

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №3, 2010 Химический журнал Армении

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 533.583.678.02.66.095.3

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ  
СИЛИКАГЕЛЕЙ ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИЛИКАЗОЛЕЙ  
НА ИХ ПОРИСТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**С. С. АЙРАПЕТЯН, Л. С. АЙРАПЕТЯН, Л. С. БАНЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1  
Факс: (374-10) 570663, E-mail: gold@ysu.am

Поступило 9 IX 2008

Рассмотрено влияние способов получения микросферических силикагелей на их пористые характеристики. Исследованы два варианта получения микросферических силикагелей: эмульгированием стабилизированного силиказоля в присутствии поверхностно-активного вещества, стабилизирующего обратную эмульсию – моностеарата сорбитана (Span-60) и коацервацией стабилизированного силиказоля в среде мочевины и формалина в процессе их поликонденсации и получения мочевино-формальдегидной смолы. Использованы силиказоли с размерами коллоидных частиц 8, 13 и 15 нм.

Рис. 3, библи. ссылок 13.

В качестве упаковочного материала в хроматографии, особенно в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), применяют, в основном, микросферические кремнеземные сорбенты и носители. Существуют различные способы получения микросферических частиц как кремнеземных, так и других оксидных соединений: 1) получение микросферических частиц эмульгированием в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в органической среде с получением обратной эмульсии (вода/масло) с последующим гелеобразованием полученной системы [1-4]; 2) получение микросферических силикагелей (МС) образованием коацерватов кремнеземсодержащего материала в среде мочевины и формалина с последующей обра-

боткой [5-10]. Последний является одним из наиболее удобных и простых способов получения МС. Микросферические частицы образуются в присутствии мочевины и формальдегида, причем органические олигомеры формируют водородносвязанный коацерват, содержащий кремнезем и/или другие гидрофильные коллоидные частицы.

После выжигания органической составляющей такие материалы применяют в качестве упаковочных материалов для ВЭЖХ [11]. Этот способ получения микросфер системы мочевино-формальдегидная смола-силикагель (МФС-СГ) обладает следующими важными преимуществами. Во-первых, могут быть получены однородные по размерам микросферы, что решает проблемы дальнейшего фракционирования. Во-вторых, можно регулировать размеры микросфер в ходе реакции поликонденсации путем варьирования содержания коллоидного кремнезема в системе. Этим способом фирма Agilent Technologies получает МС марки Zorbax [11], которые отличаются исключительной однородностью, что обеспечивает высокую эффективность хроматографических колонок на основе данного носителя.

### Экспериментальная часть

**Получение МС путем коацервации силиказолой в среде МФС.** К 30.0 мл разбавленного водного раствора HCl (рН 1.5-2.0) при интенсивном перемешивании добавляли 6.0 г мочевины, 3.0-20.0 мл стабилизированного силиказоля со средним диаметром частиц 10.0 нм и содержанием SiO<sub>2</sub> 30.0 масс. %, полученного по описанной в [11] методике. Доводили объем раствора дистиллированной водой до 70.0 мл, после чего добавляли 10.0 мл формалина (25.0%). Общий объем раствора во всех опытах составлял 80.0 мл. Проводили также контрольный эксперимент без добавления силиказоля. Перемешивание реакционной смеси после добавления всех компонентов продолжали 20-30 с. В результате получали микросферы размерами 1.0-15 мкм в зависимости от количества добавленного силиказоля. После выдержки полученных микрочастиц в маточном растворе в течение примерно 1 ч отделяли их от раствора декантированием, промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили на фильтре, а затем в сушильном шкафу при 120°C (2 ч). Образцы МС получали путем отжига соответствующих МФС-СГ при 800°C в течение 4 ч.

**Получение МС из эмульгированного силиказоля.** МС получали эмульгированием силиказоля в толуоле в присутствии ПАВ Span-60 с последующим гелированием эмульгированного силиказоля. После старения гидрогеля в течение 16 ч при комнатной температуре промывали его смесью ацетон-вода и ацетоном, сушили на фильтре при комнатной температуре, а потом при 150°C в сушильном шкафу, наконец прокаливали при 600-700°C в течение 4 ч.

**Основные способы получения силиказоля.** Рост коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  заключается в добавлении свежеприготовленной поликремневой кислоты (ПКК) к водно-щелочному раствору при постоянном перемешивании при температуре кипения. ПКК получали согласно методике, описанной в [12]. Суть методики состоит в ионообменной конверсии 3-4% раствора натриевого жидкого стекла с помощью сульфокатионита КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -форме.

