



УДК 544.77.032.12

А. В. Рейнюк, Е. Н. Севостьянов, Д. О. Тестов, К. Г. Гареев  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

## Исследование влияния параметров механической обработки на физические свойства коллоидного раствора диоксида кремния

*Рассматривается влияние параметров диспергирования и центрифугирования на физико-химические свойства коллоидного раствора диоксида кремния. Предлагается экспериментальный подход к исследованию влияния этих параметров на конечный раствор диоксида кремния и его осажденные слои. Анализ и сравнение результатов были выполнены с помощью оптического и атомно-силового микроскопов.*

### Диоксид кремния, коллоидный раствор, ультразвуковое диспергирование, центрифугирование, агломераты, устойчивость

Диоксид кремния представляет собой многофункциональный материал, используемый в различных отраслях науки и техники. Исследования свойств коллоидного кремнезема проводятся на протяжении многих лет, при этом вопрос влияния на них параметров диспергирования и центрифугирования сохраняет свою актуальность. Диоксид кремния может применяться, например, в виде технологических добавок (в составе чернил, красок) или для стабилизации эмульсий [1]. Исследования химических свойств коллоидного раствора диоксида кремния показали, что вязкость суспензии Aerosil и средний размер частиц увеличивались со временем хранения. Коллоидный диоксид кремния состоит из первичных сферических частиц, которые образуют стабильные и разветвленные агломераты (скопления частиц). Стабильность агломератов возрастает с течением времени, что может быть связано с образованием водородных связей и Si–O–Si-мостов. Соответственно, будут изменяться физико-химические свойства раствора, что должно учитываться при проведении исследований. Некоторые параметры коллоидного раствора диоксида кремния существенно изменяются в зависимости от параметров диспергирования. Например, размеры и скорость

образования агломератов напрямую зависят от амплитуды колебаний зонда и продолжительности ультразвуковой (УЗ) обработки. Существенное влияние на свойства конечного продукта оказывает способ диспергирования. Диспергирование можно проводить как при помощи ультразвуковой ванны, так и при помощи УЗ-зонда (диспергатора), влияние последнего на физико-химические свойства коллоидного диоксида кремния более ощутимо [2].

Исследование электрокинетического поведения концентрированных наноразмерных гидрозолей кремнезема рассматривалось в [3]. Было выявлено влияние массовой концентрации кремнезема и ионной силы раствора на химическое поведение концентрированных гидрозолей. Данный результат обосновывался с точки зрения простых геометрических соображений и перекрывающихся двойных электрических слоев при низкой ионной силе. Экспериментальные результаты, в частности корреляция между  $\zeta$ -потенциалом и вязкостью, показывают, что теории ДЛФО (Дерягина–Ландау–Фейервея–Овербека) [4] недостаточно, чтобы предсказать химическое поведение концентрированных золей кремнезема.

Позднее было выдвинуто предположение, что ионная сила и рН также оказывают существенное влияние на химические свойства коллоидного раствора диоксида кремния [5] и [6]. Было установлено, что оба фактора (и ионная сила, и рН) влияют на  $\zeta$ -потенциал, а следовательно, влияют на химическое взаимодействие частиц в суспензии. Измерения показали, что суспензии обладают упругими свойствами при низких рН, и вязкими – при высоких рН. Также было установлено, что взаимодействие между отдельными частицами в растворе и между частицами и растворителем зависит от концентрации электролита, концентрации частиц и рН раствора в водной фазе.

Целью работы было исследование влияния параметров ультразвукового диспергирования и центрифугирования на образование агломератов и, соответственно, на устойчивость коллоидного раствора диоксида кремния.

Порошок диоксида кремния, полученный золь-гель-методом, вводился в раствор (10 мл) тетраэтоксисилана (ТЭОС) с изопропиловым спиртом в объемном соотношении 70:30 соответственно. При выборе соотношения учитывались результаты, полученные в [7]. Далее в раствор добавляли аммиак в объеме 1 мл (10 % от количества полученного раствора). Полученный гель сушили при комнатной температуре в течение 72 ч, затем проводили термообработку при 300 °С в течение 15 мин (выход на температуру осуществляли также в течение 15 мин).

