

УДК 541.183

М.В. Ніколенко, А.Д. Грабчук, В.Г. Верещак

Вплив поверхнево-активних речовин на дисперсність гідроксиду цирконію

Український державний хіміко-технологічний університет
49008, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8,
E-mail: nick@academy.dp.ua

Вивчено можливість одержання монодисперсних порошоків $Zr(OH)_4$ золь-гельним методом синтезу. Запропоновано розрізняти первинну (внутрішньочасткову) і вторинну (міжчасткову) полімеризацію гідроксиду. Показано, що адсорбція поверхнево-активних речовин сповільнює процеси полімеризації і збільшує ступінь монодисперсності гідроксиду.

Ключові слова: гідроксид цирконію, золь-гель метод, адсорбція ПАР

Стаття постуила до редакції 17.06.2002; прийнята до друку 23.08.2002.

I. Вступ

Одним із факторів, що визначають фізичні властивості кераміки, є ступінь полідисперсності вихідних порошкових матеріалів. Використання монодисперсних порошоків дозволяє досягти максимально щільного "упакування" і збільшити кількість контактів між частками при їхньому спіканні. У даній роботі ми розглядаємо можливість одержання монодисперсного гідроксиду цирконію при осадженні його з водних розчинів золь-гель методом.

Як відомо, найбільший ступінь монодисперсності речовини досягається на колоїдному рівні його існування. Утворення колоїдних часток $Zr(OH)_4$ прийнято розглядати як сукупність ряду стадій: гідроліз іонів $Zr(IV)$, полімеризація (оляція й оксоляція) їх гідроксокомплексів і ріст поліядерних комплексів до розмірів колоїдних часток. Процес оляції гідроксокомплексів є, по суті, аналогом реакції поліконденсації: утворення моноядерних часток супроводжується "відщипленням" ліганду. З цієї позиції ліганди комплексу $Zr(IV)$ логічно розглядати як функціональні групи полімеризуючої частки. На нашу думку, при утворенні колоїдної частки з розгалужених тривимірних поліядерних гідроксокомплексів $Zr(IV)$ не всі функціональні групи беруть участь у процесах оляції [1]. У зв'язку з цим, у частці золя завжди є деяка кількість "реакційних центрів", здатних вступити у взаємодію. Можна думати, що доти, поки каркас колоїдної частки не придбав достатньої твердості, у ній протікають процеси оляції, що сприяють зшиванню ланцюжків у більш міцний агломерат. Після

досягнення рівноважного стану на поверхні колоїдної частки залишаються ОН-групи, не здатні в силу стеричних утруднень вступити у взаємодію і стати мостиковими ол- і оксогрупами. Тому при коагуляції гідрозоля $Zr(OH)_4$ між його частками можливі додаткові процеси оляції й оксоляції, що, в остаточному підсумку, приведе до нерівномірної агрегації гідроксиду.

З викладеної точки зору, ступінь агрегації часток повинна визначатися співвідношенням швидкостей внутрішньочасткової і міжчасткової полімеризації.

Кінетика оляції й оксоляції гідроксиду цирконію докладно досліджена нами в [1]. Установлено, що ці процеси підкоряються кінетичним рівнянням другого й першого порядків із константами швидкості: $k_{ол} = (6,4 \pm 4,2) \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ і $k_{окс} = (5,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Згідно цих даних, процеси оляції протікають досить швидко і, при цьому, період їхнього напівперетворення різко зменшується з ростом вихідних концентрацій реагуючих гідроксокомплексів цирконію. У зв'язку з цим практично досить важко розділити в часі процеси осадження гідрозоля і міжчасткової полімеризації і, отже, одержати стійкий монодисперсний осад гідроксиду.

Одним із способів усунення явища вторинної полімеризації колоїдних часток, на нашу думку, може бути введення в систему поверхнево-активних речовин (ПАР). Можна припустити, що адсорбовані на поверхні часток гідроксиду молекули ПАР зменшать імовірність контакту їхніх гідроксильних груп. Унаслідок цього повинна зменшитися ступінь міжчасткової полімеризації, і осад гідроксиду зможе, очевидно, тривалий час знаходитися в

монодисперсному стані. Для перевірки цієї гіпотези ми одержали осад гідроксиду цирконію в присутності ряду ПАВ і проаналізували ступінь їхньої дисперсності.