**Получение силиказоля (способ 1)** сводится к добавлению ПКК к исходному водно-щелочному раствору. Критерием роста является конечное значение pH, которое не должно быть ниже 6.5, т. к. существует опасность гелирования системы. При этом не проводится pH-контроль процессов роста коллоидных частиц, т. е. после добавления определённого количества ПКК и установления pH в интервале 7.0-7.5 прекращают процессы наращивания. Получаются силиказоли, концентрация которых не превышает 7.5 масс. % по  $\text{SiO}_2$ .

**Получение силиказоля (способ 2)** проводится аналогично первому способу, однако при этом процессы проводятся при строго определённых значениях pH (8.5-10).

**Получение силиказоля методом Бечтольда-Снайдера (способ 3)** проводится аналогично первому, однако вместо водно-щелочной основы используется разбавленный раствор жидкого стекла.

Удельную поверхность определяли методом БЭТ, распределение пор по размерам (РПР) рассчитывали исходя из кривых десорбции на изотермах сорбции-десорбции (ИА) азота; объем пор рассчитывали по сорбции паров бензола согласно методике, описанной в [13].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены ИА азота на образцах МС, полученных на основе силиказолей, приготовленных согласно вышеприведенным способам. Цифры на кривых соответствуют: 1 – МС, полученный методом эмульгирования; 2 – МС, полученный путем коацервации силиказоля в среде мочевины и формалина в ходе поликонденсации.

Из рис.1 следует, что такой способ получения стабилизированного силиказоля позволяет получать МС с довольно узким РПР. Необходимо отметить, что по второму способу получают МС с худшими пористыми характеристиками. Во-первых, уменьшаются значения объема пор всех образцов МС, и, следовательно, на фоне постоянства удельной поверхности происходит также уменьшение среднего диаметра пор. Во-вторых, как правило, наблюдается уширение РПР, причём в большей степени у тех образцов, которые были получены на основе силиказолей с более широким распределением частиц по размерам.

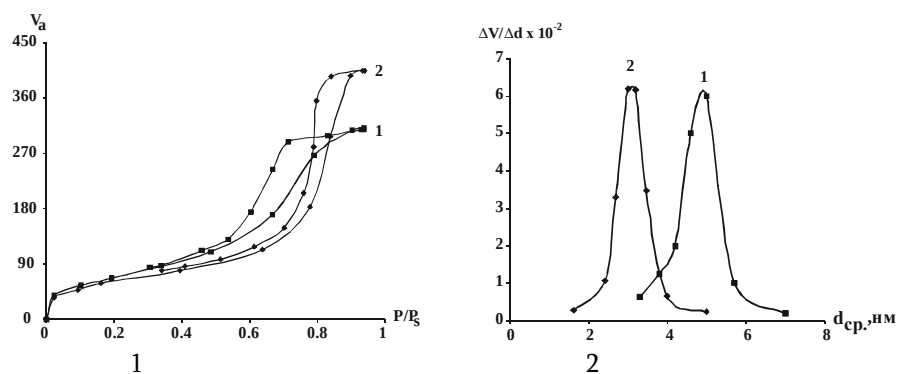


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота на поверхности МС, полученных: 1 – эмульгированием; 2 – коацервацией силиказоля, синтезированного по способу 1, и РПП МС, полученных на их основе.

Из рис. 1 видно, что несмотря на то, что РПП у этого образца смещено в сторону меньших значений среднего диаметра пор, оно при этом шире, чем у образца МС, полученного на основе эмульгированного силиказоля. Эта тенденция становится более отчётливой при переходе к силиказолям, у которых РПП более широкое (рис. 2 и 3). И в этих случаях также наблюдается некоторое ухудшение пористых характеристик у образцов, полученных по методу коацервации. И вновь у образцов МС, полученных на основе силиказолей с более широким РПП, наблюдается большее уширение РПП.

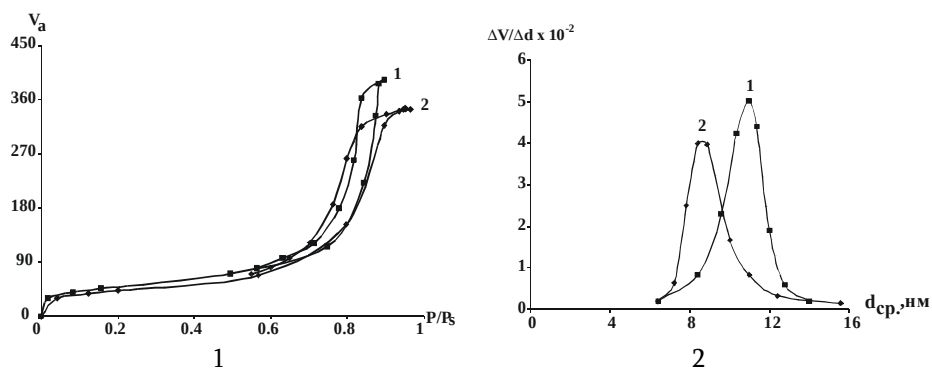


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота на поверхности МС, полученных: 1 – эмульгированием; 2 – коацервацией силиказоля, синтезированного по способу 2, и РПП МС, полученных на их основе.