Дистиллированную воду, используемую для приготовления коллоидных растворов кремнезема, получали при помощи дистиллятора ДЭ-4М (ЭМО, Россия). Диспергирование производили ультразвуковым гомогенизатором «Vibra-Cell VCX-130» («Sonics & Materials, Inc.», США) на частоте 20 кГц. Для центрифугирования коллоидных растворов использовали центрифугу «Mini-Spin» («Eppendorf AG», США).

Сделать выводы о гранулометрическом составе частиц, наличии или отсутствии агломератов можно на основании анализа образцов, полученных путем нанесения слоев коллоидных растворов на предметные стекла и последующей сушки при комнатной температуре в течение интервала времени не менее 24 ч.

Оптические микрофотографии образцов получали с помощью поляризационного микроскопа «ПОЛАМ Р-312» (ЛОМО, Россия). Атомно-силовую микроскопию выполняли в полукон-

тактном режиме на приборе «Veeco Dimension 3100» («Veeco», США).

В ходе работы была проведена серия экспериментов, параметры которых приведены в табл. 1–4. Параметры эксперимента № 1 приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ образца	Параметр диспергирования		Максимальные размеры агломератов, мкм
	Амплитуда колебаний зонда, %	Время, мин	
1–1	30	2	1
1–2	30	5	35
1–3	30	10	40
1–4	30	20	30
1–5	100	2	40
1–6	100	5	30
1–7	100	10	25
1–8	100	20	15

По полученным с помощью оптического микроскопа снимкам был определен размер частиц. Во всех образцах наблюдались агломераты различного размера и формы. Оценка размеров частиц, образующих агломераты, производилась на основании данных атомно-силовой микроскопии. Анализ изображений показал, что при амплитуде колебаний зонда 30 % и времени диспергирования 2 мин размеры агломератов не превышают 1 мкм. Полученное атомно-силовое изображение приведено на рис. 1. Увеличение времени диспергирования до 20 мин, при той же амплитуде, приводит к тому, что агломераты формируют равномерный слой. Полученное изображение приведено на рис. 2. Большой разброс размеров агломератов показывает, что параметры диспергирования оказывают существенное влияние на свойства конечного коллоидного раствора диоксида кремния, что требует дальнейших исследований.

На основании полученных в ходе эксперимента № 1 результатов было проведено исследование влияния амплитуды колебаний зонда на состояние конечного коллоидного раствора диоксида кремния (при одинаковом времени обработки). Время обработки 2 мин выбиралось исходя из того, что в эксперименте № 1 такая длительность диспергирования позволяла получать агломераты наименьших размеров. Минимальное значение амплитуды колебаний зонда (20 %) определялось исходя из технических характеристик диспергатора. Параметры эксперимента № 2 приведены в табл. 2.

