

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЁМА С НИЗКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В.Е. Гайшун¹, Я.А. Косенок¹, О.И. Тюленкова¹, О.Н. Опонасенко²

¹УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»,
Республика Беларусь, 246019, г. Гомель, ул. Советская, 104

²ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»,
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9

Описывается методика получения концентрированных водных дисперсий на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния с низкой удельной поверхностью, а также исследуются их реологические и электрокинетические характеристики, что важно для применения дисперсий в различных отраслях науки и промышленности: при производстве бумаги, высокотемпературной износостойкой керамики, кварцевого стекла коллоидным золь-гель методом, полировки полупроводниковых материалов и др.

This article describes the preparation technique of concentrated water dispersions on a basis of pyrogenic silica dioxide nanoparticles with a low specific surface, and also investigates them rheological and electrokinetic characteristics, that is of the large interest for application dispersions in various branches of science and industry: during production of a paper, high-temperature wear-resistant ceramics, quartz glass by sol-gel method, polishing of semiconductive materials, manufacture of cellophane et al.

Введение

Разработка и создание новых материалов одно из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований в республике Беларусь. Основной тенденцией в развитии современных исследований является использование функциональных объектов малых размеров (наноструктур). Наноструктуры из-за очень малых размеров достаточно неравновесные системы, но анализ протекающих в них процессов проводят на основе традиционных подходов. Наноструктуры с их особыми характеристиками играют значительную роль в таких объектах, как ультрадисперсные системы – наполнители композиционных материалов, коллоидные дисперсии, пигменты, адсорбенты и катализаторы.

Изучение свойств дисперсий на основе наноразмерных частиц диоксида кремния с низкой удельной поверхностью представляет большой интерес при определении областей их применения: производстве гидратцеллюлозы, полипропилена, полихлорвинила, целлофана, упаковочной бумаги, стекловолокна, керамики и др. [1].

В настоящее время за рубежом целый ряд таких компаний, как «Degussa» (Германия), «Wacker» (Германия) и другие, производят различные марки концентрированных дисперсий на основе SiO₂. Применение готовых дисперсий значительно упрощает технологические процессы производства химических продуктов, полимеров,

керамики и других изделий в различных отраслях промышленности, а также повышает их качество по сравнению с использованием порошкообразного диоксида кремния. В республике Беларусь и странах СНГ концентрированные дисперсии не производятся.

Краткий обзор

В настоящее время предложено и применяется множество процессов приготовления коллоидного кремнезёма. Золь, содержащий 3 % кремнезёма, можно готовить путём частичной нейтрализации разбавленного раствора коммерческого силиката натрия кислотой в соответствии с условиями, запатентованными в [2]. По этому способу происходит формирование частиц диоксида кремния размером ≈ 35 нм.

Радчевский и Рихтер [3] сообщили, что очень чистые золи кремнезёма были получены гидролизом тетраоксида кремния с удалением образующейся кислоты до $\text{pH} = 6,8$. Сформированные по этому способу сферические частицы достигали размера 200 нм и, как оказалось при их электронно-микроскопическом исследовании, представляли собой образования, подобные губке. Такие частицы диоксида кремния не обладают достаточной абразивной способностью.

Позже Штобер и Финк [4] обнаружили, что гидролиз тетраэтилортосиликата в спиртовой среде, содержащей необходимые количества воды и аммиака, приводит к возникновению очень однородных сферических частиц кремнезёма почти любого желаемого размера: от 50 до 900 нм. Похоже, что крупные сферические частицы представляют собой в действительности агрегаты, состоящие из большого числа малых частиц размером 10 нм или менее, как это описывал Радчевский.

По данным Бринсмида и Брауна [5], «золь кремниевой кислоты» с содержанием 43 % SiO_2 был приготовлен дефлегмацией смеси, состоящей из этилсиликата и изопропилового спирта, в который медленно добавляли разбавленный водный раствор кислоты так, чтобы обеспечить стехиометрическое количество воды, необходимое для гидролиза.

