

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Ястребинский Р. Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Павленко В. И., д-р техн. наук, проф.,
Ястребинская А. В., канд. техн. наук, ст. преп.,
Матюхин П. В., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООЛИГОМЕРНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

yrndo@mail.ru

В статье рассмотрен синтез высокодисперсного олигомерного полиэтилсиликоната свинца методом гетерофазного взаимодействия с концентрацией атомов свинца в олигомерном объеме 78,83 % масс. Изучены процессы структурообразования и агрегативная устойчивость водных дисперсий этилсиликоната свинца в широком диапазоне рН раствора, присутствия ряда гидролизующихся солей и поверхностно-активных веществ. Установлено влияние технологических факторов на дисперсность полиэтилсиликоната свинца.

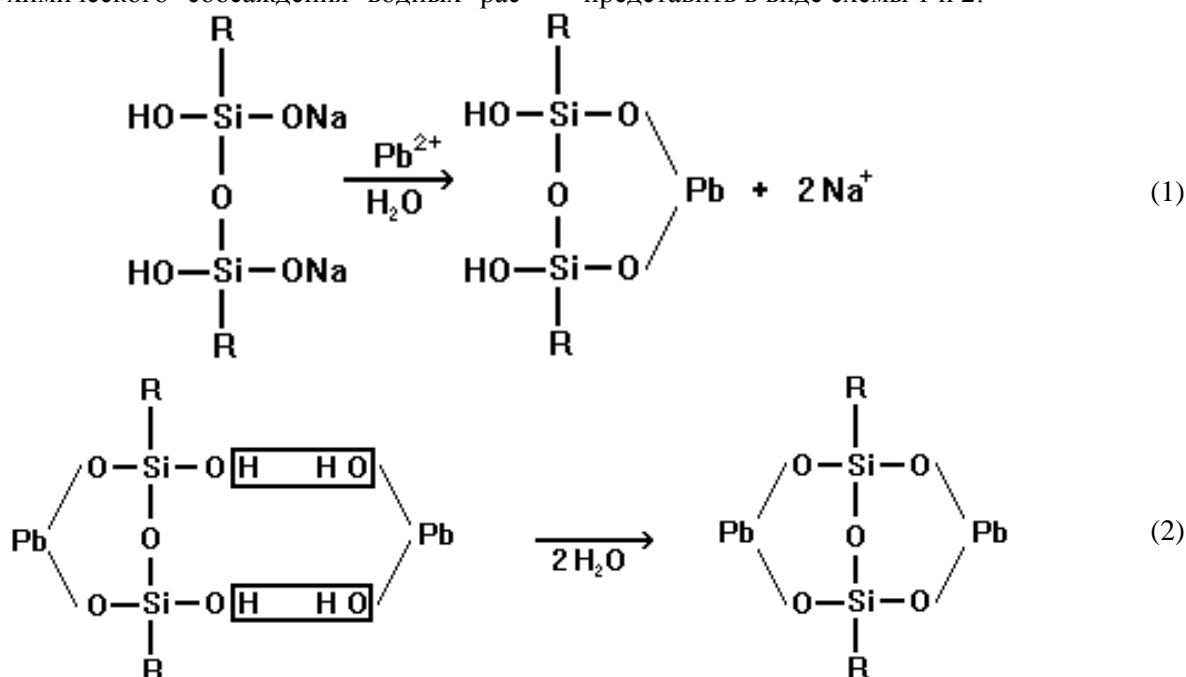
Ключевые слова: металлоолигомеры, структурообразование, агрегативная устойчивость, водные дисперсии, технологические факторы.

Химия свинецорганосилоксановых соединений привлекает в настоящее время особое внимание. Это объясняется многими ценными свойствами алкилсиликонатов свинца - высокой термической стабильностью, гидрофобностью, диэлектрическими характеристиками, устойчивостью к действию ряда агрессивных сред, высокой плотностью и радиационно-защитными свойствами. Все это позволяет использовать их для получения высоконаполненных полимерных материалов специального назначения [1].

Авторами использован комбинированный способ синтеза высокодисперсных порошков путем химического соосаждения водных рас-

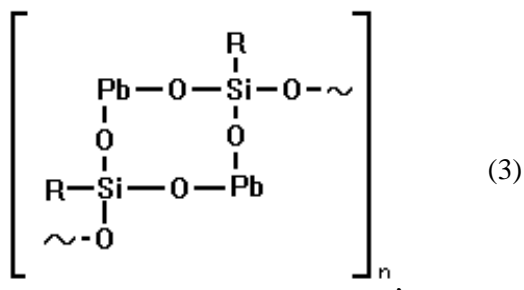
творов свинца посредством золь-гель процесса, протекающего с участием кремнийорганических (алкилсиликонатов) олигомеров. Для синтеза металлоолигомера выбран водо-растворимый этилсиликонат натрия ($\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) и водный раствор, содержащий ионы Pb^{2+} . Реакция взаимодействия этилсиликоната натрия с ионами свинца в водном растворе протекает по механизму замещения ионов натрия в силонолятной группе Si-ONa этилсиликоната натрия на ион свинца.

