

УДК 544.77

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-288-296

**М.Г. Щербань, О.Ш. Гоголишвили, Е.В. Корнилицина**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЗОЛЯХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА**

*В статье приводятся результаты исследования процессов гелеобразования в зольях диоксида кремния, полученных методом ионного обмена, в зависимости от pH, температуры и содержания дисперсной фазы.*

**Ключевые слова:** золь кремниевой кислоты; гелеобразование; вязкость; концентрация дисперсной фазы; температура; pH; энергия активации

**M.G. Shcherban, O.Sh. Gogolishvili, E.V. Kornilicina**

Perm State University, Perm, Russia

### **INVESTIGATION OF THE GEL FORMATION REGULARITIES INTO SOLS OF SILICA, OBTAINED BY THE ION EXCHANGE METHOD**

*The dependence of gel formation time into sols of silica acid, obtained by the ion exchange method, on substrate concentration, temperature and pH of solutions are investigated.*

**Keywords:** sol of silica acid; gel formation; viscosity; substrate concentration; temperature; pH; activation energy

### **Введение**

Переход зольей в гели лежит в основе новейших технологий получения световодов, ультрафильтрационных мембран и других высокодисперсных материалов с уникальными свойствами. Использование золь-гель метода позволяет обеспечивать высокую чистоту исходных материалов и гомогенность получаемого продукта, регулировать микроструктуру материалов на стадии синтеза, изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах. В первом ряду материалов, синтезируемых золь-гель методом, стоят продукты на основе зольей кремниевой кислоты, которые являются продолжением ряда жидких стекол при устремлении силикатного модуля к бесконечности [1, 2].

В связи с этим изучение поведения зольей кремниевой кислоты и особенностей процессов гелеобразования является актуальной задачей.

Наиболее распространенными методами получения зольей на сегодняшний день являются диализ и электродиализ, ионный обмен, пептизация гелей, гидролиз, электролиз соединений металлов. В настоящей работе изучено влияние температуры и pH на гелеобразование в золях диоксида кремния с различным содержанием дисперсной фазы, полученных методом ионного обмена [2].

### **Материалы и методика эксперимента**

Золи диоксида кремния готовили следующим образом: 100 г раствора жидкого стекла с рассчитанным содержанием дисперсной фазы перемешивали с 50 мл ионообменной смолы до pH 1,65. Смолу отфильтровывали, pH раствора до необходимого значения доводили раствором гидроксида аммония. Для регистрации pH использовали лабораторный pH-метр «АНИОН-4100». Процессы гелеобразования изучали вискозиметрически. Измерение вязкости производили на приборе фирмы Anton Paar, «StabingerViscometer: SVM 3000». Потерю текучести золя также оценивали визуальным методом отрыва мениска [3]. Температуру зольей поддерживали при помощи циркуляционного термостата LOIP LT-108a.

### **Результаты и их обсуждение**

Одним из важнейших физико-химических параметров, широко используемых при изучении агрегативной устойчивости зольей, является вязкость.

Типичная зависимость вязкости золя диоксида кремния от времени представлена на рис. 1.

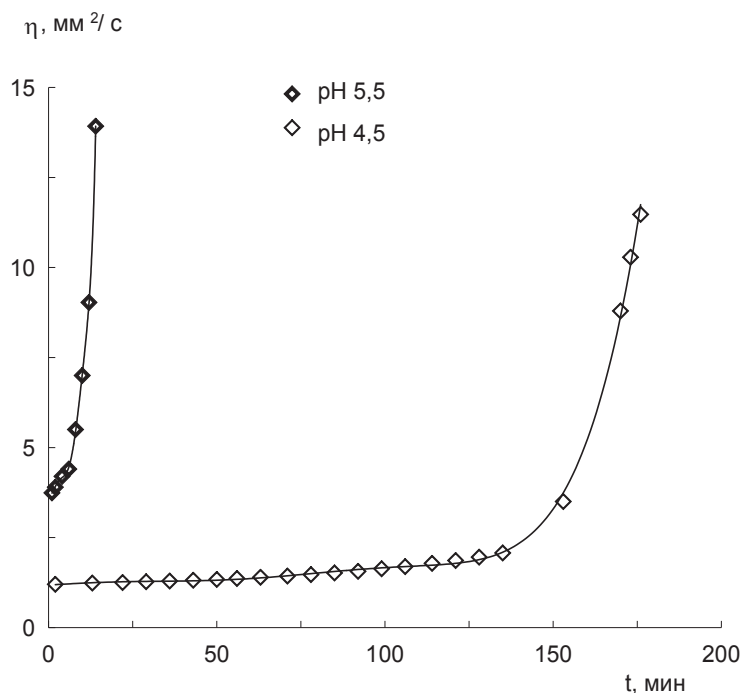
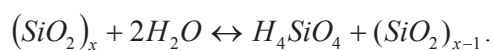