Силикат натрия гидролизуется, если он достаточно разбавлен. Такой разбавленный раствор, имеющий высокое соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, может гидролизаться в автоклаве с образованием коллоидных частиц, которые коагулируют и формируют осадок, если концентрация ионов натрия достаточно высока. Шнюрх и Костер [6] сообщили, что при разбавлении раствора силиката натрия с массовым соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,89:1 до концентрации 20 г $\text{SiO}_2/\text{л}$ и последующем выдерживании при 150 °С в течение 1,5 ч 38 % кремнезёма осаждается в виде тонкодисперсных частиц SiO_2 .

В 1951 г. Бечтольд и Снайдер от фирмы E. I. Du Pont de Nemours Co впервые разработали способ приготовления однородных и регулируемых по размеру коллоидных частиц кремнезёма. Они запатентовали способы удаления натрия из раствора силиката натрия посредством ионного обмена и выращивания частиц до желаемого размера в процессе концентрирования золя выпариванием. Благодаря этим работам были созданы стабильные прозрачные золи, содержащие 30 % кремнезёма в виде однородных частиц диаметром 10 – 15 нм [7].

Если порошкообразный кремний вначале обработать плавиковой кислотой, чтобы удалить оксидную плёнку с поверхности, то он приобретает способность быстро вступать в реакцию с водой в щелочной среде, особенно при добавлении аммиака, образуя коллоидный кремнезём, который стабилизируется щёлочью. Этот способ был запатентован Балтисом [8].

Размер частиц зелей, приготовляемых из элементарного кремния, меняется в интервале 8 – 35 нм, а при некоторых условиях может достигать 150 нм.

Для приготовления зелей с содержанием до 50 % SiO_2 посредством растворения кремния Бобб предложил использовать водный раствор неорганического основания (NaOH , KOH), который катализирует растворение кремния при 50 – 100 °С и стабили-

зирует получающийся золь [9]. Частицы имели размеры 15 – 45 нм. К тому же золи оказались необычными в том отношении, что при подкислении не образовывалась жесткая сетка геля, а формировались лишь пластичные коацерваты. Такое поведение системы необъяснимо. В том случае, когда кремний используется в качестве анода и растворяется под действием электролиза в водно-спиртовой смеси, наблюдается образование алкозоля.

При добавлении к тетрахлориду кремния некоторых количеств хлорида титана или хлорида алюминия можно получить кремнезём, содержащий примеси оксида металла. Из таких аэросилов получают более устойчивые дисперсии. Например, аэросил МОХ-80 компании «Degussa», получаемый гидролизом в пламени с содержанием 1,3 масс % оксида алюминия, нанесённого на поверхность частиц кремнезёма, особенно пригоден для приготовления концентрированных водных дисперсий с первичными частицами размером 20 – 40 нм, а также и с более мелкими [10].

Большая часть коммерческих золь содержит частицы диаметром 5 – 50 нм при содержании 30 – 50 масс. % SiO_2 . Большинство таких золь стабилизировано либо гидроксидом натрия, либо аммиаком при рН 8–10. Несколько типов золь стабилизировано при низких значениях рН посредством проведения специальной очистки, замещением воды каким-либо полярным органическим растворителем или же за счёт образования на частицах положительного заряда нанесением оксида алюминия. Коммерческие золи состоят из дискретных частиц с очень небольшой степенью агрегации, так как при высоких концентрациях кремнезёма любая, сколько-нибудь значительная степень агрегации должна весьма сильно вызывать повышение вязкости.

