



Методы синтеза, свойства и применения кремнезелей для получения композиционных материалов Часть I

Кудрявцев П.Г.

Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, Israel

Аннотация. Рассмотрены примеры получения кремнезелей ионообменным способом. Проанализированы факторы данного способа, влияющие на свойства получаемых зелей. Рассмотрена принципиальная технологическая схема промышленной установки по получению кремнезелей ионообменным способом. Приведены результаты исследований золь-гель перехода в кремнезелях, полученных ионообменным способом. Исследована кинетика роста коллоидных частиц кремнезелей, полученных из растворов поликремневой кислоты. Показана зависимость кинетики роста коллоидных частиц из растворов поликремневой кислоты от температуры и от начального значения pH золя. Показана зависимость времени гелеобразования от размеров коллоидных частиц в золе, от температуры, концентрации и pH. Установлено влияние состава жидкой фазы на устойчивость кремнезелей. Проанализировано влияние характеристик кремнезоля на свойства получаемых ксерогелей. Проведен анализ возможностей практического применения кремнезоля в качестве связующего при получении термостойких теплозащитных композиционных материалов.

Ключевые слова: кремнезоль, ионный обмен, золь-гель технология, устойчивость зелей, ксерогели, композиционные материалы

ВВЕДЕНИЕ

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 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 стали использовать — негидролитический метод. Это альтернативный путь, который заключается во взаимодействии галогенида металла с донорами кислорода - алкоксидами металлов, в безводной среде.

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

- использование готовых агрегативно устойчивых золь поликремневой 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 (SiO_2). Его обычно считают гидрофильным зольем, поскольку частицы стабилизируются посредством «сольватации» или «гидратации». Такое определение исключает растворы поликремневых кислот, в которых полимерные молекулы или частицы настолько малы, что оказываются нестабильными. В водном растворе кремнезем при $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ и pH 7 существует в виде $\text{Si}(\text{OH})_4$ и его растворимость составляет примерно 0,001 мас. %. При pH 2 растворимость оксида кремния 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 [6]. 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 равна 50 эрг/см² [6].

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

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

2. Замена ионы натрия Na⁺ на протоны H⁺ с помощью ионообменной смолы в кислотной форме, формируя, таким образом, раствор кремниевой кислоты и иницируя гелеобразование путем добавления основания Льюиса (F⁻) или основания Бренстеда (ОН⁻).

Первый способ 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.

Второй метод 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, обсудим образование силикагеля из жидкого стекла. Двумя ключевыми этапами в этом процессе являются нейтрализация и конденсации [7]. Рисунок



1 показывает нейтрализацию силиката с образованием кремниевой кислоты H_2SiO_3 .

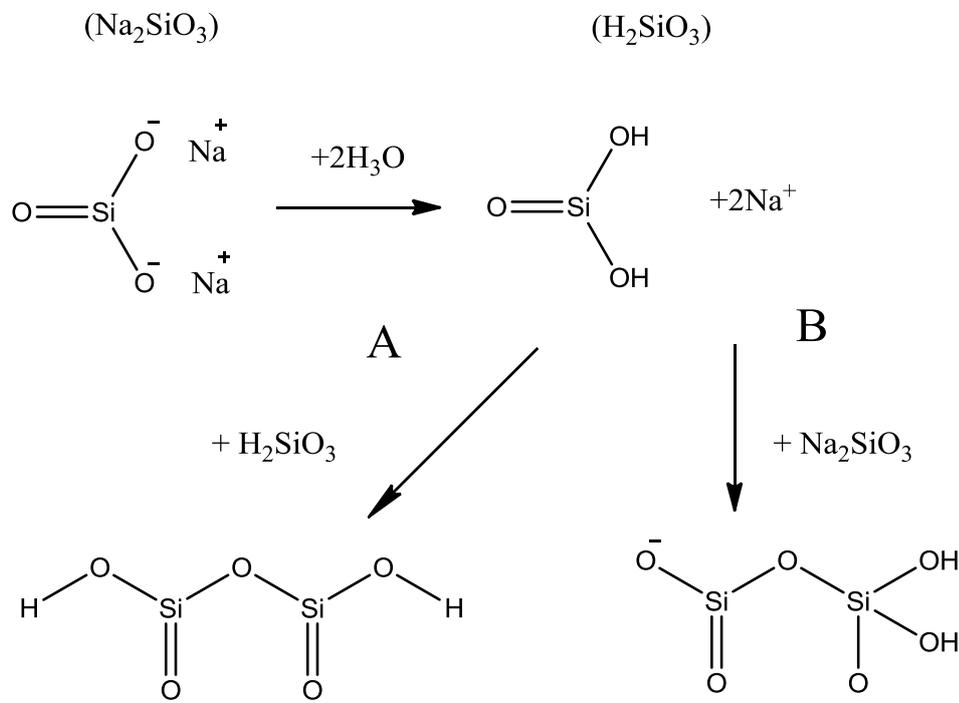


Рисунок 1. Подкисление молекулы силиката натрия с получением кремниевой кислоты и реакции с другой молекулой (А) кремниевой кислоты или (В) силиката натрия.

На втором этапе, соответственно, показано формирование димерных молекул поликремневой кислоты с одним эквивалентом мономерной кремниевой кислоты (А) или метасиликата натрия (В). Эти процессы лежат в основе ионообменного метода синтеза кремнезольей.

1. Получение кремнезоля ионообменным способом

Наиболее распространенным способом получения гидрозольей, 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 - осадка 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:

$$C_A + C_{X^-} = L_{AX} \quad (1)$$

где L_{AX} произведение растворимости труднорастворимого электролита AX. Важным моментом является то, что произведение $C_A + C_{X^-}$ не зависит от количества осадка.

Образование слабо растворимых соединений, особенно в форме коллоидных растворов, является одной из важнейших реакций ионообменного синтеза.

Анализ уравнения (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 слабо растворимых соединений позволяет избежать трудностей, связанных с очисткой осадков или зольей от компонентов маточного раствора. Иониты могут также применяться как селективные осадители ионов из многокомпонентных растворов при синтезе смешанных зольей, при этом удаление иона не сопровождается замещением его в растворе другим ионом.

Получение труднорастворимых кислот и оснований проводят с помощью сильно ионизированных ионитов. При этом выбор ионита зависит не от рабочей стадии, в которой равновесие реакции резко сдвинуто вправо, а от возможности эффективной регенерации данного типа ионитов [8]. Соединения из группы труднорастворимых электролитов, 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 по схемам (2) и (3):



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 в соответствии со схемами (4) и (5), 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 сминуто вправо. Осадки солей обычно не образуют золь 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 по схеме (6):



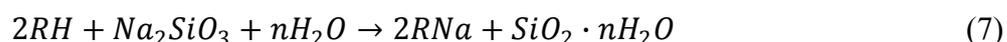


Смесь H^+ и OH^- -форм сильно ионизированных ионитов применяется для тонкой очистки золь и осадков от растворимых электролитов, в том числе полученных осаждением. В этом случае скорость ионообменных реакций значительно превышает скорость растворения осадков.

В процессах ионообменного синтеза золь широко используется индукционный период кристаллизации. При получении слабо растворимых 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 слабо растворимых 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 в воде ($\sim 0,01\%$) и константа ионизации ($K \approx 10^{-10}$) кремневых кислот определяют полное превращение силикатов и кремневую кислоту по уравнению (7) при взаимодействии силиката натрия с сильнокислотным катионитом в H -форме:



Степень этого превращения несколько снижается вследствие наличия у получаемых кремнезоль адсорбционных свойств, хотя в целом она остается достаточно высокой. Кроме того, в системах катионит — кремнезоль имеется



конкуренция двух ионообменников: собственно, ионообменной смолы и такого неорганического ионообменника, как гидратированный оксид кремния. Этот эффект может приводить к частичному захвату ионов натрия твердой фазой образовавшегося неорганического ионообменника. Реальное распределение ионов натрия между твердой фазой органического ионообменника и твердой фазой гидратированного оксида кремния будет зависеть только от разности кислотной силы этих ионообменников. Содержание натрия будет перераспределяться в сторону более сильнокислотного ионообменника. Поэтому для получения кремнезоль лучше использовать сильнокислотные катиониты.

Благодаря способности к неограниченной полимеризации поликремневые кислоты образует коллоидные растворы – кремнезоли, в весьма широких интервалах концентраций SiO_2 и дисперсности золь. Получение и очистка кремнезоль с помощью ионитов не отличаются по технике операций от обработки истинных растворов.

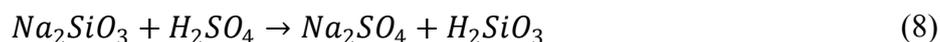
Прежде всего, с помощью ионного обмена можно получать истинные растворы мономерной кремнекислоты. При ионообменном получении кремнекислоты первоначально всегда образуется пересыщенный раствор мономерной кислоты, затем происходят процессы ее полимеризации и конденсации, скорости которых зависят от состава и температуры раствора. Изучение зависимости времени гелеобразования от величины pH получаемого золь показало, что стабильность золь минимальна при pH 5,05. Области устойчивости кремнезоль соответствуют $\text{pH} < 4$ и $\text{pH} > 7$ [9]. В этих областях процесс полимеризации может быть остановлен или чрезвычайно замедлен на любой стадии, в том числе и в самом начале.