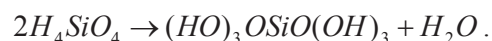
Рис. 1. Изменение вязкости во времени. Массовое содержание дисперсной фазы 4%. T=293 К

На кривых можно выделить два характерных участка. Начальный участок кривой представляет собой плато, отвечающее относительно стабильному состоянию системы. Это так называемый индукционный период, в течение которого в водных растворах кремниевых кислот в ходе реакции поликонденсации происходит формирование зародышей новой фазы и их рост.

Образование золя диоксида кремния в водном растворе может быть представлено следующей схемой реакции:



Образовавшаяся неустойчивая ортокремниевая кислота вступает в реакции поликонденсации:



Эти процессы предшествуют образованию геля. В конце индукционного периода резко растет вязкость, вслед за этим наступает потеря текучести.

Время гелеобразования (продолжительность индукционного периода) является кинетической характеристикой процесса, и его значение существенным образом зависит от содержания дисперсной фазы, pH среды и температуры.

Зависимости времени гелеобразования золь с различным содержанием дисперсной фазы от pH при разных температурах приведены на рис 2 а–в.

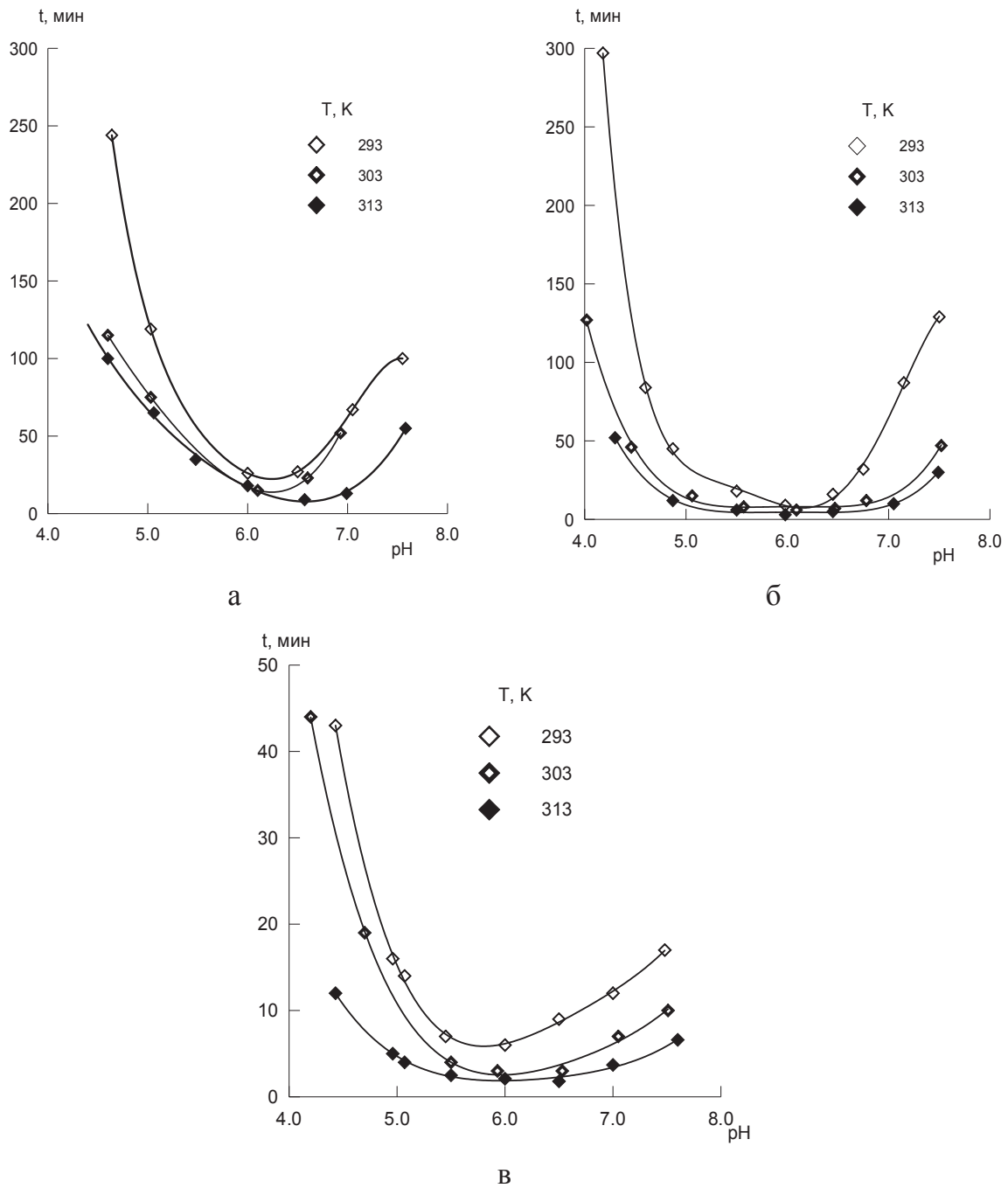
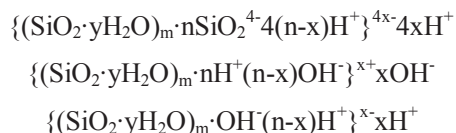