Экспериментальная часть

Дисперсные коллоидные системы могут быть приготовлены из некоторых разновидностей пирогенных кремнеземных порошков. Пирогенные кремнезёмы (аэросилы) широко применяются в промышленности как наполнители, добавки, сыпучие агенты, медицинские и промышленные адсорбенты. Они обладают значительной удельной поверхностью ($S_{\text{БЭТ}} = 50 \dots 600 \text{ м}^2/\text{г}$) и имеют средний диаметр первичных частиц $d = 5 \dots 50 \text{ нм}$. Первичные частицы образуют достаточно стабильные агрегаты (100 – 500 нм). Устойчивость агрегатов возрастает с уменьшением размеров первичных частиц, которые обычно не наблюдаются как индивидуальные, за исключением аэросила ОХ 50 ($d \approx 40 \text{ нм}$). Агрегаты первичных частиц, в свою очередь, образуют рыхлые агломераты (1 мкм), последние формируют хлопья (флокулы 0,1 – 1 мм и более) [11]. В порошках, имеющих объемные плотности менее чем $0,08 \text{ г}/\text{см}^3$, индивидуальные частицы оказываются настолько слабо связанными между собой, что их можно диспергировать, по крайней мере, до агрегатов коллоидных размеров в водной среде при рН 9 путём энергичного механического перемешивания. Порошки, имеющие наиболее низкие значения объемной плотности и удельной поверхности или же наибольшие размеры первичных частиц, могут быть диспергированы до состояния золь наиболее полно [1].

Нами предлагается использовать для приготовления концентрированного коллоидного кремнезёма различные марки пирогенного диоксида кремния производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины, которые получают из SiCl_4 путём высокотемпературного гидролиза в водородно-кислородном пламени. Частицы диоксида кремния, синтезированные таким образом, имеют форму, близкую к сферической и их размеры лежат в диапазоне от 0,005 до 0,09 мкм.

Для исследований были приготовлены стабилизированные гидроксидом натрия и чистые водные дисперсии на основе аэросилов марок А-90 и А-120. Было установлено, что наилучшего диспергирования этих аэросилов в водной среде можно добиться при следующем мольном соотношении: $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : (0,045 \dots 0,05)$. Такие дисперсии

представляют собой суспензии белого цвета, не содержащие посторонних механических включений, видимых невооруженным глазом, и остающиеся стабильными не менее 3 месяцев. Методика приготовления водных дисперсий диоксида кремния с низкой удельной поверхностью включает следующие стадии: смешение исходных компонент, ультразвуковое диспергирование и очистку полученной смеси от технологических примесей и грита. Изготовление концентрированных дисперсий предусматривает однородное распределение порошка диоксида кремния в жидкости. При распределении наноразмерного SiO₂ в жидкости, находящиеся на поверхности частиц группы силанола (Si-OH), вступают во взаимодействие между собой через водородные мостиковые связи. Таким образом, создаётся скелетная структура, которая вызывает сгущение. При механическом воздействии на систему при перемешивании или встряхивании скелет разрушается. Степень разрушения зависит от вида и продолжительности воздействия, а также от полярности системы. При этом под полярностью понимается способность молекул жидкости создавать водородные мостиковые соединения. Диспергирование кремнезёма в золь представляет определённые трудности и для достижения приемлемого диспергирования в воде необходимы значительные механические силы. Хорошие результаты получены при перемешивании дисперсий лопастной мешалкой при непрерывном ультразвуковом воздействии. Затем полученная дисперсия подвергалась центробежной сепарации на центрифуге с целью удаления из коллоидной системы более крупных частиц. Микрофотографии образцов коллоидных дисперсий на основе пирогенного диоксида кремния А-90 представлены на рис. 1.

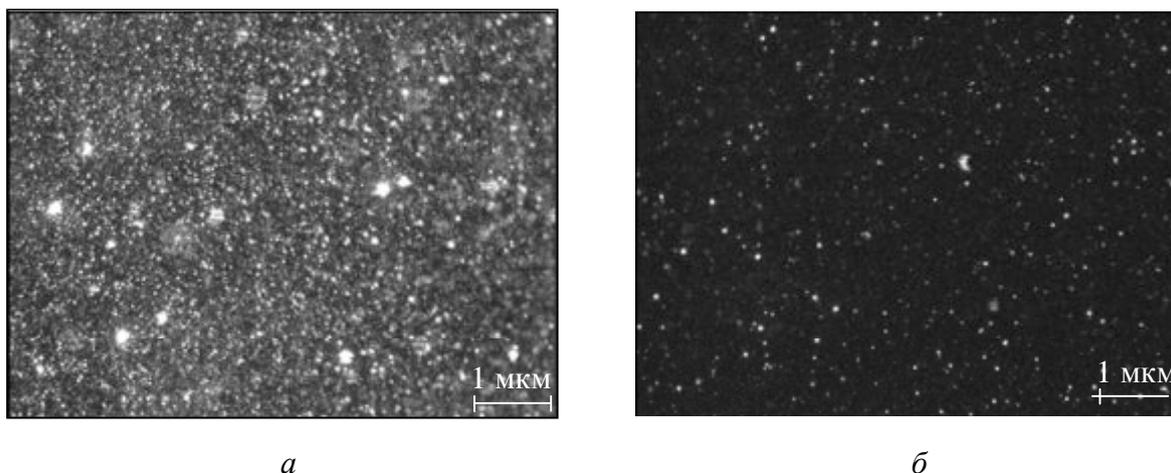


Рис. 1. Микрофотографии образцов коллоидных дисперсий на основе пирогенного диоксида кремния А-90: *а* – с добавлением NaOH, *б* – без стабилизатора.

Контроль величины рН водных дисперсий производился на лабораторном микропроцессорном ионметре типа И-160. Измерение кинематической вязкости проводилось с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-1. Электрокинетические характеристики дисперсий определяли с использованием установки микроэлектрофорометр Zetaphoremeter IV (Франция). Принцип работы прибора основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой по уравнению Гельмгольца-Смолуховского рассчитывается величина ζ-потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon E},$$

где η – вязкость жидкости, u_0 – линейная скорость частиц, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε – диэлектрическая проницаемость среды, E – напряженность внешнего электрического поля.

Результаты и их обсуждение

Одним из важнейших свойств дисперсных систем является их устойчивость. Устойчивость коллоидной системы на основе SiO_2 характеризуется временем ее жизни в практически неизменном состоянии. Наибольшее теоретическое и практическое значение имеет седиментационная устойчивость, которая характеризует способность системы к равномерному распределению частиц по всему объёму системы. Коллоидные системы, особенно лиозоли, имеющие частицы малого размера, обладают достаточно высокой седиментационной устойчивостью [12]. Причины седиментационной неустойчивости заключены в самих признаках коллоидного состояния системы – её гетерогенности и высокой дисперсности, что обуславливает достаточно высокое значение свободной поверхностной энергии, являющейся основной причиной неустойчивости коллоидной системы. Снижение поверхностной энергии, а значит и более устойчивое состояние системы, возможно либо в результате уменьшения поверхности (коагуляция), либо при уменьшении поверхностного натяжения за счёт адсорбции третьего компонента – стабилизатора на границе раздела фаз (стабилизация). Следовательно, присутствие в системе стабилизатора может обеспечивать постоянство размера частиц и служит необходимым условием существования коллоидной системы.

Экспериментально установлено, что с повышением температуры значения рН и кинематической вязкости дисперсий на основе аэросилов А-90 и А-120 уменьшаются. Это связано с тем, что перикинетическая скорость агрегации возрастает с повышением температуры, следовательно, увеличивается вероятность преодоления барьера коагуляции [13]. Анализ данных показывает, что для исследованных экспериментальных образцов оптимальная температура, при которой не будут изменяться характеристики дисперсий, составляет 18 – 20 °С. Графики зависимости кинематической вязкости и рН от температуры представлены на рис. 2.

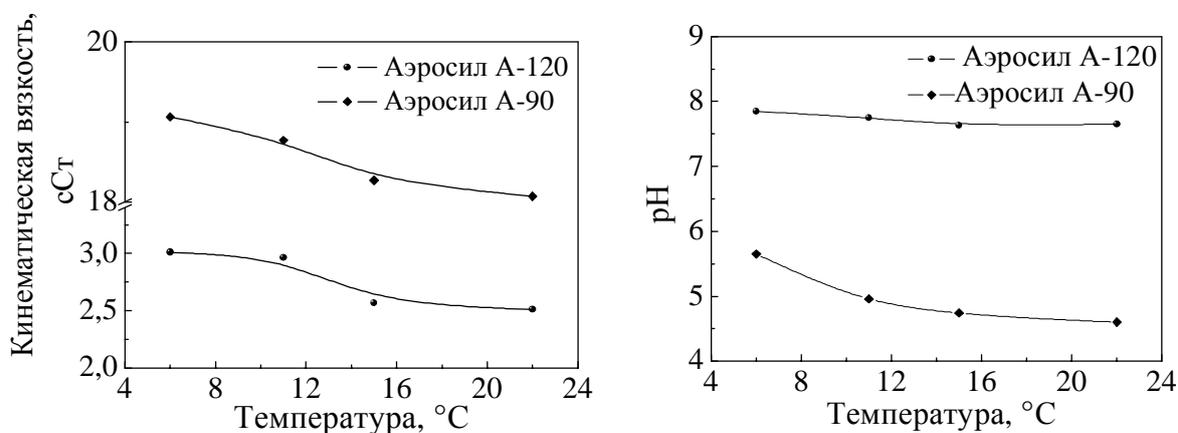


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости и рН концентрированных водных дисперсий на основе пирогенного диоксида кремния от температуры.

Коллоидные частицы, диспергированные в полярной жидкости, такой, как вода, обычно несут чистые (несвязанные) заряды на своей поверхности. Ионы дисперсионной среды, имеющие заряд, противоположный заряду частицы (противоионы), притягиваются к поверхности частицы, а ионы одинакового заряда (коионы) отталкиваются от нее (что не так существенно). Наложение этого эффекта на эффект перемешивания от теплового движения приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС), образованного заряженной поверхностью частицы и избытком противоионов относительно катионов, распределенных диффузно в дисперсионной среде. Таким образом, частица может рассматриваться как окруженная диффузной ионной атмосферой с общим заря-

дом, равным ее заряду, но противоположного знака. В основном два параметра количественно определяют строение ДЭС: поверхностный потенциал (определяемый по измерению поверхностной плотности заряда) и эффективная толщина (определяемая измерением расстояния от поверхности, на котором существует влияние ДЭС). Поскольку поверхность частицы реально находится в области с резко изменяющимся ионным составом, определение (не говоря уже об измерении) поверхностного потенциала чрезвычайно затруднено.

Однако частный случай определения поверхностного потенциала, так называемого ζ -потенциала, часто используется в исследованиях устойчивости коллоидных систем [14].

В результате исследований определены характеристики дисперсий на основе пирогенного кремнезёма с низкой удельной поверхностью, которые представлены в таблице и на рис. 3.

Таблица. Основные характеристики дисперсий на основе пирогенного диоксида кремния.

Суспензия	Температура, °С	pH	Вязкость, мПа	Подвижность частиц, $10^{-8} \text{ м}^2/(\text{Вс})$	ζ -потенциал, мВ
Суспензия на основе аэросила А-90 без стабилизатора	18,24	7,66	1,0472	-0,87	-12,67
Суспензия на основе аэросила А-90 с добавлением NaOH	17,94	10,57	1,0553	-0,01	-0,14