В работе [8] представлена методика получения стабильных 0,1 М растворов метакремниевой кислоты H_2SiO_3 (0,6% SiO_2). Метакремниевая кислота в этих растворах обладает незначительной степенью полимеризации, примерно на уровне 1,1. Такой результат достигается введением порошков



мета- или ортосиликата натрия в водную суспензию сульфокатионита, содержащую 5 ммоль/л H_2SO_4 , и охлажденную до $0 \div 2$ °С

При медленном введении силиката натрия в суспензию, содержащую растворенную кислоту, осуществляются последовательные реакции (8) и (9):



Реакция (8) полностью сдвинута в сторону образования малодислоцированной кремневой кислоты, а восполнение содержания серной кислоты в растворе достигается за счет протекания реакции (9), т.е. катионит является источником водородных ионов и поддерживает неизменной концентрацию H_2SO_4 в растворе. Однако при введении раствора Na_2SiO_3 в ту же суспензию катионита не удается получить мономерной кремнекислоты. Это можно объяснить отсутствием замедляющей стадии растворения силиката и возможностью прямого ионного обмена между Na_2SiO_3 и катионитом в водородной H-форме. Как вариант ионообменного синтеза кремнезоль можно использовать вариант дополнительного подкисления водных суспензий катионита. Такой подход может быть использован при получении концентрированных кремнезоль [11,54]. В этом случае за счет добавления сильной кислоты поддерживается величина рН $2 \div 3$, соответствующая одной из областей устойчивости кремнезоль. Вместе с тем сильная кислота принимает активное участие в разложении силиката, улучшая в целом кинетику процесса.

Ионообменное получение кремнезоль и других коллоидных растворов было впервые предложено Бэрдом [12] и первоначально исследовано Ризнаром [13] и Хайзелом [14]. Достоинства этого метода заключались, прежде всего, в возможности непосредственного получения чистых золь 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 прошлого века в США были получены первые патенты на различные варианты ионообменного способа производства кремнезоль и их превращения в продукты определенного состава и структуры.

Большой вклад в развитие этого метода синтеза кремнезоль был внесен Айлером [6]. В его работах [16,17] приводятся методы получения стабильных кремнезоль низкой концентрации до 3÷4% SiO₂. Также показано, что золи, имеющие pH 1÷3, устойчивы в условиях получения их получения при обычных и, особенно, при пониженных температурах до 0°C. При повышенных температурах (выше 60 °C) более устойчивы «щелочные» золи с силикатным модулем 10<M<150 при pH ≥ 8. Достаточно подробно были исследованы процессы получения разбавленных кремнезоль из силикатов натрия с M ≈ 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 Na⁺ использовалась на 90%, при линейной скорости потока до 0,5 см/сек [18].

Широкое применение получили способы получения кремнезоль с использованием процедуры подпитки «золе-питателем». Эти технологические приемы позволяют получать высококонцентрированные (до 50 % SiO₂) устойчивые кремнезоли с использованием метода ионного обмена. Один из вариантов практической реализации этого процесса представлен на рисунке 2. 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.

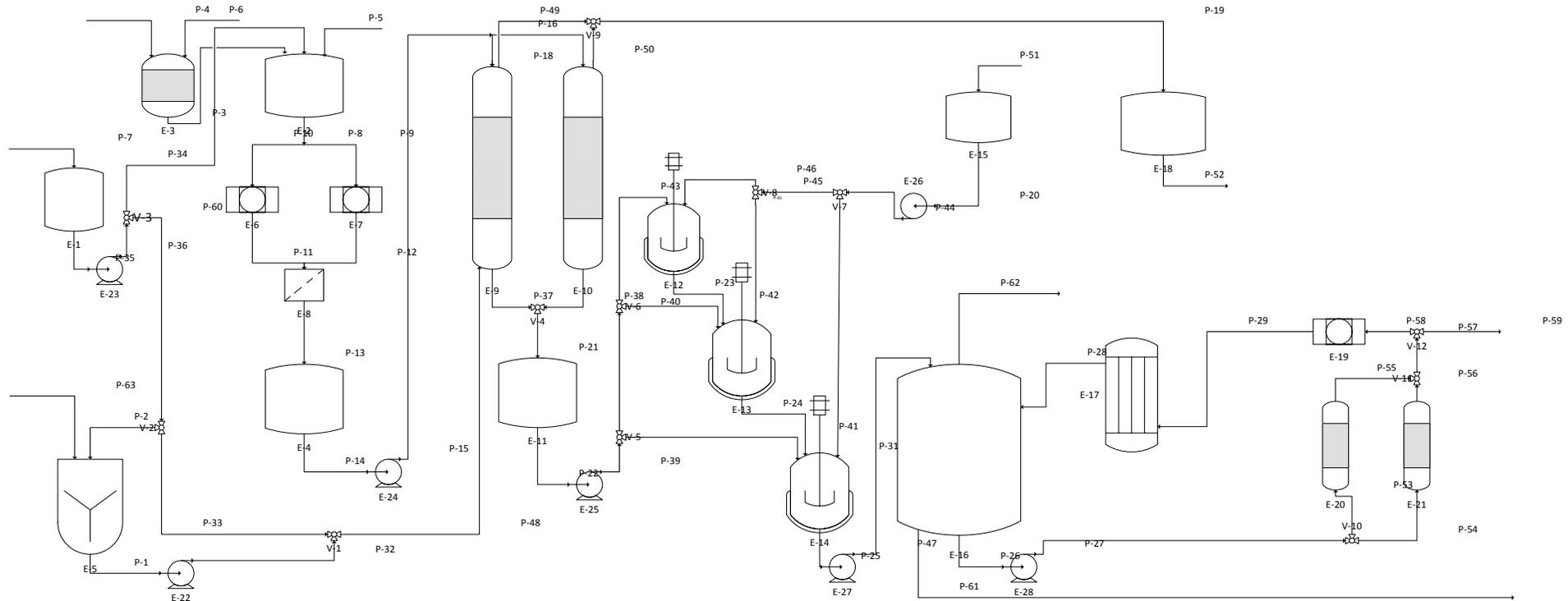


Рисунок 2. Технологическая схема производства кремнезоля с концентрацией до 30% SiO_2 , из жидкого стекла методом катионообменного синтеза. E-1 - Емкость пароконденсата; E-2 - Емкость жидкого стекла; E-3 - Автоклав растворения силикат-глыбы; E-4 - Емкость разбавленного жидкого стекла; E-5 - Реактор приготовления раствора серной кислоты; E-6 - Фильтр грубой очистки; E-7 - Фильтр грубой очистки; E-8 - Фильтр тонкой очистки; E-9 - Ионообменная колонна №1; E-10 - Ионообменная колонна №2; E-11 - Сборник свежего кремнезоля; E-12 - Реактор №1 выращивания частиц; E-13 - Реактор №2 выращивания частиц; E-14 - Реактор №3 выращивания частиц; E-15 - Мерник раствора щелочи; E-16 - Сборник кремнезоля с крупными частицами; E-17 – Теплообменник; E-18 - Емкость для нейтрализации отработанного сульфата натрия; E-19 - Ультрафильтрационная установка концентрирования кремнезоля; E-20 - Ионообменная колонка №3 доочистки кремнезоля; E-21 - Ионообменная колонка №4 доочистки кремнезоля; E-22 - Насос подачи серной кислоты; E-23 - Насос подачи пароконденсата; E-24 - Насос подачи разбавленного жидкого стекла; E-25 - Насос подачи исходного золя; E-26 - Насос подачи раствора щелочи; E-27 - Насос подачи золя на концентрирование или как готового продукта; E-28 - Насос подачи золя на доочистку.

Это явление обусловлено конденсацией частиц золя, в результате которой освобождаются связанные в этих частицах ионы OH^- , одновременно при этом резко снижается вязкость раствора (рисунок 3). При непосредственном выпаривании кремнезоля с $\text{pH} > 7$, может быть получен золь, содержащий 15÷20 % SiO_2 . Для получения кремнезоля с концентрацией 30% SiO_2 , и выше конденсированный кремнезоль выпаривают, одновременно добавляя кремнезоль, имеющий $\text{pH} 7,3$, так, чтобы объем системы сохранялся постоянным.