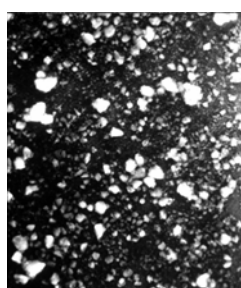
II. Методика експериментів

Золь гідроксиду цирконію одержували методом "гомогенного" осадження. Для цього 200 мл 0,83 М розчину сечовини доводили до кипіння і додавали 20 мл 2,27 М розчину нітрату цирконію з вихідним значенням рН 0,75. При нагріванні внаслідок гідролізу сечовини кислотність розчину зменшувалася, в результаті утворювався золь $Zr(OH)_4$. Суміш кип'ятили кілька хвилин, додавали

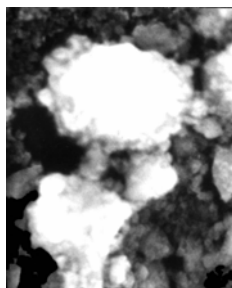
100 мл дистильованої води й охолоджували. Отриманий золь із рН=2,5 залишали на добу для його старіння. Утворений при цьому осад гелю відокремлювали, а колоїдний розчин використовували в подальших експериментах.

Гідроксид цирконію одержували додаванням до золь при кімнатній температурі 10%-ного водного розчину аміаку до слабого запаху з наступним вакуумним фільтруванням осаду й промиванням невеликою кількістю води. З метою видалення води з пір осад обробляли послідовно пентанолом і деканом при ультразвуковому перемішуванні. Отримані осад гідроксиду цирконію висушували при температурі не більш 80° і піддавали 2-х хвилинному розмолу в агатовій ступці.

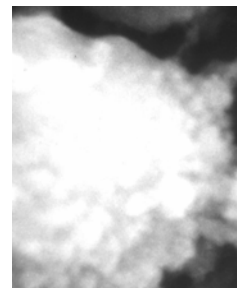
Електронно-мікроскопічні дослідження



1a

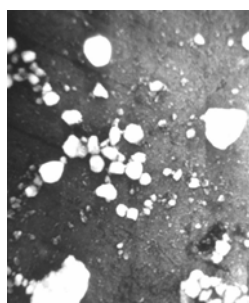


1b

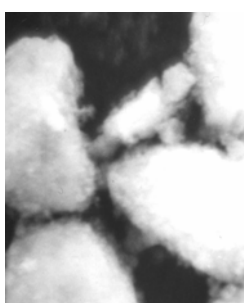


1c

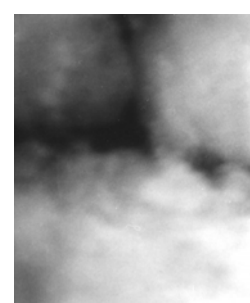
Рис.1. Електронні мікрофотографії порошку гідроксиду цирконію, отриманого методом "ізоляції колоїдної частки". До постарілого золью додавали ПАВ. Через 30 хвилин адсорбції осаджували золь надлишком аміаку й осад швидко відокремлювали від розчину. а – х 1000; б – х 10000; с – х 30000.



2a

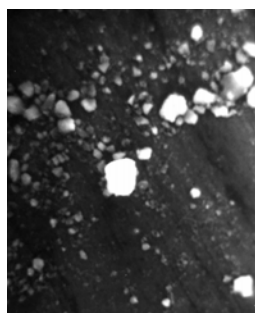


2b

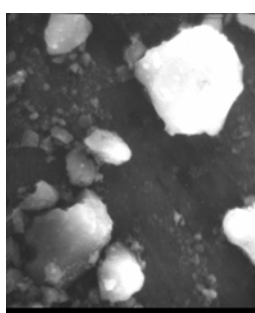


2c

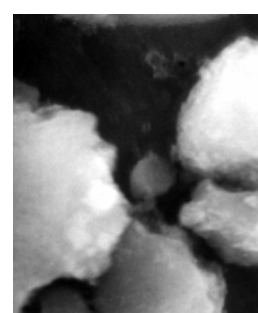
Рис.2. Електронні мікрофотографії порошку гідроксиду цирконію, отриманого методом "ізоляції флокули". Постарілий золь осаджували аміаком. Через 1 годину старіння флокул додавали ПАВ і через 30 хвилин осад фільтрували. а – х 1000; б – х 10000; с – х 30000.



3a



3b



3c

Рис.3. Електронні мікрофотографії контрольного порошку гідроксиду цирконію, отриманого у відсутності ізоляції колоїдної частки й флокули. Постарілий золь осаджували аміаком і через годину фільтрували й висушували за методикою, викладеної в експериментальній частині. а – х 1000; б – х 3000; с – х 10000.

проводили по стандартних методиках на растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У.