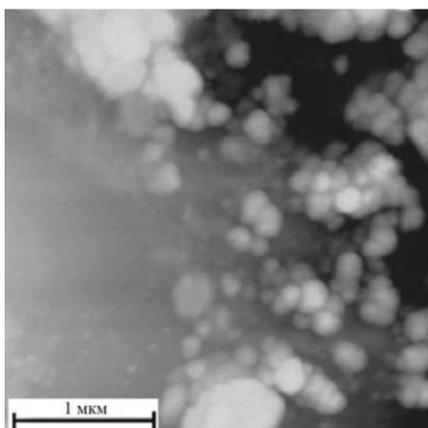


Рис. 1

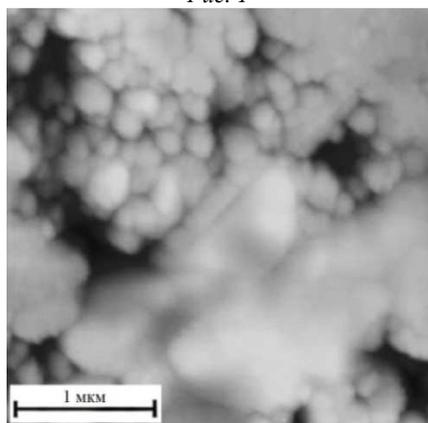


Рис. 2

Таблица 2

№ раствора	Параметр диспергирования		Максимальные размеры агрегатов, мкм
	Амплитуда колебаний зонда, %	Время, мин	
1	20	2	20
2	30		10
3	45		15
4	60		15
5	75		20
6	90		20
7	100		20

Полученные в результате эксперимента № 2 образцы также исследовались с помощью оптического микроскопа и были использованы в ходе двух следующих экспериментов. Было установлено, что время диспергирования 2 мин позволяет получать малые размеры агрегатов, однако изменение амплитуды не приводило к соответствующему изменению вида оптических микрофотографий образцов. На основании этого было сделано предположение о недостаточности продолжительности диспергирования. Поэтому в последующих экспериментах время обработки было увеличено до 5 мин, что объясняется идентичностью результатов, полученных при продолжительности обработки 5, 10 и 20 мин, в ходе эксперимента № 1.

Эксперимент № 3 был проведен на коллоидных растворах № 1, 2, 4, 6, полученных в ходе эксперимента № 2, после их выдержки в течение 48 ч. Из каждого раствора было получено по 4 образца: первый – контрольный, без дополнительной обработки; второй – с центрифугированием; третий – с дополнительным диспергированием раствора, без центрифугирования; четвертый – с последовательным проведением дополнительного диспергирования раствора и центрифугирования.

Влияние центрифугирования наиболее наглядно показывают микрофотографии, полученные при исследовании образцов из коллоидного раствора № 2. Микрофотография образца после ультразвуковой (УЗ) обработки при амплитуде колебаний зонда 30 % без центрифугирования приведена на рис. 3.

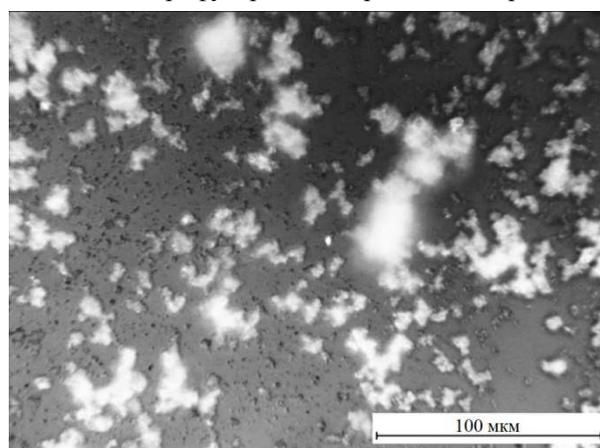


Рис. 3

Наличие как отдельных частиц, так и агрегатов говорит о том, что дополнительная УЗ-обработка не оказывает существенного влияния на размеры агрегатов в конечном коллоидном растворе.

Проведение центрифугирования на скорости  $800 \text{ мин}^{-1}$  позволяет отделить крупные агрегаты и произвести оценку размера отдельных частиц коллоидного раствора. Микрофотография полученного образца приведена на рис. 4.

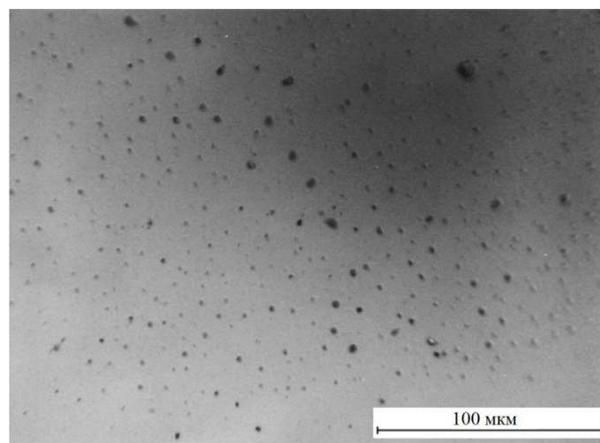


Рис. 4

Таблица 3

№ образца	Параметр диспергирования		Время выдержки, ч	Максимальные размеры агломератов, мкм
	Амплитуда колебаний зонда, %	Время, мин		
4-1	60	5	0.0	10
4-2			0.2	10
4-3			1.0	5
4-4			6.0	Отсутствуют
4-5			24.0	
4-6			96.0	
4-7			192.0	