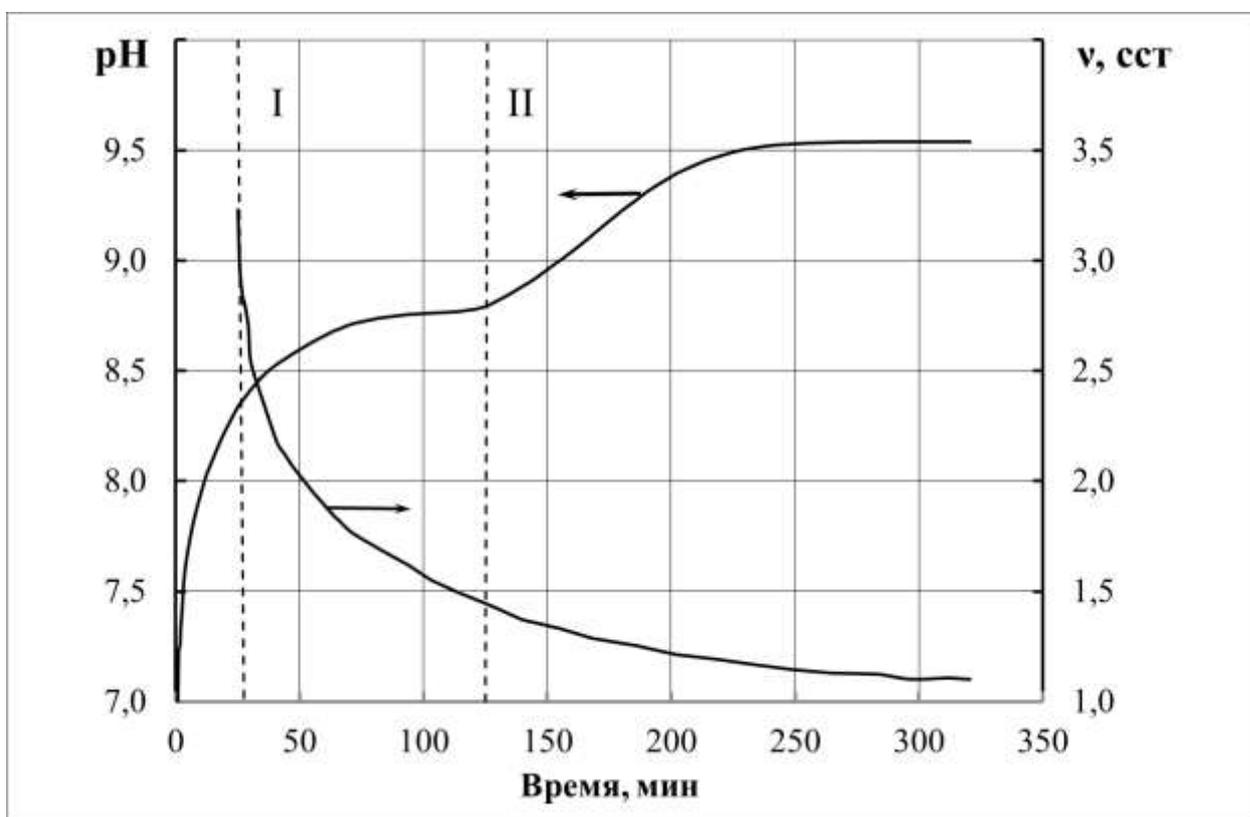


Рисунок 3. Зависимость pH и вязкости кремнезоля от продолжительности нагрева и кипячения [19,20]

I — начало кипения кислого золя;

II — начало добавления щелочного золя-питателя.

Как видно из рисунка 3, значение pH раствора при этом повышается, достигая величины 9,4. Частицы золя растут и достигают размера 100 нм. Концентрированный золь, содержащий 30% SiO_2 , сохраняет стабильность и течение года, золь с 10% SiO_2 70 дней [19,20]. Впоследствии было найдено, что те же результаты дает применение и качестве золя питателя кислого



кремнезоля с рН 2÷3 [21,22]. Получаемый при этом концентрированный золь (30% SiO₂) обладает почти такой же стабильностью, но содержит менее 0,01 % Na₂O. По другому варианту [23] во время выпаривания конденсированного золя, к нему добавляется необработанный раствор силиката натрия. Полученный щелочной золь (30% SiO₂, 3÷6% Na₂O) содержит частицы кремнекислоты размером 50—60 нм.

Наиболее подробно данный метод был доработан Шабановой Н.А. [15]. Технологическая реализация этого процесса роста частиц состоит из нескольких стадий:

- отложение кремниевой кислоты на частицах фазы SiO₂;
- изотермическая переконденсация, в результате которой происходит увеличение размеров больших частиц за счет растворения более мелких (вследствие их более высокой растворимости);
- образование новых частиц коллоидного кремнезема при возникновении локальных флуктуаций концентрации и возникновения локальных пересыщений, в формирующейся системе.

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 [43].

Согласно [24], стабильный золь получают при упаривании в вакууме золя с концентрацией 10 % SiO₂, полученного ионным обменом и подщелочённого до рН 9÷10. Упаривание ведут до содержания SiO₂ 30 % с последующей выдержкой в автоклаве при давлении 30 атм.

В значительной группе патентов предложено получать концентрированные кремнезоли ступенчатым повышением содержания SiO₂ путем смешения золя с новой порцией силиката и повторного удаления ионов щелочных металлов на Н-катионитах. Согласно [24], исходный раствор силиката с модулем от 1 до 3 разбавляют до содержания не более 0,1 г-экв/л Na⁺ и смешивают с Н-катионитом, затем к полученному золю добавляют концентрированный раствор силиката до концентрации ионов Na⁺ в смеси не более 0,4 г-экв/л и повторно добавляют в раствор катионит в Н-форме и т.д. Аналогичный процесс осуществляется на катионите в NH₄-



форме. При этом концентрация 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 катионитом в Н-форме и анионитом в ОН-форме, и их смесью позволяет получать кремнезоли весьма высокой чистоты [25,29]. Этот метод применяется и для очистки суспензии микрочастиц кварца [30].

В патентах [31,32] описано получение разбавленных (2,5% SiO_2) чистых или загрязненных кремнезольей путем пропускания раствора силиката натрия через колонку со смесью Н-катионита и ОН-анионита. Был предложен такой же способ очистки 30% золя, содержащего 0,3 % Na_2O 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 [32].

При переработке чистого силиката, не содержащего примесей солей сильных кислот, тот же результат достигается двукратной обработкой 30% золя катионитом в Н-форме [29]. 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 [26].

В патентах [27,33-35] предложено последовательно пропускать разбавленный раствор силиката через Н-катионит, сильноосновный ОН-анионит (IR-410) и повторно Н-катионит, в результате выделяют высокочистый золь ($<10^{-2}$ % остатка после обработки силикагеля смесью H_2SO_4 и HF). Золь SiO_2 в спектрально чистом состоянии получают взаимодействием раствора Na_2SiO_3 с катионитом КУ-2 в статических условиях, с последовательным пропусканием этого золя, через колонки со специально очищенным КУ-2 и слабоосновным анионитом ТН [36]. Использование хелатного ионообменника для получения очищенного золя, его дегидратация в распылительной сушилке для получения силикагеля и обработки полученного силикагеля 20% раствором соляной кислоты, позволяет получить продукт, содержащий менее $1 \cdot 10^{-4}$ % Fe [37]. Катионообменной очистке кремнезоля от многовалентных металлов способствует введение аммиака в исходный раствор силиката натрия; аммиак



способствует образованию катионных аминокомплексов металлов и одновременно поддерживает стабильность самого золя [38].

Почти во всех работах конверсия силикатов в кремнекислоту осуществлялась с помощью сильнокислотных сульфокатионитов, так как величина рН чистых зольей ($2 \div 4$) не достигается при использовании карбоксильных катионитов. Исключение представляют работы [39,40]. Согласно [39], частично нейтрализованный (до рН 7) катионит IRC-50 смешивается с раствором силиката для получения весьма стабильного золя с модулем 14 и размером частиц 1,4 нм, в патенте [40] используется тот же катионит в Н-форме и рекомендуется его регенерация сернистой кислотой. Применение чистой Н-формы карбоксильного катионита в аппарате колонного типа осложнено тем, что при достижении равновесия, рН образующегося золя SiO_2 будет соответствовать области наименьшей устойчивости кремнезольей [19]. Однако ввиду низкой скорости обмена можно легко подобрать скорость движения раствора через колонну, при которой рН фильтрата будет в пределах $7 \div 8$, что соответствует извлечению не менее чем 90% 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. Получаемые золи можно непосредственно использовать для получения щелочного кремнезоля, предназначенного для концентрирования. Как вариант, в дальнейшем, у полученных зольей можно осуществить корректировку рН, путем его доведения до рН 1 на сульфокатионите.

В работе [41] предложено получать золь во взвешенном слое катионита при подаче раствора силиката снизу с соответствующей скоростью. В другом случае [42] предлагается проводить процесс в статических условиях при эквивалентном соотношении количества ионов Na^+ в растворе и количества катионита в Н⁺-форме в пределах от 0,85 до 0,98

На производственной установке с сильнокислотным катионитом КУ-2 было осуществлено получение кремнезольей и кислотная регенерация катионита при многократном цикловом использовании. В частности было осуществлено несколько сотен циклов. Приведённые испытания показали практически полную стабильность ионитов в этом процессе [19]. Из



кремнезолей, синтезированных ионообменным методом, получают силикагели с высокими сорбционными показателями [19,20].

В настоящей работе раствор жидкого стекла с содержанием $3\div 6\%$ SiO_2 пропускают через слой катионита в H^+ -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 золь с различными значениями pH от 2 до 10, растворы подщелачивают NaOH так, чтобы изменение объема было не более 1 %.

Одним из недостатков ионообменного способа получения кремнезоль является необходимость пребывания раствора силиката натрия в ионообменном аппарате ограниченное время. Это требование обусловлено невысокой устойчивостью золь к гелеобразованию. Во избежание забивки колонки гелем после отбора фракции золь с $\text{pH}=2,3\div 3,0$, необходимо дальше пропускать раствор силиката натрия до получения на выходе золь с pH 9. После этого требуется промыть ионообменную смолу большим количеством дистиллированной воды и приступить к регенерации. При исчерпании рабочей обменной ёмкости фильтрующего ионообменного материала необходима регенерация катионитов. Регенерация происходит путём пропускания раствора соляной (HCl) или серной кислот (H_2SO_4) через ионообменный слой. В соответствии с методикой, описанной в [46], регенерация осуществляется до достижения постоянного значения pH на выходе из ионообменной колонны. После кислотной промывки, необходима промывка колонки дистиллированной водой до достижения постоянного значения pH . Кроме этого еще существуют различные способы регенерации ионитов, которые в настоящей работе мы освещать не будем, в связи с тем, что они не относятся непосредственно к теме настоящей работы. После регенерации обменная ёмкость ионообменника восстанавливается и ионообменный фильтр в H -форме опять готов к работе.

