

during the deposition. Problems of Atomic Science and Technology, №4 (98), 174-177. **8.** Andreev, A. A., Sablev, L. P., Grigoriev, S. N. (2010). Vacuum-arc coating. Kharkov: KIPT, 317. **9.** Palatnik, L. S., Fuchs, M. J., Kosevich, V. M. (1972) The mechanism of formation and substructure condensed films, 320. **10.** Firstov, S. A., Gorban', V. F., Krapivka, N. A., Pechkovsky, E. P. (2011). Hardening and mechanical properties of high entropy cast alloys. Composites and Nanostructures, № 2, 5 – 20.

*Надійшла (received) 13.12.2014*

**УДК 666.762**

**О. Б. СКОРОДУМОВА**, д-р техн. наук, проф., Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков;

**А. Ю. ЛОЗОВСКОЙ**, ассистент, УИПА, Харьков;

**Е. В. ТАРАХНО**, канд. хим. наук, зав. каф., Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков;

**Т. Б. ГОНТАР**, ст. преп., УИПА, Харьков

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ ГЕЛЯХ КРЕМНЕЗЕМА С ПОНИЖЕННОЙ СКЛОННОСТЬЮ К АГРЕГИРОВАНИЮ**

1. Исследовано влияние основных технологических параметров получения на гидрофобизацию поверхности частиц гибридных гелей  $\text{SiO}_2$  и склонность их к агрегированию. Изучено влияние технологических особенностей проведения золь-гель перехода на механизм гелеобразования в гибридных гелях системы метилтриэтоксисилан – тетраэтоксисилан, в условиях переменного pH. Установлено, что для получения тонких порошков в высокой текучестию и низкой склонностью к агрегированию необходимо проводить коагуляцию готового гидролизата МТЭОС/ТЭОС= 2/1 при pH 9 через 0,5ч. после приготовления.

**Ключевые слова:** метилтриэтоксисилан, тетраэтоксисилан, гидролиз, поликонденсация, механизм гелеобразования, склонность к агрегированию

**Введение.** Кремнеземистые порошки нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Особенно актуально использование высокодисперсных порошков  $\text{SiO}_2$ . Такие порошки с успехом используются в фармацевтической промышленности в качестве наполнителей для таблетированных лекарственных форм и саше (различные аэросилы), сорбентов (гели поликремниевой кислоты и порошковые ксерогели  $\text{SiO}_2$ ), а также наполнителей стоматологических композиционных материалов (аморфный  $\text{SiO}_2$ , кварцевые, кристобалитовые порошки, аэросилы различных марок) [1-3].

Основными показателями качества этих порошков являются: чистота, высокие дисперсность и текучесть, пониженная электризуемость. Первое, самое важное качество – чистота – диктует выбор золь-гель технологии, позволяющей не загрязнять исходные чистые компоненты в процессе их переработки.

На сегодняшний день экономически обоснована необходимость разработки технологии кремнеземистых порошков с заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами полифункционального назначения.

Заданный фазовый состав и высокую дисперсность наиболее легко получать из кислых гелей этилсиликата [4]. Форма частиц порошка программируется

© О. Б. СКОРОДУМОВА, А. Ю. ЛОЗОВСКОЙ, Е. В. ТАРАХНО, Т. Б. ГОНТАР, 2014

видом, количеством и концентрацией комбинированного кислотного-основного катализатора гидролиза этилсиликата или тетраэтоксисилана [5]. Высокая текучесть порошка достигается путем модифицирования поверхности частиц гидрофобным кремнийорганическим соединением, однако при этом возрастает и электризуемость порошка [6].

Принимая во внимание первые результаты, полученные при исследовании гибридных гелей системы тетраэтоксисилан – метилтриэтоксисилан [7-10], представляется целесообразным изучить влияние технологических параметров перехода «золь-гель» на склонность к агрегированию кремнеземистого порошка.

**Цель работы.** Целью работы являлось исследование влияния основных технологических параметров получения на гидрофобизацию поверхности частиц гибридных гелей SiO<sub>2</sub> и склонность их к агрегированию.

**Методика экспериментов.** Для исследований использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) и метилтриэтоксисилан (МТЭОС) марки о.с.ч. В качестве катализатора гидролиза кремнийорганических соединений использовали концентрированную соляную кислоту. Переход в щелочную область гидролиза и коагуляцию осуществляли с помощью раствора NaOH. Гидролиз ТЭОС протекает в течение 30-35 мин. Наличие в структуре МТЭОС метильной группы значительно ускоряет гидролиз этоксильных групп: начало реакции, сопровождаемое резким увеличением температуры, фиксируется уже через 10-15 сек после начала перемешивания исходных компонентов, а общее время гидролиза составляет 10 мин. Составы и свойства экспериментальных гелей приведены в табл.1.