III. Результати і їх обговорення

З метою вибору високомолекулярних сполук, здатних взаємодіяти з гідроксидом цирконію і впливати на процеси його полімеризації, ми вивчили адсорбцію дев'яти поверхнево-активних речовин. Знайдено, що на $Zr(OH)_4$ адсорбуються: поліетіленгліколь (ПЕГ-115), натрієва сіль ацетиламіннокислоти ААК ($R-C(O)NH(CH_2)_5COONa$, де $R=C_{17}÷C_{19}$), диспергатор НФ, сульфатол НП-3. Не адсорбуються: катапін, синтаноли АЛМ-10 і ДС-10, оксетілїровані алкілфеноли ОП-10 і АФ 9-12. Перша група ПАР була використана при синтезі монодисперсних порошків гідроксиду цирконію.

Умови експериментів обрані нами з обліком того, що золь-гель синтез гідроксиду цирконію розглядався у виді процесу послідовного перетворення речовини: золь > флокули > гель коагульованого типу > гель конденсаційно-кристалізаційного типу. Флокуляція, що, на думку авторів [2], є основним чинником визначення розміру часток гідроксиду, розглядається нами як проміжний стан речовини між золям і гелем. При коагуляції золя спочатку швидко утворюються агломерати колоїдних часток, які досить тривалий проміжок часу залишаються кінетично стійкими утвореннями. В умовах наших експериментів вони мали майже кулясту форму, і їхній розмір залежав від швидкості перемішування одержуваних суспензій.

З погляду процесів полімеризації гідроксокомплексів флокули є результат міжчасткової оляції й оксоляції, що виникають при контактній часток золю, що коагулює. Очевидно, ступінь флокуляції колоїдних часток визначається співвідношенням хімічних сил зчеплення колоїдних часток і механічних сил їхньої деструкції, що мають місце при перемішуванні розчинів.

Можна сказати, що дисперсність осаду гідроксиду повинна у вирішальній ступені залежати від часу введення в систему ПАР, "гальмуючого" процесу полімеризації гідроксиду. Для перевірки даної гіпотези ми провели дві серії дослідів. В одних

дослідах ПАР додавали до золю до його коагуляції (метод "ізоляції колоїдної частки"), а в іншій - після його коагуляції (метод "ізоляції флокули"). Крім того, був проведений контрольний дослід по одержанню гідроксиду цирконію без додавання ПАР.

На рис.1-3 приведені мікрофотографії осадів гідроксиду $Zr(IV)$, отримані зазначеними вище способами в присутності ААК. Аналогічні результати отримані і для інших досліджених ПАВ. На мікрофотографіях рис.1 можна бачити, що частки гідроксиду цирконію, отриманого методом "ізоляції колоїдних часток", є агломерати дуже дрібних частинок. У той же час частки, отримані по методу "ізоляції флокул" (рис.2), значною мірою монолітні: усі колоїдні частки внаслідок міжчасткової полімеризації "зросли", утворивши нову макрочастку (флокулу) гідроксиду. Ще в більшому ступені відбулося "зрощення" часток золя в гідроксиді, отриманому в контрольному досліді. На знімку цього гідроксиду (рис.3) практично не видні які-небудь включення більш дрібних часток золя.

Представляє інтерес порівняння форми часток гідроксиду на рис.2 і 3. Якщо частки осаду, отриманого методом "ізоляції флокул", більш округла і поверхня їх досить пухка, то частки осаду з контрольного досліді виглядають компактніше і мають чіткі щільні грані. На нашу думку, це зв'язано з тим, що при помолі висушених осадів гідроксидів руйнування в першому випадку відбувалося переважно по місцях контактів флокул один з одним. У контрольному ж досліді, коли вся маса гідроксиду являє собою єдине ціле полімерне утворення, дисперсність порошку визначається тільки умовами помолу, а не властивостями осаду гідроксиду.

Таким чином, отримані результати добре підтверджують викладені вище уявлення про два типи полімеризації гідроксиду цирконію: міжчасткової і внутрішньочасткової. Зменшення ступеня агрегації часток золя й геля можливо внаслідок вибіркової адсорбції високомолекулярних органічних сполук.

[1] Н.В.Николенко, В.Г.Верещак, А.Д.Грабчук, О.С.Островская. Кинетика оляции и оксоляции гидроксида циркония (IV) // *Журн. физ. химии*, **69** (5), сс.822-826 (1995).

[2] Х.Т.Рейнтен. Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония. //В кн. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов* / Под ред. Б.Г.Линсена. М.: Мир, сс. 225-297 (1973).

N.V. Nikolenko, A.D. Grabchuk, V.G. Vereschak

Influence of surfactants on zirconium hydroxide dispersity

*The Ukrainian State Chemical Technology University
49008, Dnipropetrovsk, Gagarin av.,8*

The opportunity of reception of monodispersible $Zr(OH)_4$ powders by zol-gel method of synthesis was investigated. It is offered to distinguish primary and secondary polymerisation of hydroxide. It is shown, that the adsorption of surfactants retards processes of polymerisation and increases a degree of monodispersity of hydroxide.