Максимально достигаемая концентрация кремнезоля $6\div 7\%$ SiO_2 . После получения кремнезоля такой концентрации не требуется проводить демонтаж ионообменной колонки и промывку смолы щелочью для удаления сгелировавшего кремнезема. Дальнейшее увеличение концентрации золь проводится обычно выпариванием или ультрафильтрацией.



2. Исследование золь-гель перехода в кремнезолях, полученных ионообменным способом

Важным условием возможности использования кремнезелей для получения композиционных материалов, является продолжительность их жизни. Поэтому определение этой характеристики, является первостепенной необходимостью. Во большинстве случаев целевые свойства золя определяет такой фактор, как размер частиц SiO_2 в золе. Например, установлено [50], что оптимальные связующие свойства кремнезоля соответствуют размерам частиц $6\div 12$ нм. Применение зелей в качестве связующего определяется способностью их к гелеобразованию. Целью настоящей работы является изучение кинетики роста частиц кремнезоля, полученного ионообменным способом, исследование влияния дисперсности частиц SiO_2 , концентрации, температуры, pH золя на время его перехода из жидкого в гелеобразное состояние.

Для получения зелей использовался ионообменный способ. Раствор метасиликата натрия Na_2SiO_3 с концентрацией $2,5\div 3,5$ % пропусклся через колонку с ионообменной смолой КУ-2-8 в Н-форме. В процессе обмена ионы натрия остаются в смоле, в результате из колонки вытекает раствор поликремневых кислот при поликонденсации которых образуем золь. Исходный кремнезоль имеет следующие характеристики: pH 2,7 - 3,0; концентрация SiO_2 - 3 %, ионов натрия Na^+ - 0,001 %, размер частиц 2,0 - 2,2 нм. Концентрация SiO_2 в кремнезоле определялась гравиметрическим методом с использованием соляной кислоты [56], концентрация ионов Na^+ определялась методом пламенной фотометрии.

Важным показателем характеризующим получаемый кремнезоль, является удельная поверхность частиц SiO_2 , находящихся в кремнезоле. Удельная поверхность частиц оксида кремния находится методом титрования поверхности кремнезема раствором едкого натра в среде 20 % водного раствора хлорида натрия в интервале pH 4-9. Этот метод был разработан Сирсом [57]. Сущность метода состоит в измерении адсорбции гидроксил-ионов на поверхности кремнеземных частиц золя в заданной области pH. Экспериментально установлена линейная зависимость объема щелочного титранта (0,1 н NaOH), пошедшего на титрование кремнезоля, от величины удельной поверхности коллоидного кремнезема. В свою очередь величина удельной поверхности коллоидного кремнезема определялась методом



адсорбции азота. Экспериментальная корреляционная зависимость имеет вид прямой, описываемой следующим выражением:

$$S = a \cdot V - b \quad (10)$$

где S - удельная поверхность, m^2/g ; V - объем титранта, $мл$; a , b - эмпирические константы, которые соответственно равны $a = 32$ и $b = 25$. Таким образом, с помощью титрования вычисляется удельная поверхность, а по ней - средний диаметр частицы золя кремнезема известной концентрации:

$$d_s = \frac{2720}{S} \quad (11)$$

где d_s - средний диаметр частицы золя, $нм$. При использовании данного метода расчета среднего диаметра частиц золя исходят из предположения, что частицы золя имеют моодисперсный состав и по плотности аналогичны аморфному кремнезему.

Поскольку кремнезоль является динамической системой, особенно это относится к свежеприготовленному кремнезолу, то его частицы претерпевают изменения в течение времени своего существования. При этом кремнезем склонен к полимеризации и увеличению среднего размера своих частиц. В связи с этим, полимеризацию кремнезема в растворе целесообразно рассмотреть отдельно в различных областях рН, а именно в слабокислой при $pH < 7$ и слабощелочной среде при $pH > 7$. В наших экспериментах кинетика роста частиц кремнезема изучалась в кислой среде ($pH 2,7 \div 2,0$) и щелочной ($pH 7,5 \div 9,0$) при комнатной температуре.

Продолжительность жизни кислого золя составляла примерно 14 суток. Было установлено (рис. 4-1), 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 $pH 7,5$ (рис. 4-2), полимеризация протекает до некоторого критического значения, соответствующего удельной поверхности около $500 m^2/g$, что соответствует размеру частиц $4,0 \div 5,0 нм$,

после чего наступает равновесие. При переводе золя из кислой в щелочную среду наблюдается стабилизация золя. В щелочной среде агрегации препятствует отрицательный заряд, образованный на коллоидных частицах. Экспериментально установлено, что рост частиц под действием температуры в основном происходит в первые 40-60 мин (рис. 4) и зависит, как было показано, от начального значения pH. В течение 60 мин размер частиц увеличивается в три раза, в дальнейшем он изменяется незначительно.

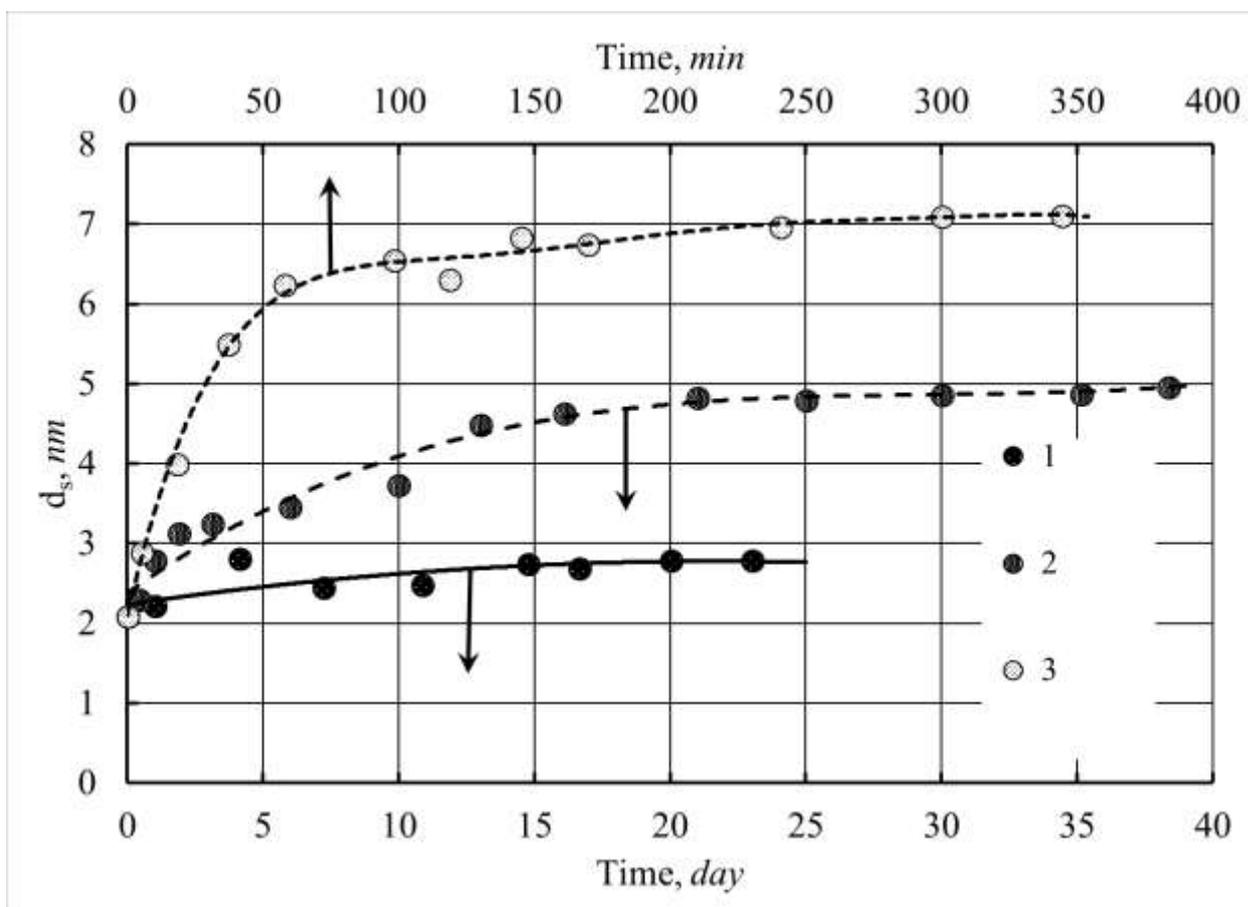


Рис. 4. Кинетика роста коллоидных частиц из растворов поликремневой кислоты ($C_{SiO_2} = 3\%$) при комнатной и повышенной температуре и различных значениях pH, 1 - pH 2,7, $t = 20^\circ\text{C}$; 2 - pH 7,5, $t = 20^\circ\text{C}$; 3 - pH 8,0, $t = 100^\circ\text{C}$.