Протекающие химические превращения при синтезе полиэтилсиликоната свинца можно представить в виде схемы 1 и 2:



Сопутствующим процессом является образование в растворе гидроксида свинца, а избыток ионов Na^+ требует тщательной декантации осадка водой.

Термообработка и протекающие поликонденсационные процессы приводят к образованию циклических структур и сшивке олигомерных молекул с увеличением числа силоксановых связей. По данным ИК-спектроскопии, криоскопического метода анализа и масс-спектроскопии [2], примерная схема элементарного звена олигомерной цепи образующегося полиэтилсиликоната свинца, представляется следующим образом:



где $n = 12$. Молекулярная масса элементарного звена олигомера составляет около 600. Олигомер имеет цепочечную структуру, в силоксановой цепи которой возможно содержание силольных групп ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). Насыпная плотность полиэтилсиликоната свинца составляет 2100-2250 $\text{кг}/\text{м}^3$, максимальная плотность при уплотнении достигает 5950 $\text{кг}/\text{м}^3$, а концентрация атомов свинца в олигомерном объеме составляет 78,83 %масс.

Изучения процессов структурообразования в дисперсных системах во взаимосвязи с их физико-химическими свойствами дает возможность объяснить особенности поведения дисперсных структур в зависимости от концентрации твердой фазы. Образование в дисперсных системах разного рода пространственных структур и управление процессами структурообразования - одна из важнейших проблем современной коллоидной химии. Стабилизационное развитие пространственных коагуляционных структур зависит от ряда факторов (природа стабилизатора, наличие минерализаторов, температурные воздействия, pH раствора и т.д.) [3].

Структурно-механические характеристики суспензий этилсиликоната свинца определены на приборе Вейлера-Ребиндера. Агрегативная устойчивость дисперсий оценивалась при помощи ее показателя, который рассчитывался по уравнению [4]:

$$A = 2E / P_k^2 \quad (4)$$

где: A - показатель агрегативной устойчивости, $\text{эрг}^{-1}/\text{см}^3$; P_k - предельное статическое напряже-

ние сдвига, $\text{дин}/\text{см}^2$; E - равновесный модуль сдвига, $\text{дин}/\text{см}^2$.

Проведенные исследования агрегативной устойчивости золя в широком интервале pH показало, что введение в исследуемую систему гидроксида аммония вызывает повышение агрегативной устойчивости дисперсий, причем наибольшая агрегативная устойчивость дисперсии располагается в интервале $\text{pH} = 9-11$.

Исследована также возможность повышения агрегативной устойчивости зольей этилсиликоната свинца в водной дисперсии при $\text{pH}=7$. С этой целью исследовалось влияние гидролизующихся солей карбоната натрия Na_2CO_3 и хлорида железа FeCl_3 , а также действие ПАВ на примере натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). pH раствора дисперсии регулировали соляной кислотой.

При содержании Na_2CO_3 в водной дисперсии в количестве до 0,05 г-экв/л наблюдалось повышение агрегативной устойчивости. При дальнейшем увеличении концентрации Na_2CO_3 происходит значительное уменьшение агрегативной устойчивости. Прочностные и реологические показатели дисперсии этилсиликоната свинца при этом резко возрастают.

Дисперсия этилсиликоната свинца оказалась наиболее чувствительной к введению FeCl_3 , причем максимум агрегативной устойчивости наблюдается при низкой концентрации FeCl_3 , равной 0,01 г-экв/л. При больших и меньших концентрациях реагента агрегативная устойчивость постепенно снижается по мере удаления от оптимальной концентрации. При введении FeCl_3 в водные дисперсии этилсиликоната свинца происходит столь значительный рост агрегативной устойчивости дисперсной системы и связанное с этим снижение значений структурно-механических констант и характеристик, что при концентрациях реагента 0,01, 0,05 и 0,1 г-экв/л исследовать свойства дисперсий на приборе Вейлера-Ребиндера не представилось возможным.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным фактором стабилизации его водных дисперсий является наличие структурно-механического барьера, обусловленного адсорбционными слоями ПАВ (Na-КМЦ) на поверхности частиц твердой фазы. При отсутствии ПАВ в реологической дисперсной системе происходит рост количества агрегатов и увеличение их размеров, т.е. агрегативная стабильность дисперсной системы значительно снижается.