Формирование пористых характеристик в обоих случаях происходит по-разному. В одном случае при формировании пористости усадка каркаса происходит в результате удаления интермицеллярной воды в процессе сушки при 100-150°C, а в другом случае – в результате удаления интермицеллярной полимерной составляю-

щей (МФС) в ходе отжига при довольно высоких температурах (700-800°C). Естественно, эти факторы имеют существенную роль при формировании пористости МС.

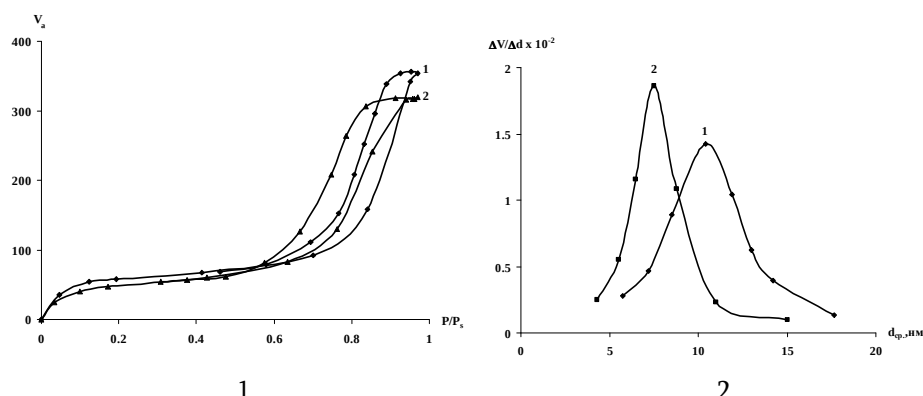


Рис. 3. Изотерма адсорбции азота на поверхности МС, полученных: 1 – эмульгированием; 2 – коацервацией силиказоля, синтезированного по способу 3, и РПР МС, полученных на их основе.

При сопоставлении ИА азота на МС и РПР МС, полученных на основе одного и того же силиказоля, можно сделать предположение о формировании пористости в обоих случаях. Очевидно, что тип силиказоля имеет определённое влияние на формирование пористости, однако этот фактор может быть исключен для одного и того же силиказоля. Констатируем только факт постоянства удельной поверхности полученных образцов МС. Это вполне естественно, поскольку поверхность формируется из поверхности структурообразующих коллоидных частиц силиказоля, а они в обоих случаях одинаковы.

Выше было отмечено, что у МС, полученных по второму варианту, значения объема пор уменьшаются. По-видимому, на это изменение существенно влияет температурный режим выжигания полимерной составляющей. В этом случае при низких температурах термообработки (до 300°C) формирование структуры МС не имеет места, поскольку при такой температуре полимер не может быть удален. При получении силикагелей обычным способом основные пористые характеристики при таких температурах уже полностью сформированы. То есть сформирована пористая структура, основанная на определенном числе контактов между структурообразующими коллоидными частицами. Во-втором случае контакт таких частиц начинается только при температурах выше 400-500°C, когда начинается выгорание и обугливание полимера, т. е. процессы усадки каркаса происходят в более жестких условиях, чем в первом случае. Здесь важно то, что удаление интермицеллярного полимера происходит более интенсивно, чем в первом случае. Если при обычном варианте удаление интермицеллярной воды происходит в ходе старения гидрогеля (происходит синерезис – частичное удаление воды из интермицеллярного прост-

ранства) и сушки (удаляются не только свободные, но также физически адсорбированные молекулы воды), то во втором случае интермицеллярное составляющее удаляется в процессе обжига за несколько часов. То есть быстрое удаление интермицеллярного компонента может привести к некоторому хаотичному перераспределению структурообразующих коллоидных частиц. Это может стать причиной уширения РПР, что и наблюдается на самом деле. Другим фактором, вызывающим уширение РПР, может быть градиент скорости удаления полимера, обусловленный тем, что удаление полимера с поверхности микрочастиц будет более интенсивным, чем из их внутреннего объема.