В следующих экспериментах определялось влияние pH на рост частиц в щелочной области при температуре 100°C . Устанавливались различные величины pH 7,0 ÷ 9,0 в золях в результате добавления щелочного раствора гидроксида натрия NaOH. Золи термостатировались в течение 60 мин при $t = 100^\circ\text{C}$ в колбе с обратным холодильником для поддержания постоянства



концентрации раствора. Полученные результаты показаны на рисунке 5. Из этих данных видно, что размер частиц d_s изменяется не пропорционально концентрации гидроксил-ионов, он увеличивается в диапазоне рН 7,0 ÷ 8,0, а затем несколько уменьшается. Это явление связано с тем, что гидроксил ионы оказывают каталитическое действие на процесс полимеризации кремневых кислот. Одновременно с уменьшением удельной поверхности дисперсионная среда дополнительно обогащается гидроксильными ионами, ускоряя этот процесс (рис. 5). При рН > 8 увеличивается растворимость кремнезема, стабилизируется процесс полимеризации - деполимеризации, что приводит к некоторому снижению размера частиц.

Влияние температуры на дисперсность кремнезема изучалось в диапазоне 40÷100°C. При повышении температуры наблюдается рост размеров частиц золя. Он происходит за счет ускорения реакции полимеризации и увеличения растворимости SiO₂. Было установлено, что при прочих равных условиях (время и температура) размер частиц увеличивается с ростом рН в диапазоне от 7 до 8. Особенно интенсивно рост наблюдается в начальный период до 60 мин. В связи с этим, термостатирование золь проводилось в течение 60 мин. После термостатирования были получены золи с конечным размером частиц от 2 до 6 нм (рис. 5).

Таким образом, экспериментально получены временная и температурная зависимости изменения размеров частиц и установлено влияние рН золя на рост частиц.

Изучение влияния рН, температуры, дисперсности на процесс гелеобразования, потерю текучести золя проводилось визуальным методом - метод "падающей палочки". Полученные данные представлены на рисунке 6. Они показывают, что увеличение размера частиц от 2 до 7 нм повышает устойчивость золь во всем рассматриваемом диапазоне температур 20÷100°C примерно в 10 раз.

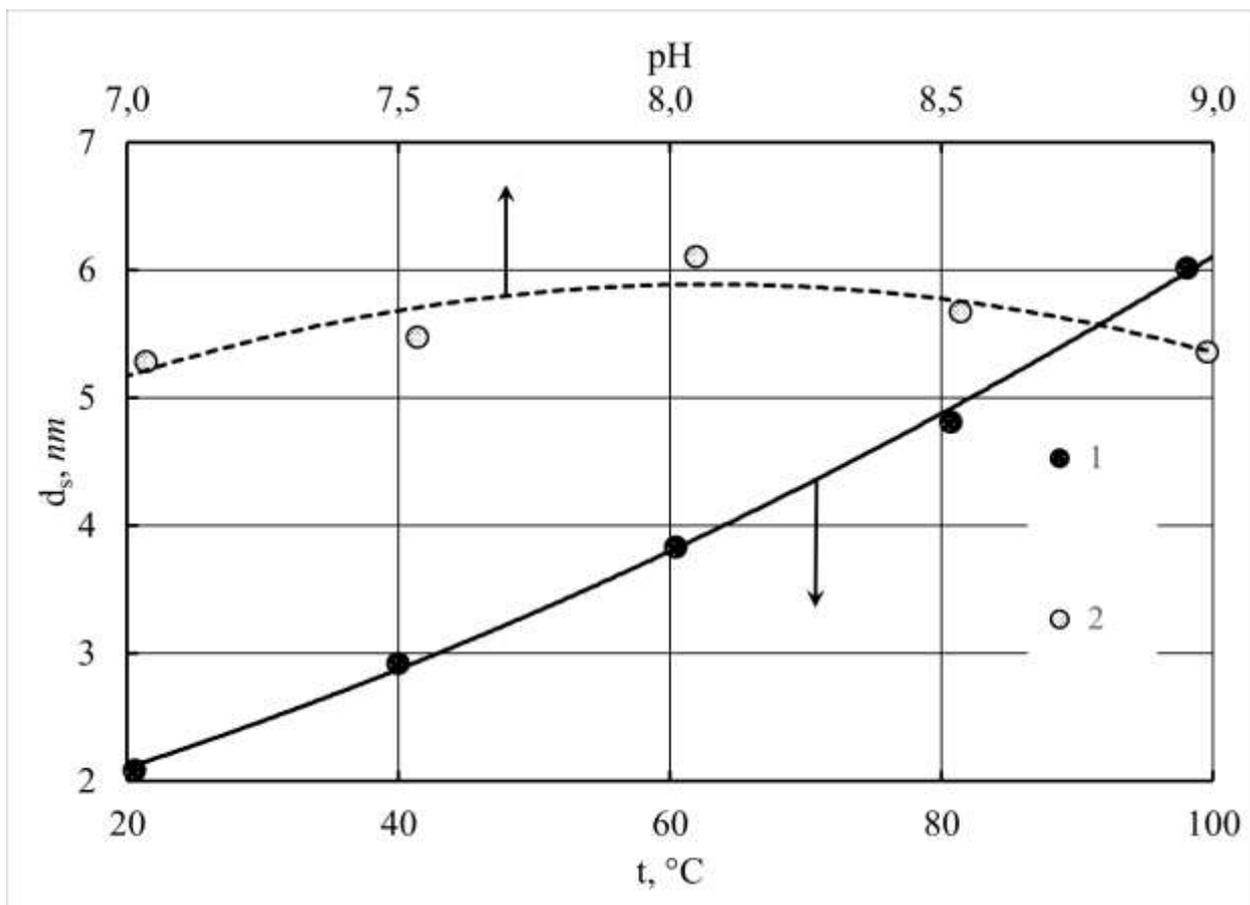


Рисунок 5. Зависимость кинетики роста коллоидных частиц из растворов поликремневой кислоты ($\text{CSiO}_2=3\%$) от температуры (1) для золя с начальным значением $\text{pH}=8$ и от начального значения pH золя при $t = 100^\circ\text{C}$ (2)

Зависимость времени гелеобразования от концентрации кремнезоля показала, что время гелеобразования пропорционально общей поверхности частиц золя. Так, при $d_s = 5 \text{ нм}$ с увеличением концентрации от 3 % до 5 % устойчивость системы уменьшается в $9 \div 10$ раз во всем интервале температур ($\text{pH} 5,5$), что хорошо видно из рисунка 7. Исследование влияния температуры на процесс гелеобразования показало, что увеличение размеров реагирующих частиц приводит к некоторому росту энергии активации процесса гелеобразования.

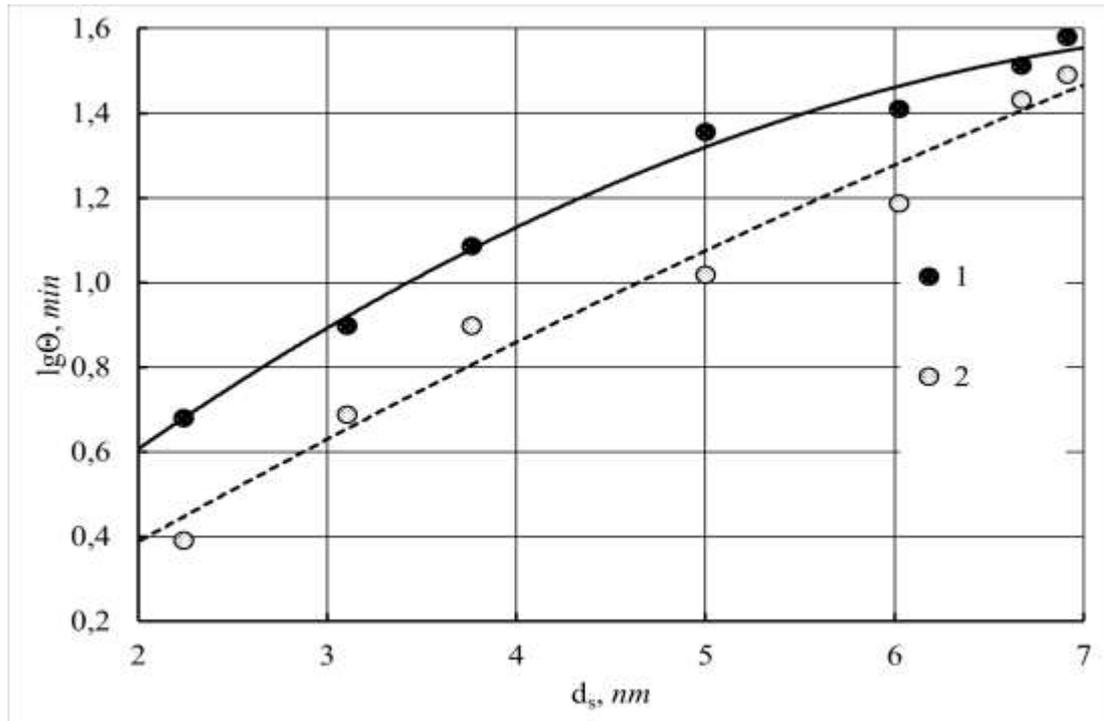


Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования (Θ) от размеров коллоидных частиц в золе при разных температурах ($CSiO_2 = 3\%$): 1 - $t = 80^\circ C$; 2 - $t = 100^\circ C$

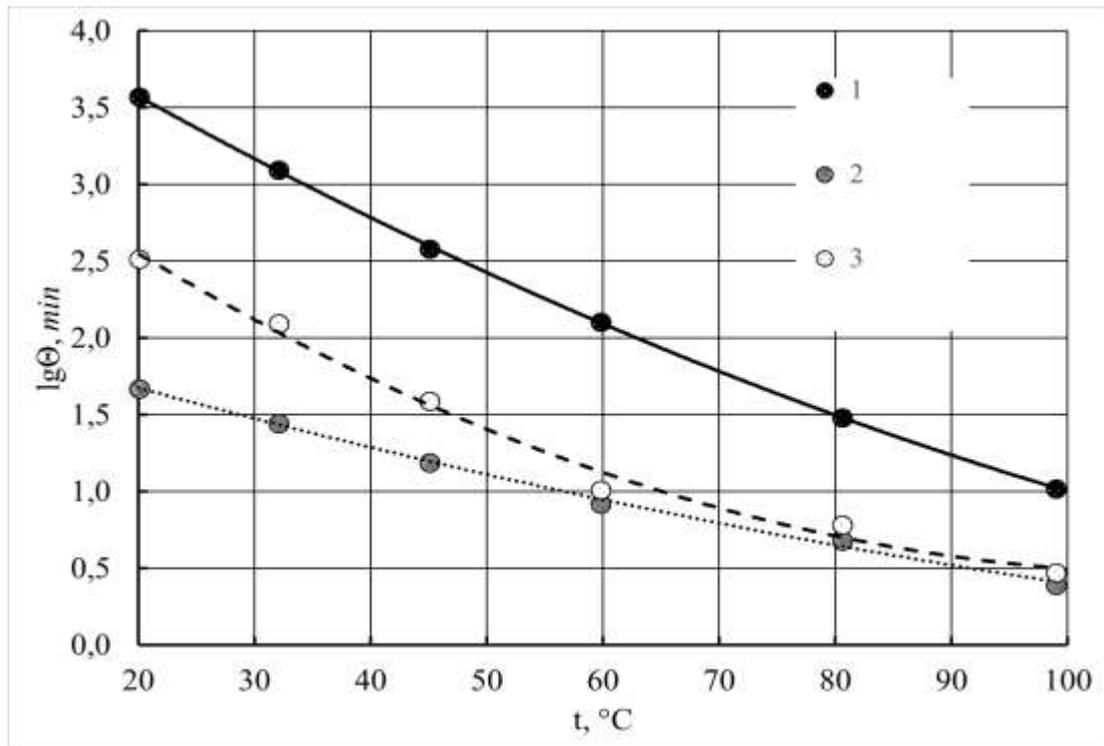


Рисунок 7. Зависимость времени гелирования от температуры для золей различной концентрации и с разными размерами частиц:

1 - 5 нм, 3%, $E_{акт} = 28,2 \pm 0,1$ кДж/мол;

2 - 2 нм, 3%, $E_{акт} = 21,9 \pm 0,5$ кДж/мол;

3 - 5 нм, 5%, $E_{акт} = 13,5 \pm 0,1$ кДж/мол.



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.

В дальнейших экспериментах изучалось влияние pH и температуры на время гелеобразования ($d_s = 2,0 \div 2,4$ нм). Величину pH золя корректировали до заданных значений добавлением 0,1 N раствора NaOH. При этом изменение объема золя происходила в пределах не более 1 %. Полученные данные представлены на рисунке 8.

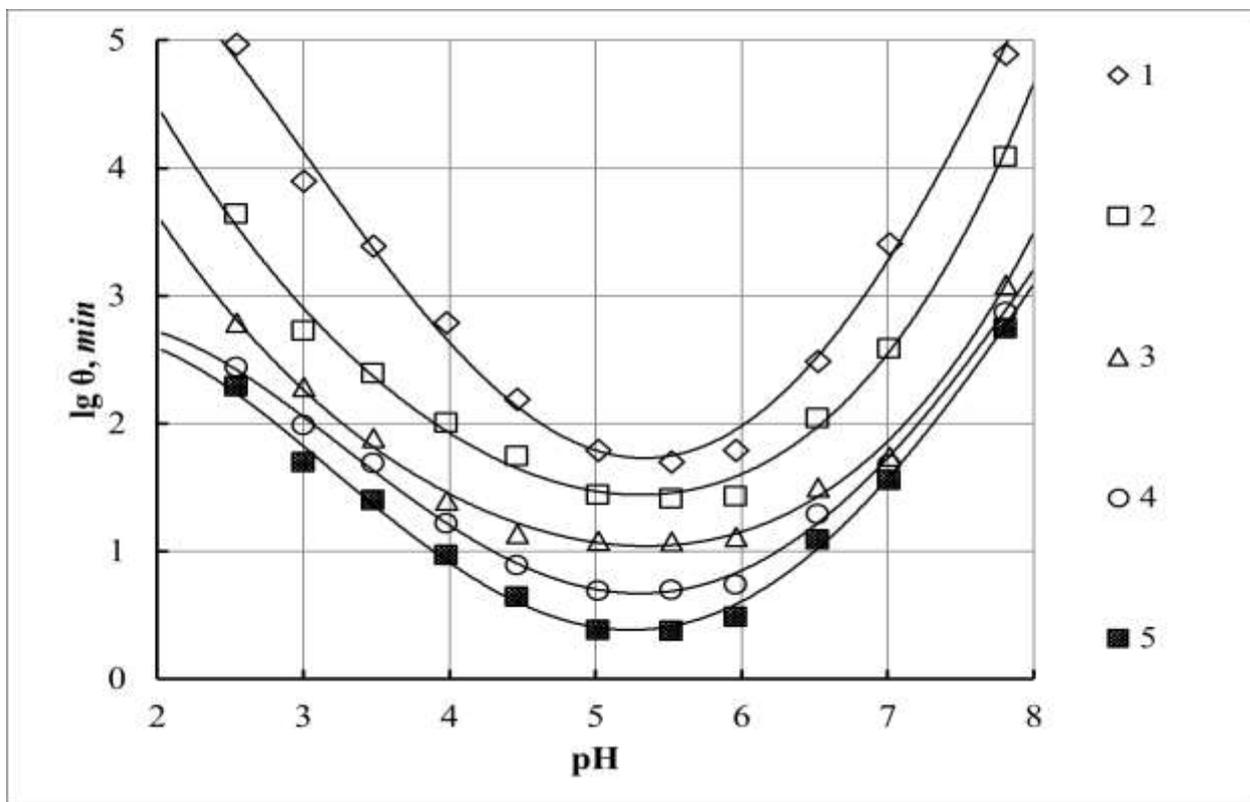


Рис. 8. Зависимость времени гелеобразования от pH золь при разных температурах. Концентрация SiO_2 в золе составляла 3 %. Температура термостатирования золя: 1 - 20°C; 2 - 45°C; 3 - 60°C; 4 - 80°C; 5 - 100°C



Как видно из рисунка 8, минимум устойчивости полученного золя соответствует значению рН 5,5. При изменении температуры в диапазоне 20÷100°C, при этом значении рН время, соответствующее точке золь-гель перехода, изменяется от 2 до 50 мин. Из данных для времени гелеобразования τ_c , представленных на рисунке 8, можно рассчитать кинетические параметры процесса гелеобразования, в частности, энергию активации и частотный фактор процесса в соответствии с уравнением, описывающим температурную зависимость времени золь-гель перехода в лиофобных коллоидных системах, предложенным в [58].

$$\tau_c = k_0 \exp\left(\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (12)$$

где $k_0 = \frac{3\eta}{8k_B T N}$ - частотный фактор; E_{act} – энергия активации процесса гелеобразования.

Анализ уравнения (12) показывает, что время гелирования прямо пропорционально вязкости среды, обратно пропорционально температуре и концентрации частиц. Однако в обычном рабочем температурном диапазоне температурной зависимостью частотного фактора от температуры, по сравнению с экспоненциальным членом можно пренебречь. Главным фактором определяющим скорость взаимодействия частиц золя между собой, является потенциальный барьер, преодоление которого необходимо для слипания частиц. Увеличение потенциального барьера при взаимодействии частиц золя, приводит к уменьшению вероятности столкновения частиц золя между собой и, соответственно, к росту времени гелирования. Полученные данные представлены на рисунке 9.

Как видно из этих данных, энергия активации достигает минимума, а частотный фактор достигает своего максимума в диапазоне рН 5,0 ÷ 6,5. Этот минимум наблюдается вблизи изоэлектрической точки золя кремнезема и подтверждает снижение потенциального энергетического барьера при взаимодействии частиц золя оксида кремния в этих условиях рН. Кроме того, из рисунка 9, видно, что эти зависимости имеют асимметричный характер относительно кислой и щелочной среды. Это подтверждает предположение о различных механизмах взаимодействия частиц кремнезоля в средах с различной кислотностью [59].

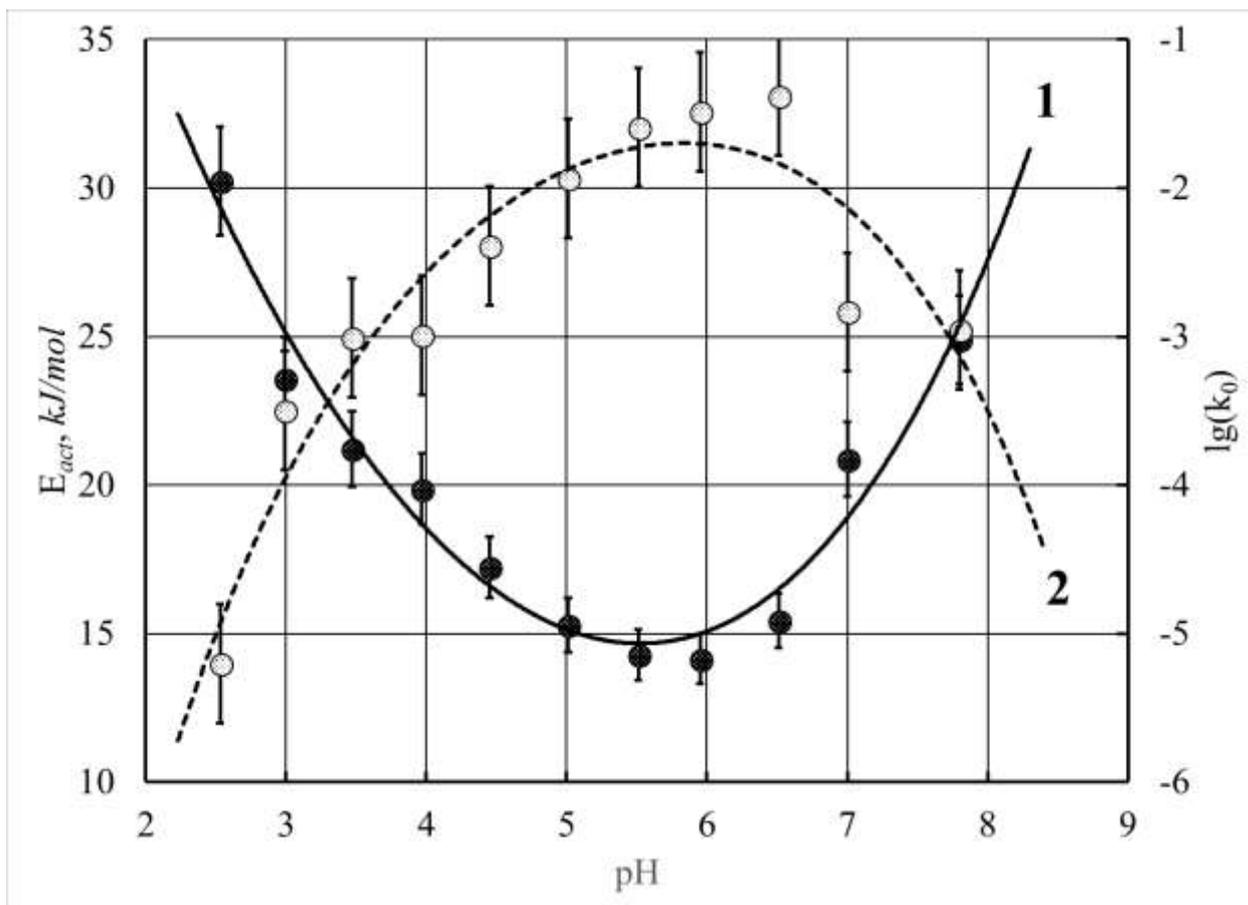


Рисунок 9. Изменение энергии активации E_{act} (1) и частотного фактора k_0 (2) процесса гелеобразования золя диоксида кремния, в зависимости от pH.

Таким образом, наиболее важными характеристиками, влияющими на стабильность коллоидной системы, являются: размер частиц, концентрация, значение pH, температура. Изменяя их, можно получать золи с заранее заданными свойствами.

Вторая часть работы опубликована в этом же номере журнала ([Методы синтеза, свойства и применения кремнезольей для получения композиционных материалов Часть I](#))

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. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, (1982), 416 с.
7. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. Reactivity of CO₂ traps in aerogel-wollastonite composite. *J Sol Gel Sci Technol.* (2008), 48, pp.224–230.
8. Вулих А.И. Ионообменный синтез, М., Химия, 1973, 232 с.
9. 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
10. Alexander G.B., The Preparation of Monosilicic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, 12, pp 2887–2888, DOI: 10.1021/ja01108a029
11. Кудрявцев П., Фиговский О. Золь-гель технология пористых композитов. LAP Lambert Academic Publishing, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 с.
12. Bird P.G., Colloidal Solutions of Inorganic Oxides, Pat. US 2244325 (1941).
13. 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
14. 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
15. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 208 с.
16. Iier R.K., Process of Preparing Silicic Acid Sols, Pat. US 2588389 (1952);
17. Iier R.K., Silica Sol Process, Pat. US 2631134 (1953)
18. Ионатамишвили Т.В., Начкебия Ц.С. Сборник «Исследования по химической переработке руд». Тбилиси, 1966. с. 32
19. Sippel R.I., Process for manufacturing sintered silica gel of lowered bulk density and catalyst containing same, Pat. США 3397153, (Du Pont), 1968..



20. Kumari K. Synthesis of Silica Based Sorbents and their Uses in Removal of Hg^{2+} Ions from Water. Asian Journal of Chemistry, 2010, Vol. 22, No. 9, p. 6765-6768.
21. Reuter R., Tozydlo A., Process of Concentrating Aqueous Silica Sols, Pat. US 2929790 (1960);
22. Marotta R., Process for Preparing Silica Aquasols, Pat. US 3374180 (1968).
23. Doi S., Munemura S., Method of manufacturing high-concentration silicic acid sol, Jap. pat. 70 (1953).
24. Ilier R.K. Wolter F.J., Process of Making a Concentrated Silica Sol, Pat. US 2650200 (1953).
25. Atkins R.C., Concentrated Silica Aquasols of Low Viscosity and their Preparation, Pat. US 3012973 (1961).
26. Reuter R., Park O., Reven L.E., Method for Producing Concentrated Small Particle Size Silica Sols, Pat. US 3029151 (1962).
27. Alexander G.B., Process for Producing Sols of 5-8 Millimicron Silica Particles, and Product, Pat. US 2750345 (1956).
28. Bechtold M.F., Snyder O.E., Chemical Processes and Composition, Pat. US 2574902 (1951)
29. Alexander G.B., Pulverulent Silica Products, Pat. US 3041140 (1962).
30. Чмутов К.В., Ларионов О.Г., Очистка суспензии микрочастиц кварца, Коллоидный журнал. 19, 399 (1957)
31. Rule J.M., Process of Making Stable Silica Sols and Resulting Composition, Pat. US 2577485 (1951)
32. Rule J.M., Aqueous Silica Dispersions and their Production, Pat. US 3012972 (1961).
33. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 9415, (1961).
34. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 18315, (1961).
35. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing silicic acid sol, Jap. pat. 19115 (1961).
36. Алесковский В.Б. О химии и технологии твердых веществ // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. №10. С. 2145-2157.
37. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии, М.: Химия, 1966, 418 с.
38. Karas F., Palikan J., Cation-exchange purification of silica-sol from polyvalent metals, Chem. Prum., 8, 59 (1958).



39. McNally P.H., Rosenberg N.W., Process for Producing a Stable Silica Sol, Pat. US 3113112 (1963),
40. Kiemi H., Nodzaki CC., Method of manufacturing silicic acid sol, sodium sulfide soda, Jap. pat. 6153 (1963).
41. Dirnberger L.A. Process of Preparing an Aqueous Silica Sol, Pat. US 2703314 (1955).
42. Shannon R.F., Manufacture and Stabilization of Colloidal Silicic Acid, Pat. US 3083167 (1963).
43. 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
44. Кудрявцев П.Г. Кропачева М.В., Кавалерова О.Б., Пилипенко В.Г., Воробьев О.А., Казакова И.Л. Применение золь-гель процессов для получения ультралегковесных композиционных материалов. В сб.: Композиционные материалы на основе дисперсных систем, Пермь, 1991, с. 19-23.
45. Кудрявцев П.Г. Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения. В сб. тез. докл. Семинара: Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Пермь, 1991, с.3-5.
46. Кудрявцев П.Г. Кропачева М.В. Получение ультралегковесных керамических материалов с использованием золь-гель перехода, В сб. тез. докл. всесоюзн. конф.: Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов, т.1, Сыктывкар, 1989. С. 21.
47. 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.
48. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides, 6th International Workshop on glass and ceramics from gels, Spain, 1991.
49. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А. Сенсibiliзирующее действие спиртов при коагуляции кремнезёма электролитами. Колл. ж., 1983, N 4, с. 818-821.
50. Получение и применение гидрозолей кремнезёма. /Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Менделеева, 1979, с. 37.
51. 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.



52. Кручинина Л.П., Важенин Е.В. Эффективный связующий материал высоко-глинозёмистого волокна, Цветные металлы, 1981, N 9, с. 51-53.
53. Бронштейн Б.С., Гамза Л.Б., Копейкин В.А., Сухарев М.Ф., Фомичев Н.А., Шахов И.И. Теплоизоляционная масса, АС СССР, № 477149, 1972.
54. Поспелов А.А. Пористость и структурная прочность формованных пористых материалов из наполнителя и неорганического связующего - кремнезоля - в сб.: Хим. подготовка огнеупорного сырья. Л., ЛТИ, 1984, с.72 – 70.
55. Гегузин Я.Е. Физика спекания, 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука., 1984. - 312 с.
56. Мьшляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 212 с.
57. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide Analytical Chemistry, 1956, Vol. 28, No 12, p.1981-1983, DOI: 10.1021/ac60120a048
58. Kudryavtsev P., Figovsky O. Simulation of hardening processes, in silicate systems. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 5, №1, 2015, pp.1-49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1
59. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates. Monograph, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p. ISBN 978-3-659-63556-4
60. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Исследование золь-гель перехода реологическими методами. Часть I. Методы проведения экспериментов. Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 4. – С. 74–92. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-74-92.
61. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах Часть I // Инженерный вестник Дона, 2014, №2, ч. 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2845.
62. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах Часть II // Инженерный вестник Дона, 2015, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2846
63. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах Часть III



// Инженерный вестник Дона, 2015, №1, ч. 2 URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2847

References

1. Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R. J. Univ. Chem. Technol. Metall., (2008), 43, pp.181–192
2. Livage J., Henry M., Sanchez C. Prog. Solid State, (1988), 18, 4, pp. 259–341. doi:10.1016/0079-6786(88)90005-2
3. Hench L.L., West J.K. Chem. Rev., 1990, 90, 1, pp. 33–72, DOI: 10.1021/cr00099a003.
4. Sergeev G.B. Nanoximiya. [Nanotechnology]. M.: Izdatel'stvo MGU, 2003.
5. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nanochasticy metallov v polimerax. [Metal nanoparticles in polymers]. M.: «Ximiya», 2000.
6. Ajler R. Ximiya kremnezema. [Chemistry of silica]. T.1-2, M.: Mir, (1982), 416 p.
7. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. J Sol Gel Sci Technol. 2008, 48, pp.224–230.
8. Vulix A.I. Ionoobmennyj sintez. [Ion-exchange synthesis]. M., Ximiya, 1973, 232 p.
9. Bechtold M.F., J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, 6, pp 532–541, DOI: 10.1021/j150528a013
10. Alexander G.B., J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, 12, pp 2887–2888, DOI: 10.1021/ja01108a029
11. Kudryavcev P., Figovskij O. Zol'-gel' texnologiya poristy'x kompozitov. [Sol-gel technology of porous composites]. LAP Lambert Academic Publishing, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 p.
12. Bird P.G., Colloidal Solutions of Inorganic Oxides, Pat. US 2244325 (1941).
13. Ryznar J.W. Ind. Eng. Chem., 1944, vol.36, 9, pp. 821–823, DOI: 10.1021/ie50417a013
14. Hazel F., J. Phys. Chem., 1947, vol.51, 2, pp. 415–425, DOI: 10.1021/j150452a006
15. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Osnovy` zol'-gel' texnologii nanodispersnogo kremnezema. [Fundamentals of sol-gel technology of nanodisperse silica]. M.: IKCz «Akademkniga», 2004. 208 p.
16. Iier R.K., Process of Preparing Silicic Acid Sols, Pat. US 2588389 (1952).



17. Iier R.K., Silica Sol Process, Pat. US 2631134 (1953).
18. Ionatamishvili T.V., Nachkebiya Cz.S. Sbornik «Issledovaniya po ximicheskoy pererabotke rud». [Collection "Studies on chemical processing of ores"]. Tbilisi, 1966. p. 32.
19. Sippel R.I., Process for manufacturing sintered silica gel of lowered bulk density and catalyst containing same, Pat. США 3397153, (Du Pont), 1968.
20. Kumari K. Asian Journal of Chemistry, 2010, Vol. 22, No. 9, p. 6765-6768.
21. Reuter R., Tozydlo A. Process of Concentrating Aqueous Silica Sols, Pat. US 2929790 (1960);
22. Marotta R., Process for Preparing Silica Aquasols, Pat. US 3374180 (1968).
23. Doi S., Munemura S., Method of manufacturing high-concentration silicic acid sol, Jap. pat. 70 (1953).
24. Ilier R.K. Wolter F.J., Process of Making a Concentrated Silica Sol, Pat. US 2650200 (1953).
25. Atkins R.C., Concentrated Silica Aquasols of Low Viscosity and their Preparation, Pat. US 3012973 (1961).
26. Reuter R., Park O., Reven L.E., Method for Producing Concentrated Small Particle Size Silica Sols, Pat. US 3029151 (1962).
27. Alexander G.B., Process for Producing Sols of 5-8 Millimicron Silica Particles, and Product, Pat. US 2750345 (1956).
28. Bechtold M.F., Snyder O.E., Chemical Processes and Composition, Pat. US 2574902 (1951)
29. Alexander G.B., Pulverulent Silica Products, Pat. US 3041140 (1962).
30. Chmutov K.V., Larionov O.G. Kolloidny`j zhurnal. 19, 399 (1957).
31. Rule J.M., Process of Making Stable Silica Sols and Resulting Composition, Pat. US 2577485 (1951)
32. Rule J.M., Aqueous Silica Dispersions and their Production, Pat. US 3012972 (1961).
33. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 9415, (1961).
34. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 18315, (1961).
35. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing silicic acid sol, Jap. pat. 19115 (1961).
36. Aleskovskij V.B. Zhurn. prikl. ximii. 1974. T. 47. №10. pp. 2145-2157.
37. Samue`l'son O. Ionoobmenny`e razdeleniya v analiticheskoy ximii [Ion-exchange separation in analytical chemistry]. M.: Ximiya, 1966, 418 p.



38. Karas F., Palikan J. Chem. Prum., 8, 59 (1958).
39. McNally P.H., Rosenberg N.W., Process for Producing a Stable Silica Sol, Pat. US 3113112 (1963),
40. Kiemi H., Nodzaki CC., Method of manufacturing silicic acid sol, sodium sulfide soda, Jap. pat. 6153 (1963).
41. Dirnberger L.A. Process of Preparing an Aqueous Silica Sol, Pat. US 2703314 (1955).
42. Shannon R.F., Manufacture and Stabilization of Colloidal Silicic Acid, Pat. US 3083167 (1963).
43. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Zol'-gel' texnologii. Nanodispersny`j kremnezem. [Sol-gel technology. Nanodisperse silica]. E`l. izd. M. : BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 328 p., ISBN 978-5-9963-1479-9
44. Kudryavcev P.G. Kropacheva M.V., Kavalerova O.B., Pilipenko V.G., Vorob`ev O.A., Kazakova I.L. V sb.: Kompozicionny`e materialy` na osnove dispersny`x sistem, Perm`, 1991, pp. 19-23.
45. Kudryavcev P.G. Vol`xin V.V. V sb. tez. dokl. Seminara: Zol'-gel' processy` polucheniya neorganicheskix materialov, Perm`, 1991, pp.3-5.
46. Kudryavcev P.G. Kropacheva M.V. V sb. tez. dokl. vsesoyuzn. konf.: Fiziko-ximicheskie osnovy` pererabotki bednogo prirodnogo sy`r`ya i otxodov promy`shlennosti pri poluchenii zharostojkix materialov, t.1, Sy`kty`vkar, 1989. p. 21.
47. Kudryavcev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Vol`xin V.V. Poluchenie i stabilizaciya rastvorov oksidov metallov, Seminar: Zol'-gel' processy` polucheniya neorganicheskix materialov, Perm`, 1991, p.33.
48. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides, 6th International Workshop on glass and ceramics from gels, Spain, 1991.
49. Frolov Yu.G., Shabanova N.A. Koll. zh., 1983, N 4, pp. 818-821.
50. Poluchenie i primenenie gidrozolej kremnezyoma. [Preparation and use of silica hydrosols]. Pod red. prof. Frolova Yu.G. Trudy` MXTI im. Mendeleeva, 1979, p. 37.
51. Lebcev E.N., Kleshhevnikova S.I. Svyazuyushhij material na osnove gidrozolej kremnezyoma dlya proizvodstva tonkogo lit`ya. [Binding material based on hydrosols of silica for the production of thin castings].Trudy` MXTI im. D.I. Mendeleeva, M., 1979, pp. 83—84.
52. Kruchinina L.P., Vazhenin E.B. Czvetny`e metally, 1981, № 9, pp. 51-53.



53. Bronshtejn B.S., Gamza L.B., Kopejkin V.A., Suxarev M.F., Fomichev N.A., Shaxov I.I. Teploizolyacionnaya massa, AS SSSR, № 477149, 1972.
54. Pospelov A.A. V sb.: Xim. podgotovka ogneupornogo sy`r`ya. L., LTI, 1984, pp.72 – 70.
55. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya. [Physics of sintering]. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Nauka., 1984. 312 p.
56. M`shlyaeva L.V., Krasnoshhekov V.V. Analiticheskaya ximiya kremniya. [Analytical chemistry of silicon]. M.: Nauka, 1972. 212 p.
57. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide Analytical Chemistry, 1956, Vol. 28, № 12, p.1981-1983, DOI: 10.1021/ac60120a048
58. Kudryavtsev P., Figovsky O. Physics and Astronomy, Vol. 5, №1, 2015, pp.1-49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1
59. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates. Monograph, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p. ISBN 978-3-659-63556-4.
60. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Nanotexnologii v stroitel`stve. 2017. Tom 9, № 4. pp. 74–92. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-74-92.
61. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenerny`j vestnik Dona (Rus), 2014, №2, ch. 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2845.
62. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenerny`j vestnik Dona (Rus), 2015, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2846.
63. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenerny`j vestnik Dona (Rus), 2015, №1, ch. 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2847.