Степень однородности гибридного геля, а также степень гидрофобности поверхности кремнеземистого наполнителя оценивали косвенно, измеряя величину адсорбционной активности поверхности частиц кремнеземистого порошка с помощью спектрофотометра Spereord 200 PC. Текучесть порошков оценивали по времени истечения навески порошка через градуированную воронку.

Таблица 1 – Составы и свойства экспериментальных гелей и порошков из них

| № п/п          | Состав, масс. % |       |       |       |      |            |               | Время коагуляции, ч | Адсорбц. активность, мкмоль/г |
|----------------|-----------------|-------|-------|-------|------|------------|---------------|---------------------|-------------------------------|
|                | МТЭОС           | ТЭОС  | спирт | вода  | HCl  | МТЭОС/ТЭОС | pH коагуляции |                     |                               |
| 1 <sub>2</sub> | 21,81           | 21,81 | 42,95 | 12,86 | 0,45 | 1/1        | 9             | 0,5                 | 5,4                           |
| 1 <sub>1</sub> |                 |       |       |       |      |            | 11            |                     | 9,9                           |
| 2 <sub>1</sub> | 29,25           | 14,62 | 43,31 | 12,37 | 0,45 | 2/1        | 9             | 12                  | Порошок гидрофобен            |
| 2 <sub>2</sub> |                 |       |       |       |      |            | 11            |                     |                               |
| 3 <sub>1</sub> | 29,25           | 14,62 | 43,31 | 12,37 | 0,45 | 2/1        | 9             | 0,5                 | 19,5                          |
| 3 <sub>2</sub> |                 |       |       |       |      |            | 11            |                     | 18,2                          |
| 4 <sub>1</sub> | 32,62           | 11,25 | 43,31 | 12,37 | 0,45 | 3/1        | 9             | 0,5                 | 9,4*                          |
| 4 <sub>2</sub> |                 |       |       |       |      |            | 11            |                     | 9,6*                          |
| 5 <sub>1</sub> | 34,87           | 9,0   | 43,31 | 12,37 | 0,45 | 4/1        | 9             | 0,5                 | 1,1*                          |
| 5 <sub>2</sub> |                 |       |       |       |      |            | 11            |                     | Порошок гидрофобен            |

\* Порошок плохо смачивается водой

Увеличение соотношения МТЭОС/ТЭОС в исходном гидролизате приводило к улучшению сорбционных характеристик кремнеземистых гелевых порошков, повышению их текучести, увеличению дисперсности и снижению объемного веса.

Учитывая, что реакция гидролиза кремнийорганических соединений протекает параллельно и последовательно процессу поликонденсации продуктов гидролиза, представляется целесообразным изучить механизм превращений в экспериментальных золях, приводящих к гелеобразованию, при переходе рН из кислой области значений в щелочную, с помощью инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27).

**Обсуждение результатов исследований.** Скорость гидролиза чистого ТЭОС значительно ниже скорости процесса поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза. Известно, что наиболее эффективным катализатором гидролиза ТЭОС являются сильные кислоты. Однако в присутствии кислотного катализатора также значительно активизируется процесс поликонденсации, поэтому частично гидролизованные молекулы ТЭОС образуют полиэтоксисилоксаны.

Следует также принимать во внимание параллельно протекающие процессы поликонденсации полностью гидролизованных (благодаря влиянию  $\text{CH}_3$ -групп) молекул МТЭОС, которые конденсируются с образованием полиметилкремниевой кислоты.

Таким образом, совместный гидролиз смеси МТЭОС и ТЭОС приводит к образованию гибридного, крайне неоднородного по объему, геля.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности характеристических полос поглощения поликремниевых кислот от соотношения МТЭОС/ТЭОС в исходном гидролизате. С увеличением содержания МТЭОС в исследуемых гелях, полученных при рН коагуляции 9, наблюдается резкое снижение интенсивности полосы при  $1050\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям связи Si-O. На ИК-спектрах эта полоса становится более широкой, что свидетельствует об образовании не только сетчатых полисилоксанов, но и линейных.

