ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **64, №1, 2011** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64 : 542.952

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МОНОЛИТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНОЗОЛЕЙ

С. Г. ГРИГОРЯН, С. С. АВТАНДИЛЯН, Р. С. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАЛАЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтический химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступило 19 VII 2010

Исследован синтез ксерогелей диоксида кремния золь-гель методом на основе золей, содержащих в качестве прекурсора тетраэтоксисилан (ТЭОС). Исследовано влияние различных неорганических (соляная, азотная) и органических (уксусная, лимонная) кислот и различных добавок полимеров (ПЭГ), ПАВ (додецилбензол сульфоната натрия, диэтаноламид лауриновой кислоты), амидов и аминоспиртов (ди- и триэтаноламины) на процесс гомогенизации золя и скорость гелеобразования. Показано, что наибольшей механической прочностью обладают ксерогели на основе золя, содержащего ТЭОС, ПЭГ 8000, уксусную кислоту и воду. Удельный сорбционный объем пор синтезированных ксерогелей по бензолу 0.55-0.85 *см³/г*. Проведена модификация керамических алюмосиликатных монолитов гелями на основе исследованных золей. Показано, что указанная модификация повышает удельный сорбционный объем пор до 0.50 *см³/г*, что выше, чем в случае модификации керамики неорганическими кремнезолями.

Табл. 1, библ. ссылок 10.

Ряд оксидов металлов и неметаллов в виде монолитов и покрытий, полученных золь-гель методом, используется в качестве сорбентов в хроматографии, носителей катализаторов, оптических фильтров, пористых мембран, биосенсоров, а также во многих других областях, таких, как лазерная техника и оптоэлектроника и др. Танака разработал

монолитные колонки для ВЖХ на основе силикагеля золь-гель технологией [1].

Преимущества золь-гель технологии заключаются в относительно невысоких температурах проведения процесса, высокой гомогенности реакционной смеси, высокой чистоте полученных материалов, что позволяет получать гибридные и легированные материалы, а также модифицировать поверхность этих материалов полимерами, лекарственными средствами и даже биологическими клетками. Золь-гель технология заключается в приготовлении неорганической матрицы через образование коллоидной суспензии (золя) и превращение его в сырой гель, содержащий растворитель, в частности воду. Золь после сушки образует сушеный гель или ксерогель. В большинстве золь-гель процессов получения ксерогеля двуокиси кремния в качестве прекурсоров используются низкомолекулярные алкоксисиланы, такие, как тетраметоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС). Гидролиз алкоксисиланов в водной среде в присутствии кислот или оснований в качестве катализаторов приводит к силанолам. Реакции алкоксисиланов включают три стадии: гидролиз алкоксисиланов, силанол-силанольная и силанол-алкоксисилановая конденсации. Последующие реакции конденсации приводят к образованию силоксановых связей. Процесс полимеризации включает стадии: а) полимеризация мономеров в полимеры, б) кондесанция полимеров в первичные кристаллы, в) рост или агломерация первичных кристаллов в частицы и г) соединение частиц в цепочки и далее в трехмерные сетчатые структуры. Сетчатая структура распространяется на всю жидкость, приводящую к образованию геля. На последней стадии вода и спирт удаляются из геля, что приводит к усадке геля и даже растрескиванию монолитного геля.

Пористая и аморфная структура силикагелевого ксерогеля, полученного золь-гель методом, является наиболее характерной чертой ксерогеля. Микроструктура ксерогеля может быть изменена при изменении молярного соотношения вода/алкоксид, природы и концентрации катализатора, условий сушки и отжига ксерогеля SiO_2 путем термической обработки или введением различных добавок. Молярное соотношение вода/алкоксисилан (r) оказывает существенное влияние на микроструктуру ксерогеля. При низких отношениях вода/алкоксисилан ($r < 4$) спиртовая конденсация доминирует над силанол-силанольной, и время гелеобразования удлиняется, что приводит к более микропористой структуре. Микроструктура ксерогелей становится более крупнопористой при более высоких содержаниях воды в системе ($r > 4$). Однако при отношениях $r>10$ микроструктура мало зависит от содержания воды. Гели, полученные при низких содержаниях воды в исходном золе, содержат больше непрореагировавших алкоксигрупп, чем те гели, которые были получены при больших содержаниях воды в золе, и по этой

причине они образуют в большей степени линейную, цепочечного типа структуру. При высоких содержаниях воды образуется более разветвленная структура полимера [2].

Исследовано влияние pH на пористую структуру и морфологию ксерогеля. При кислых pH рост частиц приостанавливается, как только размер частиц достигает от 2 до 4 *нм*. Выше pH 7 рост частиц, главным образом, зависит от температуры, причем образуются частицы размером более 100 *нм* в диаметре. Выше pH 7 частицы заряжены отрицательно, они отталкиваются друг от друга, и агрегация частиц не имеет места. При низких значениях pH, вблизи изоэлектрической точки, силы отталкивания между частицами слабые, и частицы, сталкиваясь, образуют непрерывную пространственную сетку, которая и приводит к образованию геля. Скорости гидролиза и конденсации в значительной степени определяют морфологию конечного ксерогеля. Как правило, частицы SiO_2 заряжены положительно при низких значениях pH и отрицательно при высоких pH. Вблизи изоэлектрической точки (между pH 1 и pH 3), где электрофоретическая подвижность частиц равна 0 или вблизи точки нулевого заряда, где поверхностный заряд равен 0, скорость конденсации наименьшая [3]. Начиная от слабощелочных до умеренно кислотных значений pH золи содержат значительное количество депротонированных силанольных групп (SiO^-), способствующих реакции конденсации, приводя к образованию высокоразветвленного типа SiO_2. Гелеобразование этих типов разветвленных структур приводит к образованию мезопористых областей с размерами пор от 2 до 50 *нм*. При снижении pH до изоэлектрической точки (между 1 и 3) время гелеобразования увеличивается, что приводит к линейному гелю или гелю с произвольной разветвленной структурой с сильной микропористой структурой и с диаметром пор <2 *нм*. При очень высоких концентрациях кислоты, ниже изоэлектрической точки (ниже 1), сушеные ксерогели становятся более мезопористыми [4] благодаря протонированию силанольных групп ($SiOH^{2+}$), что приводит к увеличению скорости реакции конденсации.

Органические соединения могут играть роль матриц и добавляются к золям для контроля размера пор. Органические вещества типа поверхностно-активных веществ, белков, полимеров используются в качестве добавок к золям и благодаря ван-дер-ваальсовскому взаимодействию связываются с пространственной решеткой ксерогеля. Присутствие этих добавок контролирует как размер пор, так и удельную поверхность силикагеля.

В литературе, в особенности патентной, приведено достаточно много примеров получения пористых кремнеземных монолитов золь-гель методом на основе органозолей, включающих в качестве прекурсора тетраалкоксисиланы. Во многих примерах в качестве прекурсора ис

пользуется тетраметоксисилан (ТМОС), основным недостатком которого является образование при гидролизе токсичного метанола, в том числе и в виде паров.

В патенте [5] гидролиз ТМОС проводят в слабокислой среде в присутствии небольших количеств уксусной кислоты и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве порообразователя. Гидролиз и поликонденсация приводит к образованию ксерогелей, которые далее оставляют на многочасовое созревание в аммиачной воде и далее проводят сушку и отжиг при постепенном повышении температуры до 600°С во избежание растрескивания монолита. В других патентах гидролиз проводят в присутствии азотной кислоты [6], причем в ряде случаев в качестве добавок используют полиакриловую кислоту или поли(стиролсульфонат натрия) [7]. Дальнейшее созревание геля также проводят в аммиачной среде, а сушку и отжиг–при постепенном повышении температуры до 600-800°С. В работе [8] изучено влияние кислотности среды и добавок различных амидов на процесс образования ксерогеля ТМОС в системе ТМОС–амид–этанол–вода–HCl. Показано, что полученные монолиты не растрескиваются при использовании в качестве добавок диэтилформамида и диметилацетамида и при изменении pH системы от 0.7-0.9 до 1.8-2.5.