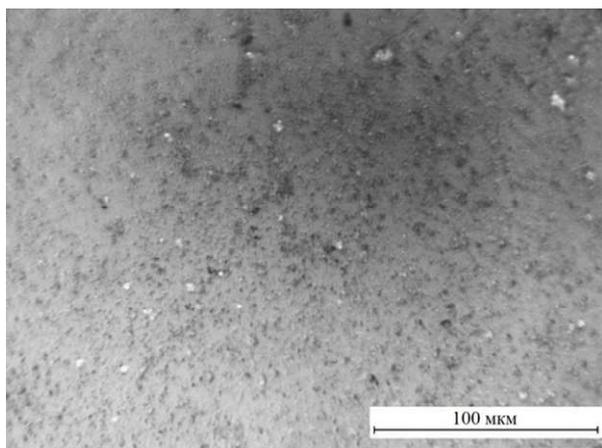


Рис. 5

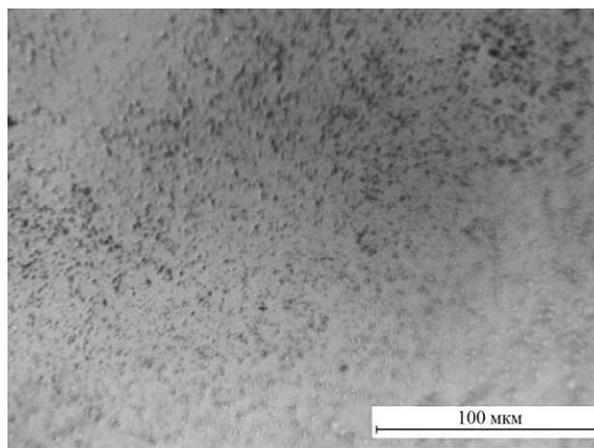


Рис. 6

Различные микрофотографии слоев, полученные в ходе экспериментов, потребовали проведения более детального исследования влияния времени выдержки и скорости центрифугирования на образование агломератов в образце. Последующие эксперименты проводились одновременно, с использованием коллоидного раствора № 4, полученного в ходе эксперимента № 2, выбор которого был обусловлен меньшими размерами агломератов по сравнению с образцами из растворов № 1–3 и идентичными по сравнению с образцами из растворов № 5–7. Параметры эксперимента № 4 приведены в табл. 3.

В ходе эксперимента № 4 был проведен анализ влияния времени выдержки коллоидного раствора диоксида кремния на образование агломератов. Результаты исследования образцов с использованием оптического микроскопа показали, что за время выдержки более 6 ч крупные агломераты оседают, а при выдержке в течение 24 ч все агломераты выпадают в осадок, и дальнейшее увеличение времени выдержки не оказывает видимого влияния на состояние коллоидного раствора. Оценить результаты можно, анализируя рис. 5 и 6, на которых изображены образцы № 4–4 и 4–5 с временем выдержки 6 и 24 ч соответственно.

Результат эксперимента № 4 показал, что время выдержки оказывает прямое влияние на

состояние коллоидного раствора, и его увеличение позволяет наблюдать отдельные частицы.

В эксперименте № 5 было изучено влияние на образцы скорости центрифугирования. Параметры эксперимента № 5 приведены в табл. 4.