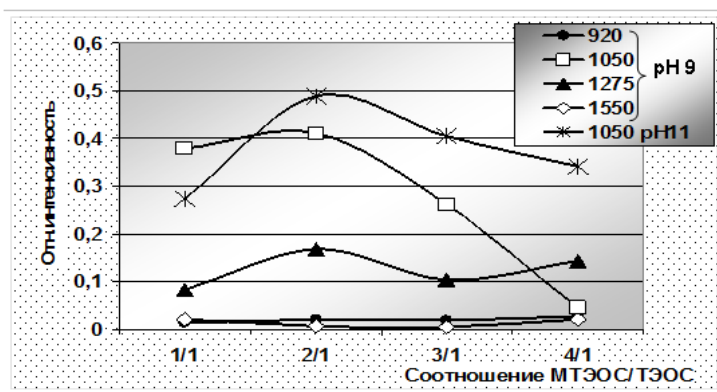


Рис. 1 – Изменение интенсивности характеристических полос поглощения в зависимости от соотношения МТЭОС/ТЭОС

Интенсивность полосы при  $1050\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах гелей, полученных коагуляцией при рН 11, несколько выше, чем у гелей, полученных при рН9, что свидетельствует о более высокой степени поликонденсации. Обе кривые имеют максимум при соотношении МТЭОС/ТЭОС=2/1. Интенсивность характеристических полос поглощения колебания связей SiOH ( $920\text{ см}^{-1}$ ), C-H в группе  $\text{CH}_3$  ( $1273\text{ см}^{-1}$ ), Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $1550\text{ см}^{-1}$ ) изменяется незначительно. На каждой кривой также присутствует слабо выраженный максимум в области МТЭОС/ТЭОС=2/1. При этом соотношении исходных компонентов на

интенсивность характеристических полос поглощения оказывает влияние не только pH, но и время коагуляции. Как видно из рисунка, наивысшая степень поликонденсации (т. е. количество образующихся связей Si-O) наблюдается при pH коагуляции 11, проведенной через 0,5ч. после завершения стадии гидролиза. Однако полученные порошки геля были абсолютно гидрофобны, содержали большое количество агрегатов, а преобладающий размер частиц порошка был вдвое выше, чем в порошках, полученных при pH9.

В связи с этим для получения более подробной информации о процессах, протекающих при золь-гель переходе в исследуемых золях рассчитывали отношение интенсивностей характеристических полос поглощения колебания связей Si-O, Si-OH, C-H (CH<sub>3</sub>), Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> как косвенные характеристики (рис. 2):

а) степени завершенности гидролиза ( $I_{SiOH}/I_{Si-OC_2H_5}$ );

б) содержания полиэтоксисилоксанов в сетчатой структуре геля ( $I_{Si-OC_2H_5}/I_{Si-O}$ );

в) распределения гидрофобизирующих групп на поверхности глобул геля, покрытых силанольными группами ( $I_{CH_3}/I_{Si-OH}$ );

г) распределения гидрофобизирующих групп в структуре кремнекислородного каркаса геля ( $I_{CH_3}/I_{SiO}$ ).

Кривая изменения отношения интенсивностей полос  $I_{SiOH}/I_{Si-OC_2H_5}$  имеет перегиб в области МТЭОС/ТЭОС = 2/1 – 3/1 (pH9), что согласуется с минимумом в этой области на кривой  $I_{Si-OC_2H_5}/I_{Si-O}$  (рис. 2, а). По-видимому, при повышении содержания МТЭОС в исходной смеси реакция поликонденсации полностью гидролизованного МТЭОС опережает реакцию гидролиза ТЭОС и инициирует совместную поликонденсацию полупродуктов гидролиза ТЭОС и олигомеров

низкой молекулярной массы, полученных из МТЭОС. В результате такого процесса часть этоксильных групп встраивается в силоксановый каркас, что на ИК-спектрах сопровождается повышением интенсивности полосы, соответствующей колебаниям связи Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в полиэтоксисилоксанах (рис. 2, б).