Нами изучались условия получения монолитных силикагелей из органозолей и модификация готовых проницаемых алюмосиликатных керамических монолитов органозолями с целью получения пористых сорбентов с нанесенными кремнеземными слоями.

Экспериментальная часть

Тетраэтоксисилан с $T_{кип}$=168°С, плотностью 0.934 *г/см³* и n_D^{20} 1.382, а также ПЭГ с мол. массой 8000 были закуплены из Aldrich. Были использованы коммерческие образцы (Cognis, Германия) поверхностно-активных веществ: диэтаноламид лауриновой кислоты и алкилбензолсульфонат натрия с содержанием 78 и 55% ПАВ, соответственно. ДМФ, триэтаноламин, диэтаноламин реактивной чистоты, а также лимонную и ледяную уксусную кислоты использовали без предварительной очистки.

В работе использована монолитная подложка, представляющая собой армированную неорганическими волокнами высокопористую алюмосиликатную керамику с общей пористостью не менее 85%, полученную известными методами керамической технологии [9]. Ее пористая структура представлена сообщающимися макропорами микронных размеров при почти нулевом значении удельного объема сорбционных пор (V_s < 0,1 *см³/г*).

Условия получения ксерогелей диоксида кремния и модификации монолитных керамических подложек органозолями приведены в таблице.

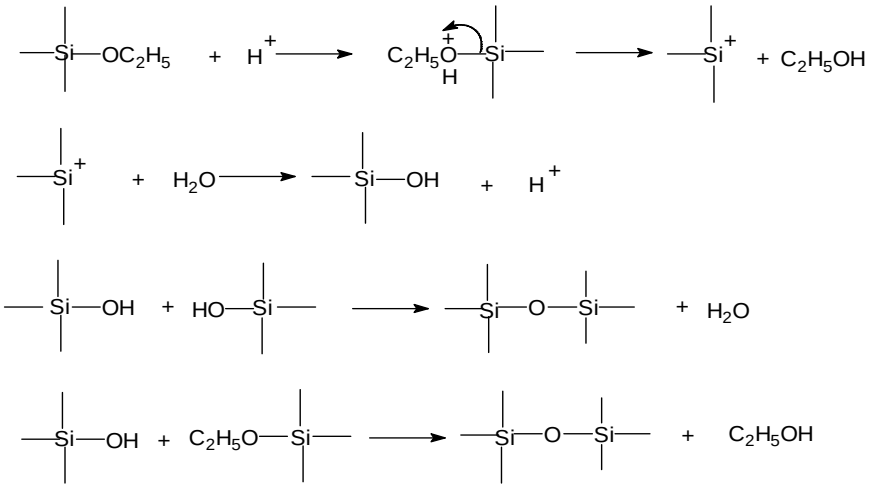
Пористые характеристики ксерогелей и модифицированных монолитов

№	Условия модификации	Водопоглощение, %	Открытая пористость, $П_а$%	Удельный объем пор по бензолу, V_s, *см³/г*	Кажущаяся плотность, ρ *г/см³*
1	Монолитный ксерогель на основе золя, содержащего 10 *мл* воды, 0.35 *г* ПЭГ, 0.2 *мл* уксусной кислоты и 5*мл* (0.0224*моля*) ТЭОС. Гелеобразование при 60°С. Сушка ксерогеля при 100°С в течение 10 *ч*			0.55	
2	Монолитный ксерогель по п.1 Сушка ксерогеля при 400°С в течение 4 *ч*	389.80	88.59	0.85	0.227
3	Раскрошенный ксерогель на основе золя, содержащего 2 *мл* этанола, 10*мл* воды, 0.7*г* ПЭГ, 0.2 *мл* уксусной кислоты и 5 *мл* (0.0224*моля*) ТЭОС. Гелеобразование при 60°С. Сушка ксерогеля при 100°С в течение 10 *ч*			1.38	
4	Раскрошенный ксерогель по п. 3. Сушка ксерогеля при 400°С в течение 4 *ч*			1.22	
5	Раскрошенный ксерогель на основе золя, содержащего 10*мл* воды, 0.7*г* ПЭГ, 0.2 *мл* уксусной кислоты и 5 *мл* (0.0224 *моля*) ТЭОС. Гелеобразование при 60°С. Сушка ксерогеля при 100°С в течение 10 *ч*			0.27	
6	Раскрошенный ксерогель по п.5. Сушка ксерогеля при 400°С в течение 4 *ч*			0.75	