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования в золях диоксида кремния от температуры и pH.  
 Содержание дисперсной фазы: а – 2 %, б – 4 %, в – 6 %

Как следует из представленных кривых, скорость структурообразования увеличивается с ростом температуры и содержания дисперсной фазы в золе и достигает максимальных значений в интервале рН 5–7.

В зависимости от рН среды мицеллы золя диоксида кремния могут иметь как положительный, так и отрицательный заряд:



Как правило, в области рН выше 2,5 частицы золя заряжены отрицательно. Однако, согласно литературным данным [4], возможна полимеризация за счет донорных свойств групп Si–OH с образованием положительно заряженных частиц.

В интервале рН ~ 5÷7 золь может быть стабилизирован как ионами  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$ . Вследствие этого при взаимодействии

разноименно заряженных частиц процесс структурообразования значительно облегчается за счет действия сил межмолекулярного притяжения.

Нами был определен порядок гелеобразования по концентрации дисперсной фазы при рН=6. Зависимость в координатах  $1/c = f(t)$  (рис. 3) оказалась линейной, что соответствует 2-му порядку и подтверждает расчеты, проведенные в работе [4], согласно которым скорость поликонденсации отвечает кинетическому уравнению

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

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

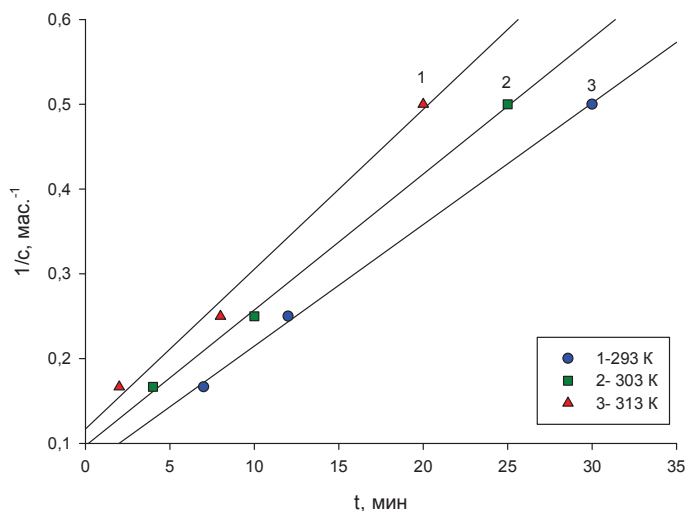


Рис.3. Определение порядка скорости структурообразования по концентрации дисперсной фазы

Таблица 1

**Значения констант скорости реакции поликонденсации кремниевой кислоты  
при разных температурах**

Т, К	к, мин <sup>-1</sup>
293	0,014
303	0,016
313	0,020

Значения констант скоростей реакции при разных температурах представлены в таблице 1. По результатам табл 1 графически (рис. 4) определили величину энергии

активации, которая составила 17 кДж/моль, что существенно ниже аналогичных характеристик в кислых средах (32–40 кДж/моль) [3, 4].