Анализ полученных образцов показал, что центрифугирование оказывает влияние на наличие агломератов в образце. При этом изменение скорости центрифугирования в выбранном диапазоне частот не оказывает существенного влияния на результат. На рис. 7 представлена микрофотография образца № 5–6, осажденного из раствора при амплитуде колебаний зонда 60 % и центрифугирования со скоростью  $7000 \text{ мин}^{-1}$  в течение 15 с. На микрофотографии отчетливо видны отдельные частицы.

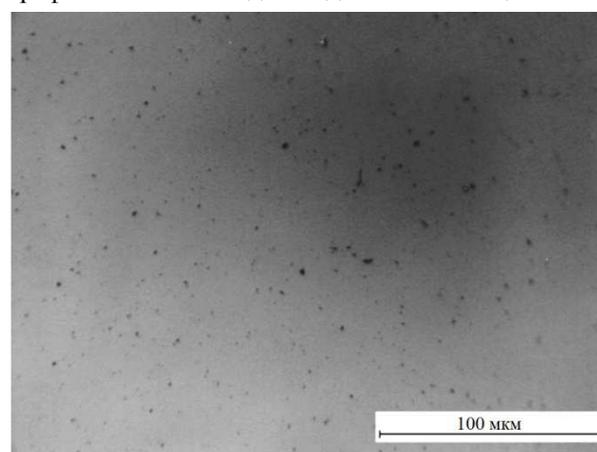


Рис. 7

Таблица 4

№ образца	Параметр диспергирования		Скорость центрифугирования, мин <sup>-1</sup>	Максимальные размеры агломератов, мкм
	Амплитуда колебаний зонда, %	Время, мин		
5-1	60	5	800	Отсутствуют
5-2			1000	
5-3			1400	
5-4			2200	
5-5			3800	
5-6			7000	
5-7			13 400	

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов было показано влияние параметров диспергирования (амплитуды колебаний зонда, времени диспергирования), времени выдержки раствора и параметров центрифугирования на свойства коллоидного раствора диоксида кремния. Полученные результаты могут быть использованы при создании коллоидных растворов, не со-

держающих крупные агломераты твердых частиц. Такие растворы перспективны для применения в различных областях науки и техники, в частности в медицине для адресной доставки лекарств, для томографии и др.

Работа поддержана РФФИ, проект № 16-32-60010.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачевский О. С., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Получение парафиновых эмульсий, стабилизированных наночастицами диоксида кремния // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 6(165). С. 118–119.
2. Chen S., Øye G., Sjöblom J. Rheological Properties of Aqueous Silica Particle Suspensions // J. of Dispersion Science and Technology. 2005. Vol. 26, № 4. P. 495–501.
3. Paika U., Kima J. Y., Hackleyb V. A. Rheological and electrokinetic behavior associated with concentrated nanosize silica hydrosols // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 91. P. 205–211.
4. Золь-гель-технология микро- и нанокомпозитов: учеб. пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Т. В. Хамова, О. А. Шилова; под ред. О. А. Шиловой. СПб.: Лань, 2013.
5. Chen S., Øye G., Sjöblom J. Effect of pH and Salt on Rheological Properties of Aerosil Suspensions // J. of Dispersion Science and Technology. 2007. Vol. 28, № 6. P. 845–853.
6. Amiri A., Øye G., Sjöblom J. Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 349. P. 43–54.
7. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота / В. И. Альмяшев, К. Г. Гареев, С. А. Ионин и др. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, №11. С. 2086–2090.

A. V. Reiniuk, E. N. Sevostianov, D. O. Testov, K. G. Gareev  
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

### RESEARCH OF INFLUENCE OF MECHANICAL PROCESSING PARAMETERS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE FUMED SILICA SOLUTION

*The effect of dispersion parameters and spin on the physicochemical properties of silica colloidal solution. It proposed an experimental approach to the study of effect of these parameters on the final colloidal solution of silica and deposited layers. Analysis and comparison of the results were performed using optical and atomic-force microscopes.*

**Silica, colloidal solution, ultrasonic dispersion, spin, agglomerates, stability**