концентрируется чистая фаза связующего. Это приводит к возникновению больших внутренних напряжений и растрескиванию материала при сушке и в процессе эксплуатации изделий при поглощении влаги из воздуха, а также при возникновении эффекта декриптации. Поэтому для решения задачи повышения прочности материала был предложен метод спекания.

Спекание представляет собой процесс упрочнения и уплотнения исходных, относительно слабо связанных смесей дисперсных компонентов, происходящий за счет физико-химических процессов переноса вещества, развивающихся и протекающих с заметной скоростью при повышенной температуре и в некоторых случаях при повышенном давлении.

В соответствии с представлениями, развитыми в работах [18,19],

сложную последовательность процессов, происходящих при спекании, можно разделить на три стадии. На первой стадии происходит взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением поверхности их контакта. Суммарная поверхность контактов, образующихся при этом, мала, и поры представляют собой связную систему. На второй стадии материал превращается в сплошное пористое тело, в котором и твердая, и поровая фазы являются практически связными системами. Третья стадия характеризуется наличием разобщенных, изолированных пор, включенным в непрерывную твердую фазу. Уплотнение материала на этой стадии происходит за счет уменьшения числа пор и их размеров.

Для получения высокопрочных материалов с плотностью  $0,3 \div 1,0 \text{ г/см}^3$  необходима реализация процесса спекания с остановкой на второй стадии процесса. Основным условием является образование и рост контактов между частицами.

Спекание легковесных теплозащитных огнеупорных материалов может осуществляться только за счет диффузионного механизма, который может носить как поверхностный, так и объемный характер.

Движущей силой переноса вещества при диффузионном механизме является разница в свободной энергии в месте контакта частиц и на их поверхности, обусловленная наличием дефектов. Чем больше поверхность частиц имеет дефектов, тем больше поверхностная энергия. Дислокация и другие дефекты внутреннего строения частицы увеличивают объемную диффузию. Вместе с этим известно, что стекловолокна, к которым относится алюмосиликатное волокно, представляют собой стеклофазу с очень низким уровнем объемных и поверхностных дефектов. Таким образом, в составе получаемых композитов наибольшей дефектностью обладает только фаза связующего геля. Поэтому наибольшая скорость спекания будет наблюдаться в зоне контакта связующего и волокнистого наполнителя. Само же волокно чувствительно к процессу спекания. Движущая сила процесса спекания сильнее проявляется вблизи мелких пор, что приводит к зарастанию мелких пор и к увеличению объема крупных пор.

В связи с этим, при спекании материалов типа ЛТЗМ следует ожидать возникновения процессов агрегации связующего и наполнителя. Этот процесс должен приводить к уменьшению доли мелких пор при одновременном повышении общей плотности материала. Для проверки этого предположения были проведены

эксперименты по изучению влияния термической обработки на плотность материала, полученного на основе муллитокремнеземистого волокна и связки оксида алюминия и оксида кремния. Образцы материалов помещались в высокотемпературную печь с атмосферой водорода. Нагрев производился со скоростью 10 градусов в минуту, при достижении заданной температуры образцы выдерживались в течение 4 часов, а затем охлаждались с естественной скоростью до 200 °С. Результаты исследований представлены на рисунке 11.10.

Из приведённых данных видно, что для образцов, полученных со связкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термообработка до 1480 °С практически не влияет на плотность образцов. Их плотность вырастает всего на 20%. Этот факт ещё раз уماзывает на высокую термостойкость материалов, полученных на основе муллитокремнеземистых волокон и связующего на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Иная ситуация наблюдается для материалов со связующим на основе  $\text{SiO}_2$ , осажденной из силиката натрия. Как видно из рисунка 11.10. кривая 1, до температуры 1300 °С термообработка слабо влияет на плотность материала, увеличивая её всего лишь на 15 %. Однако, при прокатке при более высокой температуре наблюдается резкое повышение интенсивности процессов спекания. Это явление связано с обогащением фазы связующего оксидом алюминия из фазы волокон и за счёт этого, повышения их термостойкости. Таким образом, применяя метод спекания, можно дополнительно повысить плотность и соответственно прочность получаемых материалов.

Чтобы добиться хорошего контакта между частицами, входящими в структуру материала, часто применяют методы горячего прессования. Поэтому представляло значительный интерес исследование влияния механического нагружения на плотность материала. Исследуемые образцы помещались в печь под некоторыми заданными грузами и прокаливались при температуре 1400 °С в течение 4 часов. Результаты экспериментов представлены на рисунке 11.11. Полученные данные указывают на незначительное влияние нагружения на плотность материалов со связующим на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению со связующим на основе  $\text{SiO}_2$ .



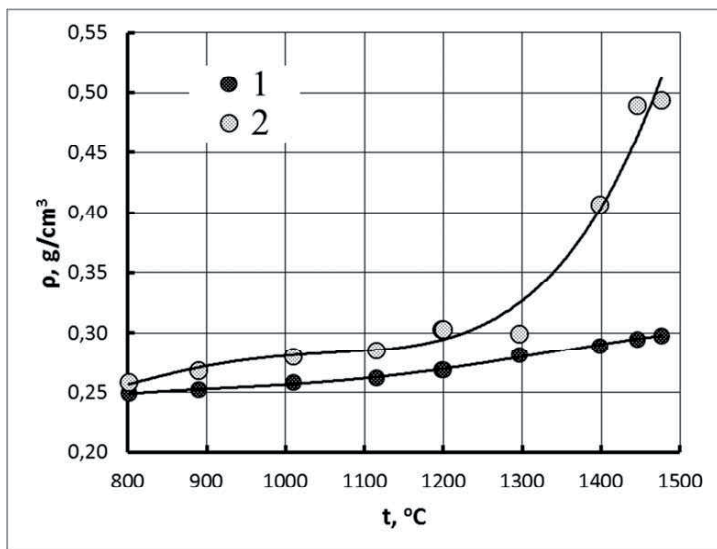


Рисунок 11.10. Зависимость плотности образца от температуры термообработки:

- 1 - образец со связующим на основе кремнезоля  $\text{SiO}_2$ ;  
 2 - образец, со связующим на основе алюмозоля  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

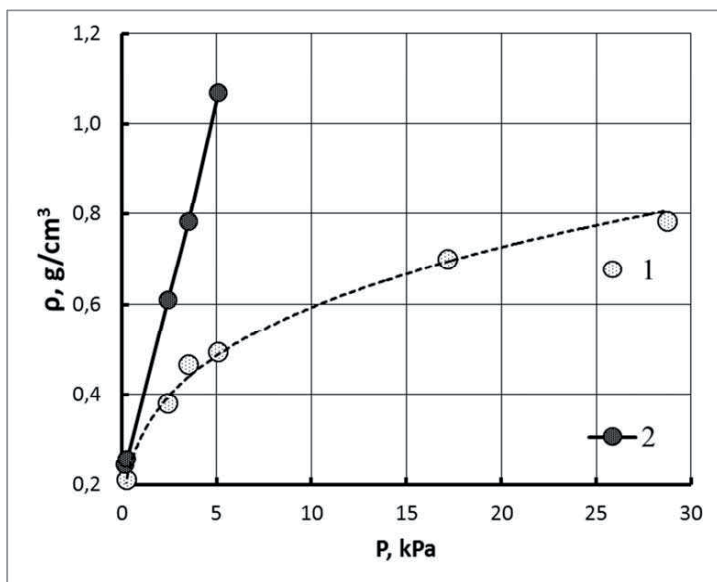


Рисунок 11.11. Зависимость плотности образца от давления прессования:

- 1 - образец со связующим на основе алюмозоля  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 2 - образец, со связующим на основе кремнезоля  $\text{SiO}_2$

## 11.4. Исследование свойств легковесных теплозащитных материалов

### 11.4.1. Физико-механические свойства материалов на основе муллитокремнеземистого волокна и связующего на основе алюмозоля

Для получения образцов использовалась та же технология, что и при получении образцов на основе кремнезоля. Контролировалась плотность [20] и прочность на сжатие [21]. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 11.1.

Физико-механические характеристики материалов на основе муллитокремнеземистого волокна и связующего на основе алюмозоля

№ обр.	Концентрация связующего в расчете на $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Объемная масса, $\text{кг/м}^3$	Модуль упругости, Е, МПа	Напряжение при 10 % деформации
1	3	250±10	6,17±0,15	0,620±0,008
2	3	300±11	6,79±0,12	0,680±0,010
3	6	360±13	6,41±0,10	0,640±0,009
4	6	400±15	6,58±0,10	0,660±0,009

Приведённые результаты показывают сильное влияние концентрации золя на плотность получаемых материалов. Вместе с этим влияние этих факторов на модуль упругости и напряжение при 10 % деформации незначительно. Сравнивая прочностные характеристики материалов, полученных на основе алюмозолей, с материалами, полученными на основе кремнезоля, можно заключить, что последние являются менее прочными. Кроме этого, использование алюмозоля позволяет получать материалы более богатые по оксиду алюминия, и соответственно, обладающие большей термостойкостью, чем материалы на основе кремнезоля, что следует из диаграммы плавкости системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ , и термостойкость их может достигать 1700 °С.

#### ***11.4.2. Исследование свойств легковесных материалов на основе связующего из кремнезоля***

Структура легковесных теплозащитных материалов на основе муллитокремнеземистых волокон и связки из кремнезоля исследовалась различными методами. Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что полученные материалы имеют в своем составе две фазы — фазу муллита и аморфную стеклофазу и по своему фазовому составу мало отличаются от исходных муллитокремнеземистых волокон. Некоторое отличие заключается в небольшом росте количества фазы муллита.

Полученные образцы были исследованы методом электронной микроскопии. Образцы готовились напылением на их поверхность тонкого углеводородного слоя и исследовались в электронном сканирующем микроскопе РЭММА-282. Микрофотография структуры образцов представлена на рисунке 11.12.

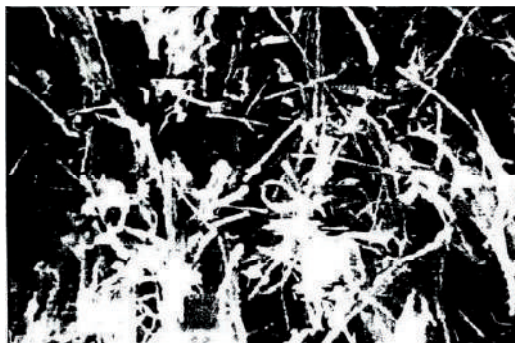


Рисунок 11.12. Электронная сканирующая микрофотография образца легковесного муллитокремнеземистого материала со связкой на основе кремнезоля (увеличение в 300 крат)

Из приведенной фотографии видно, что структура материала представляет собой хаотичное переплетение муллитокремнеземистых волокон, связанных в зоне контактов частицами связующего геля кремнезема. Их наличие и обеспечивает жесткую структуру получаемого материала.

Важной характеристикой пористого материала является его пористость, количественной мерой которой является удельный объем пор, определяемый следующим выражением:

$$V_{\text{пор}} = \frac{1}{\rho_{\text{м}}} - \frac{1}{\rho_{\text{о}}} \quad (11.3)$$

Где:  $V_{\text{пор}}$  – удельный объем пор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $\rho_{\text{м}}$  – плотность материала,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\rho_{\text{о}}$  – плотность основы,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Удельный объем пор зависит от плотности основы материала, от формы и геометрии укладки структурных элементов основы. Однако для высокопористых материалов плотность основы оказывает меньшее воздействие. Расчетные величины удельного объема пор, в зависимости от плотности материала, для продуктов на основе кремнеземистых и муллитокремнеземистых волокон, представлены на рисунке 11.13.

Из представленных данных видно, что для подобных систем, с одинаковой геометрией, разность удельных объемов пор не зависит от плотности материала и определяется исключительно плотностями материалов основы, то есть определяется исключительно их химической основой.

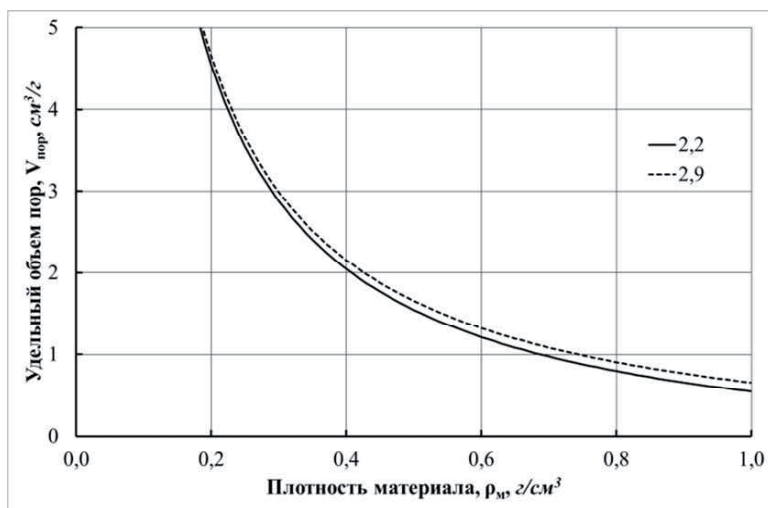


Рисунок 11.13. Зависимость удельного объема пор для волокнистого композиционного материала на основе кремнеземистых волокон ( $\rho=2,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и муллитокремнеземистых волокон ( $\rho=2,9 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Для определения поровой структуры получаемых материалов был применен метод ртутной порометрии. Дифференциальная

порометрическая кривая, полученная методом ртутной порометрии, для образца легковесного теплозащитного материала на основе муллитокремнеземистых волокон со связующим кремнезолом представлена на рисунке 11.14. На этом рисунке представлены данные для образца, полученного термообработкой при 1450 °С, плотностью  $\rho=0,53 \text{ г/см}^3$ , который имеет удельный объем пор  $V_{\text{пор}}=1,453 \text{ см}^3/\text{г}$ . Также на рисунке 11.14. представлены результаты численной обработки дифференциальной порометрической кривой с выделением отдельных компонентов поровой структуры.

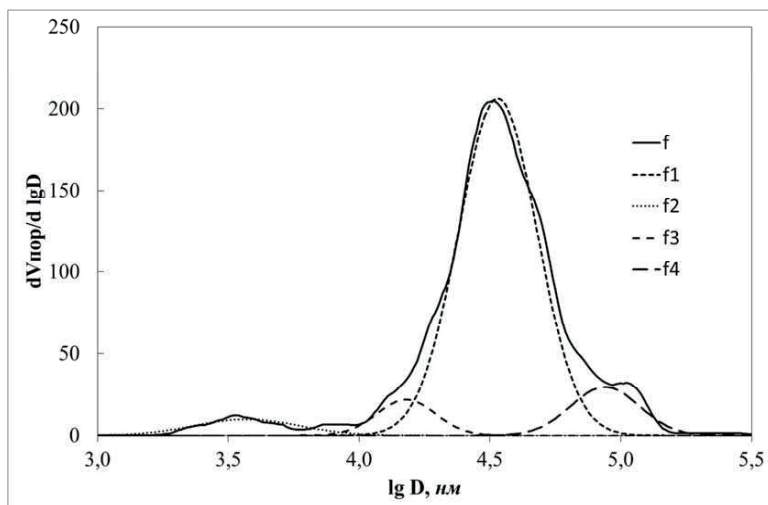


Рисунок 11.14. Дифференциальная порометрическая кривая, полученная методом ртутной порометрии, для образца легковесного теплозащитного материала на основе муллитокремнеземистых волокон со связующим кремнезолом.

Термообработка 1450 °С, плотность  $\rho=0,53 \text{ г/см}^3$ , удельный объем пор  $V_{\text{пор}}=1,453 \text{ см}^3/\text{г}$

Профиль отдельного компонента поровой структуры описывался нормальным распределением вероятности. Нормальное распределение, также называемое распределением Гаусса — распределение вероятностей, которое в одномерном случае задается функцией плотности вероятности, совпадающей с функцией Гаусса:

$$\frac{dV_{\text{пор}}}{d \lg D} = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\lg D - \lg D_i)^2}{2\sigma_i^2} \right\} \quad (11.4)$$

где:  $\lg D_i$  — математическое ожидание (среднее значение), медиана и мода распределения компонента поровой структуры;

$\sigma_i$  — среднеквадратическое отклонение распределения компонента поровой структуры в логарифмических координатах;

$\sigma_i^2$  — дисперсия распределения компонента поровой структуры в логарифмических координатах.

Результаты расчета компонентов функции распределения по размерам пор представлены в таблице 11.2.

Из рисунка 11.14 и таблицы 11.2 видно, что проведенные расчеты позволили выделить 4 основных структурных компонента поровой структуры материала. При этом основные поры имеют диаметр 92,8 нм, и составляют 77,6 % общего объема порового пространства. Можно предположить, что эти поры образованы склеенными друг с другом волокнами наполнителя. Остальные поры, скорее всего, обусловлены зонами контакта волокон, заполнены связующим материалом. Поры большого размера наиболее вероятно относятся к зонам контакта концевых частей волокон наполнителя. Такое строение материалов практически сводит к нулю диффузионный перенос молекул воздуха через систему столь мелких пор в материале. Это, в свою очередь, обеспечивает важный комплекс теплофизических свойств этих материалов.

Таблица 11.2.

Поровая структура образца легковесного теплозащитного материала на основе муллитокремнеземистых волокон с кремнезolem в качестве связующего.

Термообработка 1450 °С, плотность  $\rho=0,53 \text{ г/см}^3$ , удельный объем пор  $V_{\text{пор}}=1,453 \text{ см}^3/\text{г}$

Компоненты поровой структуры	Параметры гауссовой функции распределения пор по размерам				
	Доля в общем объеме пор, %	$\lg D, \text{ нм}$	$\sigma$	$D, \text{ нм}$	$\sigma, \text{ нм}$
1	77,60	4,53	0,15	92,8	14,0
2	4,95	3,57	0,20	35,5	7,2
3	6,10	4,18	0,11	65,4	7,3
4	9,70	4,94	0,13	139,8	18,4
Сумма	98,35				

Наличие в структуре материала жестких контактов между волокнами при достаточно высокой гибкости самих волокон должна приводить к появлению достаточно низких коэффициентов термического расширения материала в целом. Для подтверждения этого предположения были проведены эксперименты по изучению влияния температуры на величину коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР). Результаты экспериментов представлены в таблице 11.3 (эксперименты проведены на образце с плотностью  $0,3 \text{ г/см}^3$  и длиной 20 мм).

Таблица 11.3.

Влияние температуры на величину КЛТР легковесного теплозащитного материала

Т, °С	L <sub>т</sub> , мкм	КЛТР, град <sup>-1</sup>
20	0	0
47	0	0
65	0	0
86	0	0
98	0	0
110	0	0
151	0,5	$1,97 \cdot 10^{-7}$
176	0,8	$2,27 \cdot 10^{-7}$
198	1,3	$2,51 \cdot 10^{-7}$

Данные, приведенные в таблице 11.3, показывают, что заметное термическое расширение у материалов наблюдается при температуре выше 190 °С, но в целом величина КЛТР остается весьма низкой.

Были проведены эксперименты по изучению влияния рН золя на механические свойства и плотность получаемых образцов материалов. Экспериментально определялась величина напряжения при 10 % деформации. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 11.4.

Результаты, представленные в таблице 11.4, показывают, что рН золя практически не влияет на плотность и на физико-механические характеристики материалов. Разбросы определяемых параметров связаны с некоторым несовершенством технологического процесса, а именно отсутствием нормировки давления используемого при

подпрессовке образцов при их отливке.

Таблица 11.4.

Влияние pH золя на физико-химические свойства и плотность синтезированных материалов

№ Образца	pH золя	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , МПа	E, МПа
1	3,0	0,217	0,53	5,27
2	8,5	0,226	0,48	4,81
3	8,1	0,191	0,57	5,69
4	4,8	0,212	0,47	4,73
5	7,8	0,229	0,52	5,19
6	2,9	0,239	—	—
7	3,8	0,234	—	—

Анализ механических свойств образцов материалов позволяет определить средние величины физико-механических параметров, которые составляют:

$$\sigma = 0,91 \pm 0,04 \text{ МПа}$$

$$E = 5,12 \pm 0,39 \text{ МПа}$$

$$\rho = 0,220 \pm 0,029 \text{ г/см}^3$$

Важной характеристикой легковесных теплозащитных материалов являются их теплофизические свойства — теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость. Эти параметры определены для образцов с плотностью 0,21 г/см<sup>3</sup>, и определяются исключительно строением и химическим составом создаваемых материалов. Их зависимость от температуры представлена в таблице 11.5.

Таблица 11.5.

Результаты Теплофизические испытаний образцов ультралегковесных материалов с плотностью 0,21 г/см<sup>3</sup>

Температура $t$ °C	Теплопроводность $\lambda$ , Вт/м К	Температуропроводность $a$ , м/с	Теплоемкость $C_p$ , кДж/кг К
50	0,05	$0,78 \cdot 10^{-7}$	1,02
100	0,04	$0,50 \cdot 10^{-7}$	1,04
150	0,03	$0,39 \cdot 10^{-7}$	1,27



### 11.4.3. Испытания неорганического волокнистого теплозащитного материала на основе муллитокремнезёмистых волокон и связующего $Al(OH)_3$

Были проведены лабораторные исследования свойств разработанных материалов. Результаты исследований представлены в таблице 11.6.

Из приведенных в таблице 11.6 данных видно, что увеличение количества связки приводит к росту плотности и улучшению механических свойств. При этом растет их стабильность при работе при повышенных температурах; что выражается в снижении усадки при прокалке при 1480 °C в течение 2 часов. Вследствие увеличения содержания в составе материала доли  $Al_2O_3$ , растет и температура их плавления.

Таблица 11.6.

Результаты испытания неорганического волокнистого теплозащитного материала на основе муллитокремнезёмистых волокон и связующего  $Al(OH)_3$

№ Обр.	Плотность, $г/см^3$	Усадка при 1480 °C за 2 часа	$t_{пл}$ , °C	$\sigma_{сж}$ , $г/см^3$	Результат механического воздействия	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/м К
1	$0,07 \pm 0,01$	75 %	1800	$90 \pm 10$	смятие при 25% деформации	—
2	$0,08 \pm 0,01$	—	1800	$160 \pm 10$		—
3	$0,15 \pm 0,01$	—	1825	$550 \pm 80$		—
4	$0,15 \pm 0,01$	—	1825	$990 \pm 190$		—
5	$0,19 \pm 0,01$	25 %	1850	$3000 \pm 900$	разрушение	—
6	$0,24 \pm 0,02$	20 %	1875	$3500 \pm 400$		0,05 при 58 °C
7	$0,27 \pm 0,02$	—	1900	$3500 \pm 500$		—

По механическим свойствам можно выделить две группы материалов. Первая группа — мягкие материалы, при механическом воздействии на которые происходит их смятие. В таблице 11.6 приведены данные по величине нагрузки, при которой происходит 25

% смятия материалов. К этой группе относятся материалы с плотностью ниже  $0,17 \text{ г/см}^3$ . Более плотные материалы разрушаются за счет раскалывания материала на отдельные волокна. Разработанные материалы отличаются низкой теплопроводностью, так коэффициент теплопроводности при  $50^\circ\text{C}$  для образца № 6 составил  $0,05 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ . Материалам этого типа был присвоен условный индекс ЛТЗМ-3. Результаты их теплофизических измерений представлены в таблице 1.7.

Таблица 11.7.

Результаты испытаний образцов материала ЛТЗМ—3

Температура $^\circ\text{C}$	Теплопроводность $\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$	Температуропроводность, $a, \text{м/с}$	Теплоемкость $C_p, \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$
90	0,05	$0,78 \cdot 10^{-7}$	2,07
100	0,05	$0,78 \cdot 10^{-7}$	2,08
190	0,04	$0,50 \cdot 10^{-7}$	2,54

### 11.5. Технологические рекомендации по получению легковесных теплозащитных материалов

Укрупнение технологический процесс получения легковесных огнеупорных теплозащитных материалов на волокнистой основе состоит из следующих этапов:

1. Подготовка волокна.
2. Получение гомогенной суспензии на основе волокна и связующего.
3. формование блоков из суспензии.
4. Сушка и термическая стабилизация полученных композитов.

#### 1. Подготовка волокна.

##### 1.1. Прокалка волокна.

Прокалка проводится с целью сжигания органических примесей, имеющих на поверхности волокна, которые приводят к значительной гидрофобизации поверхности, резкому снижению адсорбционного и адгезионного взаимодействия связующего с наполнителем. Прокалка придает хрупкость волокну, что облегчает его последующее дробление.

Режимы прокалки:  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время 5 часов. В случае, когда стоит задача получения сверхлегких композитов с удельным весом  $90\div 100\text{ кг/м}^3$  и меньше, и когда решена проблема смачиваемости не прокаленного волокна за счет добавок в суспензию определенных ПАВ, операция прокалки может быть исключена.

#### 1.2. Распушка волокна.

Распушка проводится на распутных барабанах с целью разделения волокон, что облегчает их последующее дробление.

#### 1.3. Дробление волокна.

Дробление волокна может осуществляться в шаровой мельнице либо в установке для рубки волокон. Дробление волокна производится с целью его последующего фракционирования. Важную роль в процессе дробления играют неволокнистые включения — корольки. Они ломают волокно под нагрузкой.

#### 1.4. Рассев волокна и его фракционирование.

Рассев и фракционирование волокна, являясь важной технологической операцией, может осуществляться в механических ситах, фракционирование волокна производится с целью получения стабильных теплофизических и физико-механических характеристик получаемых материалов.

Разделение волокна на фракции позволяет максимально уменьшить разброс волокна по длине.

### 2. Получение гомогенной суспензии на основе волокна и связующего.

2.1. Отбор необходимого количества жидкой фазы, тщательность разбивки и распределения волокон, а так же ажурность упаковки композита во многом зависит от количества жидкой фазы (золя) в процессе гомогенизации. Оптимальное соотношение жидкой и твердой фаз, при использовании прокаленного волокна, зависит от его длины, и изменяется в диапазоне величин, от 1:1 до 25:1. Для не прокаленного не молотого волокна - от 30:1 до 39:1.

#### 2.2. Гомогенизация волокон в растворе золя.

Гомогенизация волокна в растворе связующего может осуществляться двумя способами:

- а) грубое смешение в реакторе с лопастной мешалкой;
- б) мягкое смешение в смесителях типа "штаны" или "пьяная бочка".

Первый способ смешения компонентов предусматривает ломку волокна, что в свою очередь несколько ограничивает нижнюю границу по плотности получаемых композитов. Второй способ предусматривает

мягкое распределение волокон в жидкой фазе без существенной их ломки, что позволяет получать более высокопористые материалы.

Технологические режимы:

а) грубое смешение:

— скорость вращений мешалки  $700 \div 1800$  об/мин.

— время смешения  $5 \div 20$  мин.

б) мягкое смешение:

— скорость вращения  $40 \div 190$  об/мин.

— время смешения  $20 \div 40$  мин.

Скорость и время смешения подбираются в зависимости от режимов предварительной термообработки волокна, типа и размера волокон, а также от соотношения твердой и жидкой фаз.

### 2.3. Удаление не волокнистых включений.

После получения однородной суспензии волокон необходимо провести удаление не волокнистых включений, предусмотренных ТУ при производстве волокон — корольков, которые существенно ухудшают характеристики готовых материалов. В частности, существенно увеличивается удельный вес материала без увеличения его прочностных характеристик, а также ухудшаются Теплофизические параметры композитов. Удаление не волокнистых включений осуществляется методом декантаций, число которых колеблется в интервале от 5 до 10.

## 3. Формование блоков из суспензии.

Формование блоков из суспензии волокон и золя может осуществляться двумя методами:

а) вакуумное формование.

б) центробежное литье.

### 3.1. Вакуумное формование.

Этот метод предусматривает формование изделий за счет создаваемого разрежения, а также за счет подпрессовки, изделий до требуемой высоты. Этот метод имеет ряд достоинств и недостатков.

К достоинствам можно отнести простоту реализации этого метода и его технологичность.

Основным недостатком этого способа является недостаточная воспроизводимость полученных результатов измерений, которая связана со сложностью управления процессом подпрессовки изделий в процессе литья.

### 3.2. Центробежное литье.

Этот метод предусматривает формование изделий за счет центробежных сил, возникающих при вращении центрифуги. Этот метод имеет также ряд достоинств и недостатков. К достоинствам можно отнести легкость управления процессом формования за счет регулировки скорости и времени вращения центрифуги, что в свою очередь увеличивает воспроизводимость. Основным недостатком этого метода является ограниченность в размерах получаемых изделий.

### 4. Сушка и термическая стабилизация полученных композитов.

4.1. Пропарка. В том случае, когда в процессе получения суспензии волокон и в процессе формования изделий, используется золь с достаточно длительным периодом гелеобразования, необходима операция пропарки. Сформированный блок помещается в пропарочную камеру и выдерживается в ней в течение нескольких часов при  $t = 100 \div 120$  °C до завершения процесса гелеобразования связующего в блоке. Операция пропарки позволяет избежать процесса миграции частиц золя к поверхности материала путем ускорения процесса гелеобразования связующего. Явление миграции частиц золя обусловлено процессами капиллярного переноса жидкой фазы, содержащейся в пористой структуре. Наличие паров воды над поверхностью материала, в условиях насыщения, будет тормозить процесс сушки и исключит возникновение потоков жидкости к поверхности материала.

4.2. Сушка материала осуществляется в сушильном шкафу при  $t = 100 \div 120$  °C в течение  $6 \div 8$  часов.

4.3. Прокалка проводится с целью улучшения прочностных свойств материала при температуре чуть ниже эксплуатационной в течение  $5 \div 6$  часов.

## Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезёма. т. 2, М.: Мир, 1982, 1128 с.
2. Idler RAKE. Adsorption of Colloidal Silica on Alumina and of Colloidal Alumina on Silica. Journal of the American Ceramic Society, 1964, V. 47, N 4, pp. 194–198. doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb14391.x
3. Yirgensons B., Straumanis M.E. Colloid Chemistry, McMillan., New York, 1962, p. 101-132.
4. Iler R.K. Multilayers of colloidal particles, J. Colloid Interface Sci., Vol. 21, 6, 1966, pp. 569-594. doi:10.1016/0095-8522(66)90018-3
5. Visser. 49th National Colloid Symposium, Clarson College of Technology, Potsdam, 1979, N 7.
6. Qutowski W. Inz. Chem., 1973, V 3, N 3, p. 477.
7. Davies R., Ranade M.B. 49th National Colloid Symposium, Clarson College of Technology, Potsdam, 1979, N 7.
8. Айлер Р. Химия кремнезема., т. 1, М.: Мир, 1982, 418 с
9. Корнеев В.И, Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. С.-Пб.: Стройиздат, СПб., 1996.
10. Кручинина Л.П., Важенин Е.В. Эффективный связующий материал высоко-глинозёмистого волокна, Цветные металлы, 1981, N 9, с. 51-53.
11. Бронштейн Б.С., Гамза Л.Б., Копейкин В.А., Сухарев М.Ф., Фомичев Н.А., Шахов И.И. АС СССР, № 477149, Теплоизоляционная масса, 1972.
12. Weyl N.A., Marboe E.C. The Constitution of glasses, 1967, V 2, N 7.
13. Кокс Р., Мейсон С. В сб. Реология суспензий, М.: Мир, 1979, с. 104-139.
14. Bretherton F.P. The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds number, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 14, 2, 1962, pp 284- 304. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/S002211206200124X>
15. Forgacs O.L, Mason S.G. Particle motions in sheared suspensions: X. Orbits of flexible threadlike particles, Journal of Colloid Science, Vol. 14, 5, 1959, pp. 473-491. doi:10.1016/0095-8522(59)90013-3.
16. Авсинева Н.К., Калинин В.А., Куников Ю.Ц. В сб. Применение пластмасс в машиностроении. В сб. трудов МВТУ М., вып. 19, 1982, с. 9-16.
17. Schramm W. Ceramic Bull., V 60, N 11, 1981, p. 1194-1195.
18. Гегузин А.Я. Физика спекания, М.: Наука, 1984, 312 с.

19. Физическая химия силикатов. / Под ред. Пашенко А.А., М.: Высшая школа, 1986, 368 с.
20. Национальный стандарт РФ. ГОСТ Р 56300-2014, (ISO 5018-83), Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности.
21. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 4071.2-94 (ISO 8895-86), Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре





## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги проведённых исследований, можно выделить следующие основные результаты работы.

Золь-гель-технология по любому из критериев относится к нанотехнологиям. Нанотехнологии бурно развиваются в последнее десятилетие. Появляются все больше новых наноматериалов с уникальными свойствами, создающими основу для создания принципиально новых материалов, агрегатов и устройств. Научные прогнозы предсказывают тенденцию резкого ускорения развития этих направлений науки и техники.

На основе анализа литературных данных и проведённых экспериментов предложен комплекс методов по исследованию свойств золей оксидов металлов и материалов на их основе.

Разработаны методы получения и управления свойствами золей оксидов кремния и алюминия. Предложены модели, описывающие поведение индивидуальных золей, и исследованы процессы протекания золь-гель перехода.

Создана математическая модель, описывающая процессы агрегации частиц золей и осуществления в золях золь-гель перехода.

Проведены исследования возможности применения золей и золь-гель процессов для получения неорганических композитов, таких как ультралегковесные огнеупорные теплозащитные материалы. Разработаны пути управления технологическими процессами получения этих материалов. Проведены исследования свойств синтезированных материалов.

На основе проведённых исследований разработаны технологические рекомендации по производству ультралегковесных огнеупорных теплозащитных материалов.

В целом применение золь-гель технологии сопряжено со многими техническими проблемами, но они постепенно решаются в процессе исследований. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку технологии получения керамики и неорганических композитов с высокими характеристиками при использовании

контролируемых коллоидных растворов в качестве исходных веществ, получение порошков, монокристаллических изделий, плёнок и волокон. Целью будет являться разработка экономически приемлемых при использовании технологий золь-гель метода. Эта технология является новым способом получения сверх тонкодисперсных структур и других особых характеристик.

При подготовке настоящей работы авторы целенаправленно исключили из рассмотрения такой большой класс пористых материалов как сорбционные материалы. Авторы надеются рассмотреть эту обширную группу материалов в своей следующей монографии.

Одной из задач, которую поставили перед собой авторы, при написании монографии, являлось освещение новых достижений в области перспективных технологий. Монография может быть использована для углубленного изучения и дополнения разделов технологии, физики и химии композиционных материалов.

Проведён анализ методов получения, исследования свойств и применения золь-гель оксидов металлов для получения неорганических композитов и керамики. В качестве практического приложения методов золь-гель технологии выбрано получение пористых материалов. Подобран состав, структура и свойства пористых материалов, проанализированы методы их получения. Предложен комплекс методов исследования состава, структуры, свойств золь-гель материалов на их основе. Разработаны методы получения кремне- и алюмосолей. Исследованы их свойства и предложены модели, описывающие поведение частиц золь-гель. В золь-гелях исследован золь-гель переход реологическими методами, предложены описывающие его модели. На основе использования золь-гель и управления процессом золь-гель перехода разработаны способы получения широкого спектра огнеупорных пористых материалов. Проведены испытания, разработаны технологические рекомендации для промышленного производства. Для широкого круга научных работников, технологов и специалистов-практиков, а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов технических вузов для углубленного изучения основ технологий наноконпозиционных материалов на силикатной основе.

Кудрявцев Павел Геннадьевич, профессор, академик РАН, МАНЭБ, НИТ, Израиль. Наноконпозиции, золь-гель процессы, сорбенты, малая химия. Автор 3 монографий, 166 статей, 31 пат. Фиговский Олег Львович, профессор, академик ЕАН, РААСН, РИА. Центр Polymate, Израиль. Наноконпозиции, полимерные и силикатные покрытия. Автор 23 книг, 600 статей, 516 пат.



978-3-659-78529-0