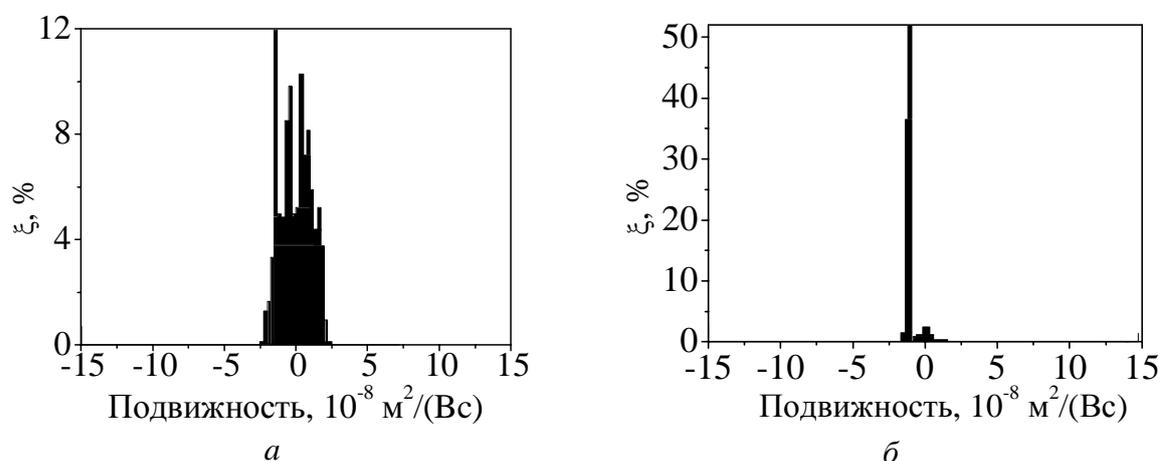


Рис. 3. ζ -Потенциал коллоидных дисперсий на основе пирогенного диоксида кремния А-90: *а* – с добавлением NaOH, *б* – без стабилизатора.

Как видно из рис. 3, суспензия при добавлении NaOH имеет больший заряд на поверхности, в отличие от суспензии на основе пирогенного кремнезема без добавления стабилизаторов, что обеспечивает большую стабильность такой системы.

Получение водных дисперсий кремнезёма с разным содержанием твёрдой фазы и исследование их структурно-механических, реологических, гидрофильных и технологических свойств представляет большой интерес для применения их в процессе производства золь-гель методом силикагеля, полировки изделий оптики и электроники, производстве ПВХ, бумаги, керамики и др. Процессы структурообразования в концент-

рированных дисперсиях на основе пирогенного кремнезёма зависят от удельной поверхности исходного кремнезёма, содержания твёрдой фазы, способа приготовления системы и наличия стабилизаторов. Применение готовых дисперсий не только значительно упрощает технологические процессы производства химических продуктов, полимеров, керамики и других изделий в различных отраслях промышленности, но также повышает их качество по сравнению с использованием порошкообразного диоксида кремния.

Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. с англ. / Под ред. В.П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – Т. 2. – 1127 с. – Библиогр.: с. 1093 – 1105.
2. Пат. 2601235 США. Process for producing built-up silica particles: Пат. 2601235 США. Alexander G.B., Per R.K. (США); Nemours&Company. – № 99350; Заявл. 15.06.1949; Оpubл. 1952. – 3 с.
3. Radczewski O.E., Richter H. Investigation of silicic acid sols by means of the electron microscope // Kolloid-Z. – 1941. – V. 96, № 1. – P. 41 – 49.
4. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – V. 26. – P.62 – 69.
5. Пат. 3313737 США. Method of preparing silicic acid sols: Пат. 3313737 США, Brinsmead K.H., Brown W.B. (США); Div. of British Industries Corp. – № 301601; Заявл. 12.08.1963; Оpubл. 10.05.1967. – 3 с.
6. Пат. 3346335 США. Process for silica and silicates: Пат. 3346335 США, Schnurch R., Koster A. (США); Philadelphia Quartz Company. – № 437997; Заявл. 08.03.1965; Оpubл. 10.09.1967. – 3 с.
7. Пат. 2574902 США. Chemical processes and composition: Пат. 2574902 США, Bechtold M.F., Snyder O.E. (США); Du Pont. – № 65536; Заявл. 15.12.1948; Оpubл. 22.08.1951. – 3 с.
8. Пат. 2614994 США. Preparation of silica sols from finely divided silicon: Пат. 2614994 США, Baltis J.H. (США); Du Pont. – № 138935; Заявл. 16.01.1950; Оpubл. 04.09.1952. – 3 с.
9. Пат. 3650977 США. Method of preparing silica sol and product thereof: Пат. 3650977 США, Bobb J.S.S.(США); Philadelphia Quartz Co. – № 548841; Заявл. 10.05.1966; Оpubл. 27.03.1969, НКИ 33/14, 33/18. –3 с.
10. Technical bulletin pigments. – Frankfurt: Degussa AG, 1970.
11. Гунько В.М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1 – 29.
12. Урьев Н.Б. Структурированные дисперсные системы // Сорровский образовательный журнал. – 1998. – № 6. – С. 42 – 47.
13. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential / V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda, E. Chibowskic // Adv. Coll. Inter. Sci. – 2001. – V. 91, № 1. – P. 1 – 112.
14. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science. – N. Y.: Academic Press, 1981. – 578 p.