Фракционный состав свежеприготовленной суспензии этилсиликоната свинца, исследован методом лазерного рассеивания на дифракционном микроанализаторе. Основная фракция ча-

стиц, полученных по модифицированному способу находится в интервале от 5 до 30 нм. Средний размер частиц составляет 20 нм.

Переход от коротких молекул этилсиликоната свинца к олигомерным (полиэтилсиликонату свинца) сопровождается конгломерацией частиц в агрегаты. Особенно интенсивно образование агрегатов происходит при сушке суспензии этилсиликоната свинца. Пленки испаряющейся жидкости (воды), находящейся между частицами порошка, в соответствии с законом Лапласа способствуют стягиванию частиц между собой. Перемещение агрегатов и их стягивание происходит под действием сил поверхностного натяжения [5]. Каждый агрегат полиэтилсиликоната свинца состоит из более мелких частиц, способных перемещаться друг относительно друга, изменяя при этом форму агрегата. При прессовании таких частиц происходит деформация конгломератов и уплотнение образца.

Агрегация частиц резко снижается при введении в суспензию этилсиликоната свинца *Na*-карбоксиметилцеллюлозы с концентрацией в растворе до 0,05 %. Средний размер зерна в сухом модифицированном компакте составлял около 1,0 мкм, тогда как при отсутствии *Na*-КМЦ размер частиц возрастает до 5 мкм. При использовании *Na*-КМЦ на поверхности частиц этилсиликоната свинца образуется слой из молекул лиганд, мешающих агрегации частиц.

Другой эффективной альтернативой получения высокодисперсных порошков полиэтилсиликоната свинца может являться криогенная технология [6]. Охлаждение готового порошка полиэтилсиликоната свинца проводили от +100 до -180 °С. При этом скорость охлаждения от +100 до 0 °С составляла 50 °С/мин, от 0 до -100 °С – 20 °С/мин, от -100 до -150 °С – 10 °С/мин и от -150 до -180 °С – 3 °С/мин. Увеличение скорости охлаждения в жидком азоте приводит к увеличению удельной поверхности порошка (для исходной суспензии с соотношением твердой и жидкой фаз, равным 0,33).

При исследовании влияния скорости сублимационной сушки на удельную поверхность порошка ПЭСС скорость сушки регулировали качественно, путем изменения теплопритока к высушиваемому материалу. Различали два режима сушки: "жесткий" и "умеренный". В последнем случае теплоприток был в два раза меньше максимально возможного (жесткого). В результате получены следующие значения удельной поверхности: "жесткий режим" - 35 м²/г; "умеренный режим" - 42 м²/г. Из этих данных следует, что увеличение скорости сублимационной сушки приводит к снижению удельной поверхности. Такой характер зависимости дис-

персности частиц может быть связан с коагуляцией частиц, происходящей в результате подтаивания микрообъемов высушиваемых гранул [7-9].

Таким образом, возможен синтез высокодисперсных олигомерных полиалкилсиликонатов свинца путем химического соосаждения водных растворов тяжелых металлов, например, свинцовосодержащих растворов по золь-гель процессу, протекающему с участием кремнийорганических водо-растворимых соединений на основе алкилсиликонатов натрия. При этом, агрегативную устойчивость водных дисперсий алкилсиликоната свинца можно регулировать в широком диапазоне рН раствора, присутствия ряда гидролизующихся солей и действия поверхностно-активных веществ (ПАВ).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павленко, В.И. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, О.Д. Едаменко, А.В. Ястребинская // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.- 2009.- № 3.- С. 62-66.
2. Павленко, В.И. Высокодисперсные органосвинецсилоксановые наполнители полимерных матриц / В.И. Павленко, А.В. Ястребинская, З.В. Павленко, Р.Н. Ястребинский // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. - 2010. - № 2.- С. 99-103.
3. Овчаренко Ф.Д. Исследования в области физико-химической механики дисперсных минералов / Киев: Наукова думка.- 1985.- 202 с.
4. Пащенко, А.А. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем / А.А. Пащенко, В.Я. Круглицкая // Киев: Наукова думка.- 1991.- 274 с.
5. Физикохимия ультрадисперсных систем / Под ред. И.В. Тананаева // М.: Наука.- 1987.- 176 с.
6. Григорьев, В.А. Криодисперсная технология - новое направление криотехники / В.А. Григорьев, В.В. Шишов // Тр. Московского энергетического института. - №545. - 1981.- С. 25-42.
7. Олейников Н.Н. Основы криохимической технологии. М.: Химия, 1987.
8. Гольданский В.И. Туннельные явления в химической физике. М.: Химия, 1986.
9. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н. Основа криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987.