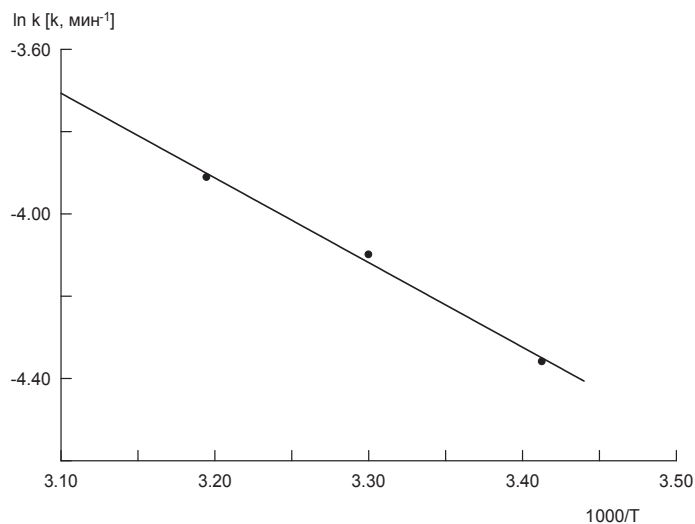


Рис. 4. Определение энергии активации реакции поликонденсации кремниевой кислоты. рН=6

Изменение вязкости во времени характеризует кинетику коагуляции золей при введении электролитов, изменении рН системы или других факторов, влияющих на устойчивость коллоидной системы.

Зависимость вязкости от температуры характеризуется уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{E_a}{RT} \right],$$

где  $\eta_0$  – постоянная, имеющая размерность вязкости;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль; R –

универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

Для определения значения энергии активации были построены зависимости в координатах  $\ln \eta = f(1/T)$  (рис. 5). Они линейны и характеризуются наличием излома. Выше температуры 313К для 4 %-ного золя при рН 4,5 и 3,5 и выше 303 для золя с рН 2,5 при дальнейшем повышении температуры рост вязкости в системе резко увеличивается, значения энергии активации уменьшаются в 4–7 раз (табл 2).

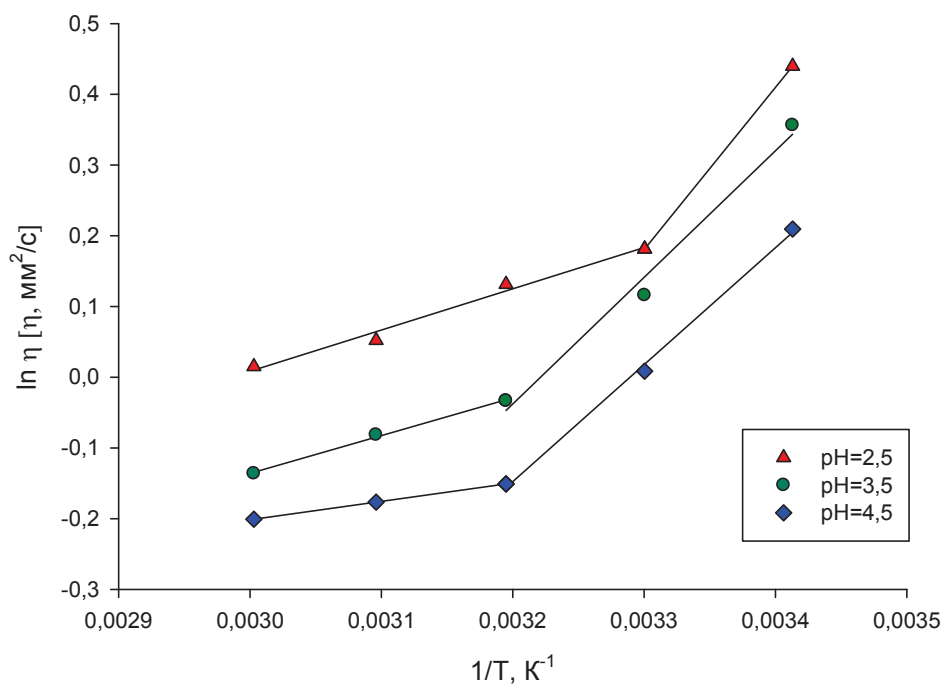


Рис. 5. Определение энергии активации вязкого течения золя.  
Содержание дисперсной фазы 4 % мас.

Таблица 2

**Влияние pH и температуры  
на энергию активации вязкого течения золя диоксида кремния**

pH	Участок	Диапазон температур, К	Наклон, К	Энергия активации E <sub>η</sub> , кДж/моль
2,5	№1	303-333	583,228	4,849
3,5		313-333	534,349	4,443
4,5		313-333	259,677	2,159
2,5	№2	293-303	2295,510	19,085
3,5		293-313	1791,254	14,892
4,5		293-313	1654,565	13,756

Исходя из данных о потере текучести (рис. 2), нами был проведен расчет энергии активации процесса гелеобразования, которая представляет собой тангенс угла наклона

зависимости в координатах  $\ln t_0^{-1} - 1/T$  и построен энергетический профиль процесса по pH золя (рис. 6.)