Из рис. 1 следует, что силикагели, полученные на основе силиказолей, синтезированных согласно вышеуказанной схеме, не обеспечивают воспроизводимости пористых характеристик. В одном случае получаются очень узкопористые силикагели (кр. 1), в другом – образцы силикагеля характеризуются довольно широким РПР. Такая ситуация закономерна, поскольку основная стадия роста коллоидных частиц происходит вне метастабильной области растворимости системы  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Из рис. 2 и 3 следует, что когда наращивание коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  заканчивается при сравнительно высоких значениях pH (8.0), полученный на основе такого силиказоля силикагель обладает более узким РПР (кр. в). При более низких значениях pH (7.0-7.5) преимущественно происходит вторичное зародышеобразование. В результате чего наблюдается уширение кривой РПР силикагелей, полученных на основе таких силиказолей (кр. а, б). Одним из определяющих факторов при росте коллоидных частиц кремнезема является количество щелочи в исходном водно-щелочном растворе (исходное значение pH).

Таким образом, показано, что при получении МС на основе стабилизированных силиказолей, фактором, определяющим формирование пористых характеристик, является тип силиказоля (РПР и конечный размер частиц). На процессы формирования пористой структуры в ходе «золь-гель» перехода влияют также способы удаления интермицеллярной составляющей.

**ԿԱՅՈՒՆԱՅՎԱԾ ՄԻԼԻԿԱԶՈՒԵՐԻՑ ՄԻԿՐՈԳՆՆԱՑԻՆ ՄԻԼԻԿԱԺԵԼԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ  
ԵՂԱՆԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,  
Լ. Ս. ԲԱՆՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է միկրոգնդային սիլիկաժելային համակարգերի ստացումը օրգանական միջավայրում սորբիտան մոնոստեարատ (Span-60) մակերևութային ակտիվ նյութի առկայությամբ սիլիկահող պարունակող լուծույթի էմուլսացմամբ, ինչպես նաև միզանյութ-ֆորմալդեհիդ համակարգում սիլիկազոլի կոացերվատի գոյացման միջոցով:

Քննարկվել է կայունացված սիլիկազոլերից միկրոգնդային սիլիկահողային սորբենտների ստացման եղանակների ազդեցությունը ստացվող սիլիկաժելերի ծակոտկեն բնութագրերի վրա:

Որպես սիլիկահող պարունակող համակարգեր օգտագործվել են կայունացված սիլիկազոլեր (8, 13 և 15 նմ չափի կոլոիդային մասնիկներով): Ցույց է տրվել, որ ստացվող սիլիկաժելերի ծակոտկեն բնութագրերի ձևավորման գործում որոշիչ դեր են խաղում կիրառվող սիլիկազոլի բնույթը և զոլ-ժել անցման ժամանակ միջմիջեղային հեղուկի հեռացման եղանակները:

**THE INFLUENCE OF THE WAY OF OBTAINING MICRO-SPHERICAL  
SILICA GELS FROM THE STABILIZED SILICA SOLS  
ON THEIR POROUS CHARACTERISTICS**

**S. S. HAYRAPETYAN, L. S. HAYRAPETYAN,  
L. S. BANYAN and H. G. KHACHATRYAN**

Yerevan State University  
1 Alek Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia  
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The obtaining of micro-spherical silica gel systems by means of the emulsifying of the silica-containing solutions in the presence of the sorbitan monostearate (Span-60) surface-active substance as well as by means of formation of the silica sol coacervates in the urea-formaldehyde system has been studied.

The influence of the ways of obtaining micro-spherical silica sorbents from the stabilized silica sols on the porous characteristics of the obtaining silica gels has been discussed.

Stabilized silica sols (with colloidal particles 8, 13 and 15 nm in size) have been applied as silica containing systems. It has been shown that the nature of the applied silica sols and the way of withdrawing the intermicellar liquid play the determining role during the organization of the porous characteristics of the obtaining silica gels.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Пат. США 4.554.511. МКИ СО1В 33/16 (1986).
- [2] Пат. Великобритании 212 7002. МКИ СО 1В 33/16 (1987).
- [3] Пат. США 4.090.887. МКИ СО1В 33/12, СО 9С 1/30 (1978).
- [4] Авт. свид. СССР 1.443.248. МКИ СО1В 33/18 (1988).
- [5] Айлер Р.К. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч.1, 426 с., ч.2, 1147 с.

- [6] Пат. США 4.010.242. СО1В 33/12, СО 1В 21/04 (1977).
- [7] Пат. США 6.103.209. МКИ СО 1В 033/12 (2000).
- [8] Пат. США 4.010.247. МКИ СО 1В 33/12, СО 1В 21/04 (1977).
- [9] *Айрапетян С.С., Хачатрян А.Г.* // Коллоидный журнал, 2004, т.66, №1, с.120.
- [10] *Айрапетян С.С., Хачатрян А.Г.* // Коллоидный журнал, 2004, т. 66, №4. с.451.
- [11] Каталог фирмы Agilent Technologies, 2000.
- [12] Патент США 2.244.325. МКИ (1941).
- [13] *Галимов Ж.Б., Дубинина Г.Г., Масагулов Р.Н.* Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М., Химия, 1973, 191 с.