8	Повторная модификация монолита по п.7 гелем на основе золя, содержащего 5*мл* воды, 0.7 *г* ПЭГ, 0.2 *мл* уксусной кислоты и 5 *мл* (0.0224 *моля*) ТЭОС. Сушка при 200°С 10 *ч* до постоянного веса. Привес 44.8%	144.5	74.15	0.37	0.51
9	Модифицированная керамика по п.8, термообработанная при 400°С в течение 4 *ч*. Привес 40.4%	156.1	76.63	0.21	0.49
10	Алюмосиликатная керамика, модифицированная гелем на основе золя, содержащего 1.3 *мл* этанола, 3.2 *мл* воды, 1.7 *г* диэтаноламида лауриновой кислоты, 0.3 *мл* соляной кислоты, 5 *мл* ТЭОС. Привес 100%	261.30	82.73	0.47	0.32
11	Раскрошенный ксерогель на основе золя, содержащего 1.3 *мл* этанола, 3.2 *мл* воды, 1.7 *г* диэтаноламида лауриновой кислоты, 0.3 *мл* соляной кислоты, 5 *мл* ТЭОС.			0.65	
12	Алюмосиликатная керамика, модифицированная гелем на основе золя, содержащего 1.3 *мл* этанола, 3.2 *мл* воды, 0.3 *мл* ДМФ, 0.3 *мл* соляной кислоты, 5 *мл* ТЭОС. Сушка геля при 200 и 600°С. Привес ~58%.	247.70	74.75	0.07	0.41
13	Алюмосиликатная керамика, модифицированная гелем на основе золя, содержащего 5 *мл* (1 *моль/л*) азотной кислоты, 1 *г* алкилбензолсульфоната натрия, 0.2 *мл* ДМФ и 7 *мл* (0.0314*моля*) ТЭОС. Сушка при 200°С 10 *ч* до постоянного веса. Привес 57%	363.7	94.25	0.54	0.28
14	Модифицированный монолит по п. 13, термообработанный при 600°С 2.5 *ч*. Привес 27%	344.2	89.96	0.40	0.261

Результаты и их обсуждение

В качестве прекурсора для получения органозолей использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), гидоролиз которого приводит к побочному продукту–этанолу, в отличие от образования токсичного метанола в случае ТМОС. Гидролиз ТЭОС, сопровождающийся реакцией поликонденсации, проводили в кислых средах, и в качестве кислоты использовали соляную, азотную, уксусную или лимонную кислоту. Механизм реакций гидролиза и дальнейшей поликонденсации можно представить следующим образом. Обе реакции катализируются протоном, присутствующим в водно-органической среде.



Реакция поликонденсации приводит к образованию пространственной неорганической полимерной сетки и затвердеванию реакционной смеси. Образующуюся ксерогель оставляли на созревание при 60°C от 5 до 48 *ч* в зависимости от исходного состава органозоля. Если в случае ТМОС гомогенизацию органозоля и дальнейшее гелеобразование проводят при 40°C, то в случае ТЭОС оптимальной температурой гомогенизации и гелеобразования является 60°C. Снижение температуры гелеобразования в последнем случае от 60 до 40°C приводит к уменьшению скорости гелеобразования. Исследования показали, что если гомогенизация и гидролиз ТМОС происходят уже в 0.001 М растворе уксусной кислоты в течение 10 *мин*, то в случае ТЭОС гомогенизация в таком растворе не имеет места, даже при концентрации уксусной кислоты 0.18 *моль/л*, и точка гелеобразования регистрируется раньше, чем наступает полная гомогенизация золя. Найдено, что оптимальной является концентрация уксусной кислоты, равная 0.35 *моль/л* (0.2*мл* ледяной уксусной кислоты на 10 *мл* воды и 5 *мл* (4.67 *г*, 0.0224 *моля*) ТЭОС). В случае азотной кислоты оптимальной концентрацией является 10 *мл*

1 М раствора кислоты на 5*мл* (0.0224 *моля*) ТЭОС, а в случае соляной кислоты оптимальной является концентрация, соответствующая мольному соотношению компонентов: HCl – 0.1 *моля*: ТЭОС – 1 *моль*: вода – 8 *молей*.

Важное значение имеют специальные добавки к системе, играющие роль как порообразователей, так и веществ, контролирующих процесс гелеобразования и сушки. В качестве добавки к системе, содержащей уксусную кислоту, использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ 8000). Полиэтиленгликоль влияет на формирование частиц SiO_2 на коллоидном уровне в процессе поликонденсации, способствуя образованию водородных связей между силанольными группами в пространственной сетке кремнезема, влияя на процесс порообразования и размер пор при дальнейшем отжиге ксерогеля. Эта добавка влияет только на размер микропор, причем средний размер пор отожженного ксерогеля SiO_2 при этом увеличивается. Исследованы процесс гелеобразования и прочность образующегося ксерогеля от количества ПЭГ. Последний вводили в количестве 0.7 *г*, 0.35 *г* или 0.1 *г* на 10 *мл* воды и 5 *мл* (0.0224 *моля*) ТЭОС. Найдено, что количество ПЭГ почти не влияет на скорость и точку гелеобразования. Точку гелеобразования (*ч*) определяли как время, в течение которого золь терял подвижность, и она была равна 1 *ч* 45 *мин*. Найдено, что при введении 0.7 *г* ПЭГ образуется прозрачный ксерогель, при уменьшении количества ПЭГ образуются непрозрачные ксерогели белого цвета. Прочность ксерогеля максимальна при введении 0.35 *г* ПЭГ в золь, содержащий 5 *мл* (0.0224*моля*) ТЭОС, 0.2*мл* уксусной кислоты и 10*мл* воды. Уменьшение количества воды от 10 до 5*мл* в системе, содержащей в качестве кислотной компоненты уксусную кислоту, приводит к растрескиванию ксерогеля уже в процессе гелеобразования. Найдено, что замена уксусной кислоты на лимонную приводит к уменьшению скорости гелеобразования и сильному растрескиванию ксерогеля в процессе гелеобразования.

В качестве добавок к системе, содержащей соляную кислоту, брали амиды: ДМФ, диэтаноламид лауриновой кислоты – $C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OH)_2$ (неионогенный ПАВ), а также ди- и триэтаноламины. Мольное соотношение компонентов золя : ТЭОС: вода : этанол : амид(этаноламин): HCl, 1:8:2:0.15:0.1. Найдено, что в присутствии диэтаноламина происходит разрушение геля с образованием осадка SiO_2. В случае амидов и триэтаноламина образуются прозрачные ксерогели.

В качестве добавки к системе, содержащей азотную кислоту (1 *моль/л*), исследовали анионный ПАВ – алкилбензолсульфонат натрия (алкил=додецил), который добавляли в количестве 1 *г* на 5 *мл* водного раствора азотной кислоты. В случае применения в качестве добавок диэтаноламида лауриновой кислоты и алкилбензолсульфоната натрия в присутствии сильных кислот (соляной или азотной) (pH 1- 1.5)

происходит очень быстрая гомогенизация, которая сопровождается значительным тепловым эффектом. Гомогенизации способствуют также добавки спирта к системе, содержащей ПЭГ и уксусную кислоту. В отсутствие спирта гомогенизация в этой системе наступает в течение 30 *мин* при перемешивании на магнитной мешалке. Применение алкилбензолсульфоната натрия и азотной кислоты, даже в отсутствие спирта, приводит к моментальной гомогенизации золя и быстрому образованию ксерогеля в течение 45 *мин* при 60°С, в то время как в случае применения уксусной кислоты точка гелеобразования наступает через 1 *ч* 45 *мин* (pH золя 3-4).

После образования ксерогеля его дальнейшее старение проводилось в растворе 0.1 *моль/л* раствора аммиака (pH раствора 10) в течение 16 *ч* при 60°С, меняя раствор аммиака после каждых 2 *ч* нагревания и 48 *ч* выдержки при комнатной температуре. Затем проводили постепенную и продолжительную сушку ксерогелей при 60, 80, 100, 150 и 200°С.

Еще одна задача состояла в создании пористых сорбентов с нанесенными кремнеземными слоями модификацией органозолями готовых проницаемых алюмосиликатных керамических монолитов с общей пористостью не менее 85%, пористая структура которых состоит из сообщающихся макропор микронных размеров при почти нулевом значении удельного объема сорбционных пор (V_s < 0,1 *см³/г*). Ранее такая задача решалась нанесением кремнеземных слоев на монолит с использованием коллоидного кремнезема с диаметром частиц 22 *нм*. В результате получена бипористая структура, представленная мезопорами нанесенного кремнеземного слоя и сообщающимися макропорами керамического каркаса. При этом удельный объем пор составляет 0.375 *см³/г*, а удельная поверхность – около 100 *м²/г* [10]. Представлялось интересным сравнение пористых и сорбционных характеристик монолитов, модифицированных неорганическим кремнезолем и органозолем.

Четыре прекурсорные системы были выбраны для модификации керамической подложки. Первая система включала 5 *мл* (0.0224*моля*) ТЭОС, 0.7 *г* ПЭГ 8000, 0.2 *мл* (0.35 *моль/л*) ледяной уксусной кислоты и 5 *мл* (0.28 *моля*) воды, вторая – 5 *мл* (0.0224 *моля*) ТЭОС, 1 *г* алкилбензолсульфоната натрия, 5 *мл* 1 *моль/л* раствора азотной кислоты; третья состояла из ТЭОС:воды:этанола:ДМФ:HCl с мольным соотношением компонентов 1 : 8 : 2 : 0.15 : 0.1; четвертая – ТЭОС : вода : этанол : диэтаноламид лауриновой кислоты: HCl с мольным соотношением компонентов 1 : 8 : 2 : 0.15 : 0.1. Керамические монолиты погружались в предварительно гомогенизированные прекурсорные растворы (золи) и нагревались до образования неподвижного геля при 60°С, затем монолиты извлекались, и поверхность механически очищалась от прилипших частиц ксерогеля. В случае первых двух прекурсорных систем модифицированные моно-литы помещались в 0.1 М раствор аммиака и вы-

держивались при 60°С в течение 10-14 *ч*, затем отмывались дистиллированной водой и сушились последовательно при 60, 80, 110, 150, 200°С по 3 *ч*. В третьем и четвертом случаях модифицированные монолиты тщательно отмывались дистиллированной водой и сушились последовательно при 60, 80, 110, 150, 200°С по 3 *ч*.

Пористые характеристики сушеных ксерогелей и модифицированных органозолями монолитов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, модификация керамических алюмосиликатных монолитов гелями на основе органозолей повышает удельный сорбционный объем пор по бензолу до 0.5 *см³/г* (таблица, образцы 10 и 13) при нанесении SiO_2 в количестве от 50-100% от исходного веса монолита, в то время как при обработке керамических монолитов неорганическими кремнезолями при более чем 100% привесе монолита и трехслойном нанесении кремнеземных слоев удельный объем пор по бензолу повышается до 0.375 *см³/г* [10]. Последнее говорит о том, что пористость керамических монолитов, модифицированных органозолями, выше, чем в случае модификации керамики неорганическими кремнезолями.

Исследование влияния добавок амидов на пористые характеристики модифицированных монолитов показало (таблица, образцы 10 и 12), что при переходе от ДМФ к диэтаноламиду лауриновой кислоты удельный сорбционный объем пор по бензолу повышается от 0.07 до 0.47 *см³/г*, что, вероятно, связано с тем, что диэтаноламид лауриновой кислоты является поверхностно-активным веществом, обладает пенообразующими и эмульгирующими свойствами, влияющими на свойства системы еще на стадии образования коллоидной суспензии и вследствие этого изменяющей пористые характеристики нанесенных кремнеземных слоев. В случае же добавок ДМФ (образец 12) пористая структура нанесенного слоя SiO_2, вероятно, представлена, главным образом, в виде несорбционных макропор.

Таким образом, исследованы условия получения высокопористых ксерогелей диоксида кремния золь-гель методом, а также бипористых керамических монолитов, модифицированных органозолями.

ՇԱԿՈՏԿԵՆ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴ ՔՍԵՐՈԺԵԼԻ ԵՎ ՕՐԳԱՆՈԶՈԼԵՐՈՎ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԶՈԼ-ԺԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՎԹԱՆԴԻԼՅԱՆ, Ռ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ

Ստացված են սիլիցիումի դիօքսիդի քսերոժելը և օրգանոզոլերով մոդիֆիկացված կերամիկական մոնոլիտներ զոլ-ժել եղանակով, օգտագործելով տետրաէթօքսիսիլանը՝ որպես պրեկուրսոր: Ուսումնասիրված են ստացված նյութերի ծակոտկենային և սորբցիոն հատկությունները:

SOL-GEL METHOD FOR PREPARING POROUS SILICA XEROGELS AND MODIFIED CERAMIC MONOLITHS BY USE OF ORGANOSOLS

S. G. GRIGORYAN, S. S. AVTANDILYAN, R. S. GRIGORYAN and H. G. BALAYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan Str.,Yerevan, 0014, Armenia
Fax: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Synthesis of silica xerogels by sol-gel method on the basis of tetraethoxysilane (TEOS) as precursor has been carried out. Effect of various inorganic (hydrochloric, nitric) and organic (acetic, citric) acids as well as different additives such as polymers (PEG), surfactants (sodium dodecylbenzene sulfonate, lauric acid diethanolamide), amides, aminoalcohols (diethanolamine, triethanolamine) on sol homogenization process as well as on gel formation speed has been studied. It has been found out that the xerogel on the basis of the sol, consisting of TEOS, PEG 8000, acetic acid and water showed the highest mechanical strength. Specific pore volume in respect to benzene vapors is 0.55-0.85 cm^3/g. Modification of ceramic aluminum silicate monoliths by the synthesized sols has been performed. It has been shown that such modification can increase pore volume up to 0.50 cm^3/g, which is significantly higher than in case of ceramic monoliths modified by inorganic silica sols.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Hosoya K., Ikegami T.* // J. Chromatogr., 2002, v. *A* 965, p. 35.
[2] *Ro J.C. and Chung I.J.* // J. Non-Cryst. Solids, 1991, v. 130, p. 8.
[3] *Iler R.K.* The chemistry of silica, New York, John Wiley & Sons, 1979.
[4] *Curran, M.D., Stiegman A.E.* // J. Non-Cryst. Solids, 1999, v. 249, p. 62.
[5] EP1297332.
[6] US Pat. 5076980.
[7] US Pat. 5624875.
[8] *Химич Н.Н., Столяр С.В.* // ЖПХ, 1998, т.71, №10, с.1590.
[9] *Lukin E.S.* // Glass and Ceramics (in Russian), 2003, □3, p. 17.
[10] *Balayan H., Balekaev A., Avtandilyan S., Grigoryan S.* // 30-th Symposium of Chromatographic Methods of Investigation of Organic Compounds, 12-14 June 2006, Katovice, Poland, Book of Abstracts, p.66.