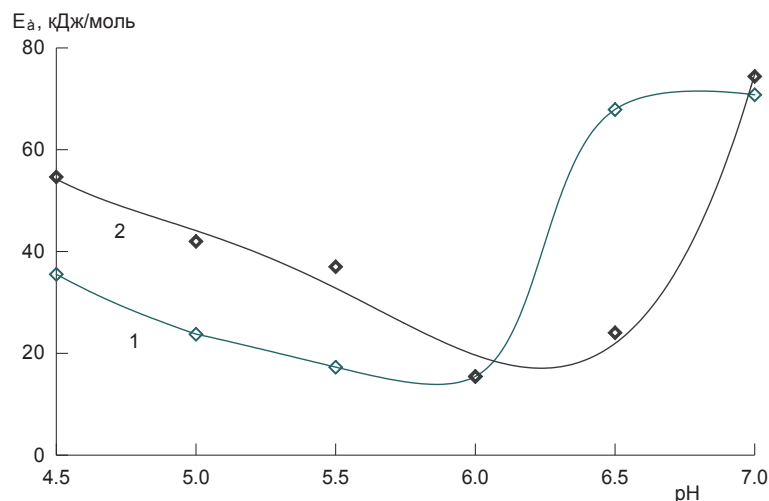


Рис.6. Зависимость энергии активации гелеобразования от pH золя:  
Содержание дисперсной фазы в образцах: кривая 1–2%, кривая 2–4%

Таким образом, минимум энергии активации приходится на pH 6,0 как для золя с содержанием дисперсной фазы 2 %-ного, так и для 4 %-ного золя, а её низкие значения, составляющие ~16–17 кДж/моль, отражают слабое влияние температуры на этот процесс.

#### Библиографический список

1. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 400 с.
2. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
3. Хлебников В.Н. Закономерности гелеобразования в кислотных золях силикатов и алюмосиликатов // Труды российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2009. № 2. С.25–31.
4. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремниевых кислот // Коллоид. журн. 1970. Т. 33, № 3. С. 430–436.

#### References

1. Gottstein G. (2009), *Fiziko-khimicheskie osnovy materialovedeniya* [Physical Foundations of Materials Science], Binom, Moscow (In Russ.).
2. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. (2004), *Osnovy zol-gel tekhnologii nanodispersnogo kremnezema* [Foundations of sol-gel technology of nanodispersed silica], Akademkniga, Moscow (In Russ.).
3. Khlebnikov V. N. (2009), Gel formation regularities into Acid sols of aluminum silicates and silicates, *Trudy Rossijskogo gosudarstvennogo universiteta nefi i gaza im. I.M. Gubkina*, 2009, no. 2, pp. 25–31. (In Russ.).
4. Strelko V.V. (1970), Mechanism of polymerization of silicic acid, *Kolloidnyj zhurnal*, 1970, no. 3, pp. 430–436. (In Russ.).



**Об авторах**

Щербань Марина Григорьевна,  
кандидат химических наук  
доцент кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
ashein@psu.ru

Гоголишвили Отар Шотаевич,  
магистр, кафедра физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Корнилицина Елена Витальевна,  
студент, кафедра физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

**About the authors**

Shcherban' Marina Grigor'evna,  
candidate of chemistry, associate professor of the  
Department of physical chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia  
ma-sher74@mail.ru

Gogolishvili Otar Shotaevich,  
post-graduate student, Department of physical  
chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia

Kornilicina Elena Vital'evna,  
student, Department of physical chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia

**Информация для цитирования**

*Щербань М.Г., Гоголишвили О.Ш., Корнилицина Е.В.* Исследование закономерностей гелеобразования в золях диоксида кремния, полученных методом ионного обмена // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 288–296. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-288-296

Shcherban M.G., Gogolishvili O.Sh., Kornilicina E.V. *Issledovanie zakonomernostej geleobrazovaniya v zolyakh dioksida kremniya, poluchennykh metodom ionnogo obmena* [Investigation of the gel formation regularities into sols of silica, obtained by the ion exchange method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 288–296. (In Russ.) DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-288-296