Группы CH<sub>3</sub> достаточно равномерно

распределены на поверхности глобул геля, поэтому кривая  $I_{CH_3}/I_{SiO}$  в интервале МТЭОС/ТЭОС = 2/1 – 4/1, изменяется незначительно (рис.2,б). Однако соотношение групп CH<sub>3</sub> и Si-OH заметно изменяется при увеличении соотношения МТЭОС/ТЭОС до 3/1 – 4/1 (рис. 2, а), что, по-видимому, связано с

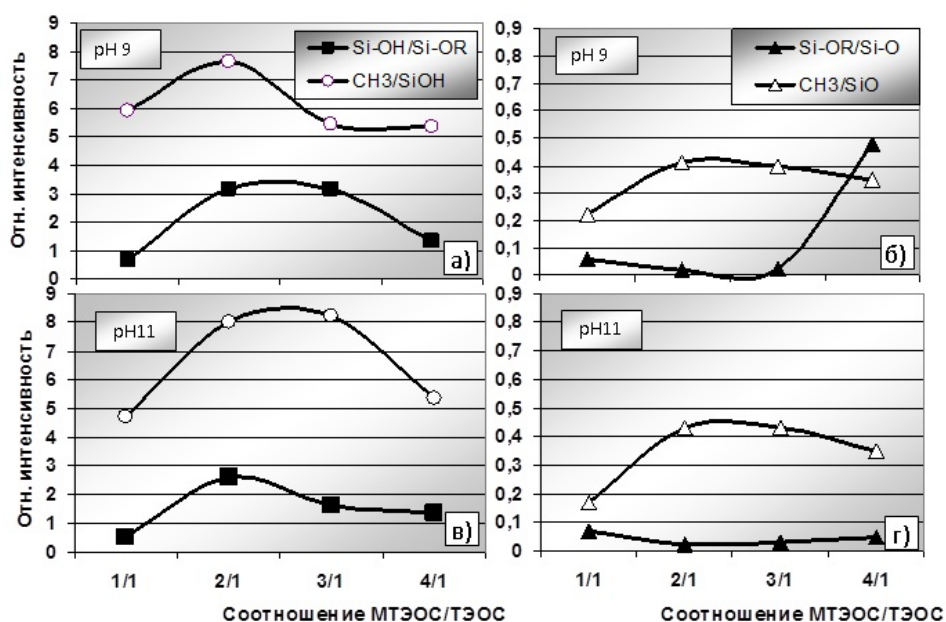


Рис. 2 – Изменение соотношения функциональных групп в гибридных гелях в зависимости от содержания МТЭОС

активной конденсацией поверхностных силанольных групп, приводящей к образованию агрегатов.

При более жестких условиях коагуляции (рН 11) описанные процессы идут значительно быстрее, что приводит к получению крайне неоднородного порошка гибридного геля.

**Выводы.** Характер кривых, наличие максимума в области МТЭОС/ТЭОС = 2/1 – 3/1 позволяет сделать следующие обобщающие выводы:

2. Присутствие МТЭОС в исходной смеси не ускоряет гидролиз ТЭОС.

3. Для получения гибридного геля оптимальным является соотношение МТЭОС/ТЭОС = 2/1, так как при этом значении в геле находится минимальное количество не прореагировавших этоксильных групп тетраэтоксисилана.

4. Увеличение содержания МТЭОС в смеси приводит к активизации совместной поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза МТЭОС и ТЭОС и, как следствие, образованию клатратов в структуре геля и объединению глобул геля в крупные агрегаты.

5. Для получения тонких порошков в высокой текучестию и низкой склонностью к агрегированию необходимо проводить коагуляцию готового гидролизата МТЭОС/ТЭОС= 2/1 при рН 9 через 0,5ч. после приготовления.

**Список литературы:** 1. *Корубо, Т.* Керамические биоматериалы [Текст] / *Т. Корубо* // Химия.- 1988.- 43.-№1.- с.66-67. 2. *Dickerson, W. G.* The fiber-reinforced in lay-supported indirect composite bridge [Text] / *W. G. Dickerson, P. Rmaldi* // Pract.Periodont. Aestet.Dent.- 1996.- v. 7.- P.1-4. 3. *Почерняев, А. И.* Новое в композитных технологиях для стоматологии [Текст] / *А. И. Почерняев, В. К. Шевченко, В. С. Москаленко* // Стоматолог.- 1998.- №3.-С.46-52. 4. *Слинякова, И. Б.* Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение [Текст] / *И. Б. Слинякова, Т. И. Денисова* - Киев: Наукова думка, 1988.- 192с. 5. *Скородумова, О. Б.* Физико-механические свойства композиционных материалов на основе керамического наполнителя и полимерной матрицы [Текст] / *О. Б. Скородумова, И. В. Городничева, М. П. Качоманова* // Вестник Национального технического университета “ХПИ”.- Харьков, 2005.- №27.- с.37-42. 6. *Скородумова, О. Б.* Кристаллизация SiO<sub>2</sub> из гелей на основе этилсиликата [Текст] / *О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко, