

А. М. Коробков, А. В. Беляков, А. А. Хайруллина,
Л. А. Кипрова, Р. А. Ильясов

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРА И НАНО ДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО НАТРИЕВОГО СТЕКЛА

Ключевые слова: жидкое натриевое стекло, золь-гель технология.

В работе изучено влияние высаливающих добавок на процесс отверждения жидкого натриевого стекла, проведены вискозиметрические и реологические исследования ксерогелей кремнезема. Установлены концентрационные пределы двойных смесей жидкого натриевого стекла и нитратов щелочных металлов для получения стабильных ксерогелей. Исследована кинетика удаления влаги из геля кремнезема.

Keywords: liquid sodium glass, Sol-gel technology.

The influence of additives on the process of solidification of liquid sodium glass. Installed concentration limits of binary mixtures of liquid sodium glass and alkali metal nitrates to obtain stable xerogels. Investigated the kinetics of the water removal of silica gel.

Пиротехнические составы и средства, работающие в различных условиях со специальным эффектом, нашли широкое применение во многих областях науки и техники.

В пиротехнических составах (ПС) в качестве окислителей в основном применяются нитраты, перхлораты и хлораты. На их основе разработаны составы различного назначения – от фейерверочных до твердых пиротехнических топлив (ТПТ). Однако данные окислители имеют ряд недостатков: гигроскопичность (нитраты натрия, калия, стронция и перхлорат аммония), дороговизна и дефицитность (нитраты бария и стронция), а также повышенная чувствительность составов на основе указанных окислителей к механическим и тепловым воздействиям. В настоящее время ведутся разработки по применению сульфатов и карбонатов металлов в пиротехнических составах /1,2/.

Немаловажным фактором является дефицитность компонентов, вызванная отсутствием отечественного сырья, сложной технологией их получения, а также переориентацией отдельных предприятий на выпуск другой продукции.

Существенный прогресс в области пиротехники может быть достигнут при разработке композиций с фазами внедрения, например, в виде покрытий, являющихся основой для мощных источников энергии /3/. Разработанные за рубежом наноматериалы в виде гомогенных смесей на основе наноразмерных окислителей и горючих обеспечивают экстремально высокие температуры при высокой плотности энергии, давая поражающую способность, которая лежит в промежутке между обычными вооружениями и термоядерными устройствами.

В связи с этим перспективным направлением в пиротехнике является – золь-гель процесс /4/. Золь-гель технология (гелевая технология) – технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя с последующим переводом его в гель. На **первой стадии** золь-гель технологии формируется химический состав продукта, который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора – золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабиль-

ном золе 1-1000 нм. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования (**вторая стадия** золь-гель технологии). Для повышения стабильности структур и управления процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации поверхности частиц добавками поверхностно-активных веществ или путем создания в растворе пространственной структуры высокомолекулярного полимера. Коагуляционные силы способны не только сохранять форму геля, что важно при формировании изделий, но вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из пор геля, уменьшением его объема, повышением плотности и прочности. При удалении дисперсионной среды (**третья стадия** процесса) появляются прочные фазовые контакты /5/. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель). В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью /6/. Благодаря высокой дисперсности ксерогелей (размер частиц 10-100 нм) путем формования и спекания производят прочные, плотные изделия с определенной геометрической формой из тугоплавких материалов /7/. Получаемые различными путями гели находят широкое применение в стекольной промышленности, в мыловаренном производстве, в качестве пропитки для придания огнестойкости дереву и тканям, в качестве адсорбента /8/.

В литературных источниках описаны методы получения гелей, такие как нейтрализация силикатов металлов кислотами, электродиализ, пептизация гелей, гидролиз соединений кремния, диспергирование пирогенного диоксида кремния и ионный обмен /9/.

Целью данной работы является исследование возможности применения ксерогелей кремнезема, полученных из жидкого натриевого стекла, в качестве компонентов пиротехнических составов.

Для отверждения жидкого натриевого стекла были выбраны высаливающие добавки, которые связывают воду жидкого стекла, повышают концентрацию силиката и способствуют образованию геля [10]. В работе в качестве отвердителей применялись традиционные для пиротехники окислители – нитрат натрия и калия.

С целью обоснования технологической возможности переработки геля кремнезема проводились вискозиметрические исследования гелей на основе жидкого стекла жидкого стекла, отверждаемого активными добавками. Реологические свойства получаемых гелей оценивались вискозиметрическим методом с использованием вискозиметра и консистометра Хепплера.

Процесс гелеобразования в жидком стекле начинался при содержании отвердителей более 10%. При содержании нитратов менее 15% получали гели с низкой вязкостью, образцы сильно растекались, что не позволяло применять их для дальнейшей переработки. Стабильные качественные гели получали при концентрации нитратов от 15 до 45 %. В ходе эксперимента замечено, что процесс гелеобразования в составах с нитратом натрия происходил более интенсивно, чем в составах с нитратом калия. При дальнейшем увеличении количества нитратов в составах гели получались рыхлые, сыпучие, т.е. жидкое стекло уже не обеспечивало монолитности материала. Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны гели с содержанием нитрата натрия (нитрата калия) от 15 до 45 %.

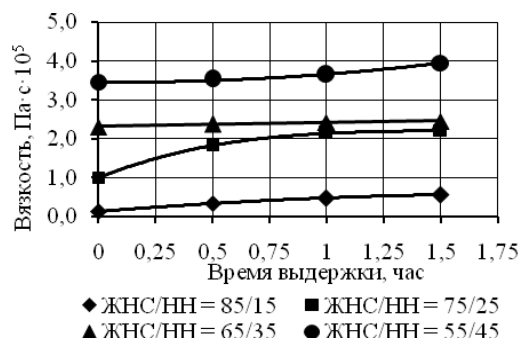
В ходе проведения эксперимента было замечено, что процесс отверждения жидкого стекла определяется не только содержанием отвердителя, но и зависит от времени отверждения. На воздухе при комнатной температуре происходит формирование наноразмерных кремнекислородных структур, что приводит к увеличению вязкости гелей. Динамика изменения вязкости гелей приведена на рисунке 1.

Отвердитель оказывает существенное влияние на процесс отверждения жидкого стекла. Причем нитрат калия являлся более активным отвердителем, нежели нитрат натрия.

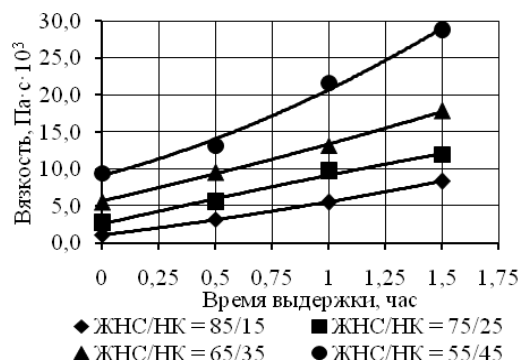
Для дальнейших исследований рекомендуется применять гели, приготовленные на нитрате натрия, так как они обладают большей стабильностью, и их вязкость во времени меняется незначительно.

Поскольку жидкое стекло – это водный раствор неорганического полимера, то представляло интерес исследование механизма удаления влаги из отвержденного геля. Гели массой 8 г подвергались сушке. Сушка проводилась двумя способами: естественным путем в течение 6 дней на воздухе и в печи при температуре 70°C. Результаты гравиметрических исследований представлены в таблице 1.

При сушке в печи наблюдалось более глубокое удаление влаги из образцов, что объясняется разрушением кристаллогидрата силиката натрия при повышенной температуре. При этом интенсивное удаление воды наблюдалось в течение первых 1,5 часов, в образцах сохранилось от 30 до 50% воды.



а



б

Рис. 1 – Динамика изменения вязкости гелей с нитратом натрия (а) и нитратом калия (б)

Таблица 1 – Изменение массы геля при различных способах сушки

Содержание нитрата в геле		Сушка в печи				Сушка ест. путем
		Время сушки				
		45 мин	90 мин	150 мин	210 мин	6 дней
NaNO ₃	85	20,8 7	30,8 7	46,6 2	49,2 5	44,2 5
	80	9,75	22	40,5	43	29,1 2
	70	4,25	16	32,7 5	36,7 5	25,5
	60	11,5	20,1 2	32,1 2	34,1 2	18,5
KNO ₃	85	21	30,3 7	44,2 5	47,7 5	31,1 2
	80	4,5	15,7 5	33	38,5	29,8 7
	70	1,12	10,6 2	30,7 5	37,8 7	18,8 7
	60	2,5	12,3 7	25,2 5	29,6 2	7,5

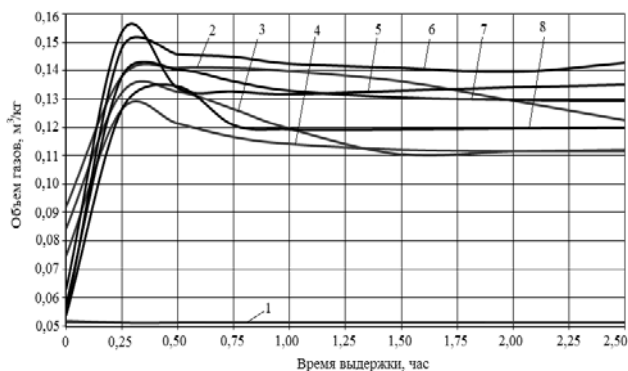
Количество отвердителя и его природа оказывают влияние на процесс отверждения стекла. При увеличении содержания отвердителя от 60 до 85% количество воды уменьшается в среднем в 1,5 раза. Гели с нитратом натрия теряют при сушке больше влаги, чем гели с нитратом калия. Это связано с тем, что нитрат натрия по отношению к нитрату калия является более гигроскопичным (77 и 92,5% соответственно) [8].

Кристаллизационная вода, входящая в состав ксерогеля, может влиять на механизм горения пиротехнических составов, их скорость горения и, в конечном счете, на специальный эффект. Исследование кинетики удаления влаги из геля, высушенного в течение 3,5 часов, проводилось на ИВК «Вулкан-ВМ» на при температуре 150°C в течение 2,5 часов. Для исследования были отобраны 8 рецептов двойных смесей ЖНС с нитратами щелочного металла. Рецептуры приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Рецептуры составов

Компоненты	К 1	К 2	К 3	К 4	Н 1	Н 2	Н 3	Н 4
Нитрат натрия, %	-	-	-	-	20	25	35	40
Нитрат калия, %	20	25	35	40	-	-	-	-
ЖНС, %	80	75	65	60	80	75	65	60

Активное газовыделение (рис. 2) наблюдалось в начальный момент, что может быть связано с испарением воды.



1 – К1; 2 – К2; 3 – К3; 4 – К4; 5 – Н1; 6 – Н2; 7 – Н3; 8 – Н4

Рис. 2 – Процесс газовыделения ксерогелей при температуре 150°C

В начальный момент времени наблюдалось интенсивное газовыделение, рост объема газов происходил в течение 15-20 минут, при дальнейшем увеличении времени выдержки объем газов уменьшается. Предположительно это происходило вследствие выпаривания влаги, оставшейся в составе после сушки.

При увеличении содержания в геле нитрата натрия (калия) с 25 до 40 % наблюдалось уменьшение объема газов на 10-13%. При этом была замечена одна особенность. В составах на нитрате натрия с уменьшением доли жидкого стекла происходило ослабление процесса газовыделения, время выдержки, при котором наблюдалось максимальное значение объема выделившихся газов, увеличивалось с 15 до 25 минут. Однако в составах на нитрате калия все наоборот. С уменьшением доли жидкого стекла объем газов снижался, но при этом время достижения максимального значения давления уменьшалось.

Процесс газовыделения в составах на нитрате натрия происходил более интенсивно, чем в составах на нитрате калия.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность применения компонентов полученных по золь-гель технологии. Предложен способ введения приготовленных гелей в пиротехнические составы, такие как: 1) традиционный, использование ксерогеля в качестве окислителя, 2) получение образцов методом литья, непосредственным введением металла в гель с последующей сушкой состава. Представлен механизм удаления влаги из ксерогеля кремнезема.

Литература

1. Михайлов С.В., Коробков А.М., Белов Е.Г. и др. Разработка композиционных материалов на основе сульфатов кальция и бария // Вестник технологического университета. - 1999 г. - №1.
2. Белов Е.Г., Коробков А.М., Гришкина С.Б., Михайлов С.В. Исследование процесса горения металлизированных конденсированных гетерогенных систем с использованием сульфатов и карбонатов металлов // Вестник технологического университета. - 2009 г. - №1. С. 79-85.
3. Галимов Л.Р., М Кочнев А., Архиреев В.П., Галибеев С.С. Изучение модификации поливинилхлорида винилацетатными полимерами // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 1. С. 36-40.
4. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч.1. – 416 с., ил.
5. Статьи Филиппов Е. А., Палков А. С., Кокорин И. И., Золь-гель процесс// Радиохимия, 1980, т. 22, № 3, с. 305-15
6. Brinker, C.J.; G.W. Scherer (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press
7. Hench, L.L.; J.K. West (1990). "The Sol-Gel Process". Chemical Reviews 90: 33
8. Агафонов Г.И., Безгузикова И.А., Ицко Э.Ф. Силикатные лакокрасочные материалы. Химическая промышленность. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 458с.
9. Хацринов А.И., Валеев Н.Х., Хацринова О.Ю., Разработка композиционных материалов на основе жидкого стекла// Химия и хим. технология. 1992. Т.35. Вып.9. С. 73-75.
10. Разговоров Г.Б. Реологические свойства модифицированных систем на основе силиката натрия// Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т.35 Вып.12 1992. С.146-149.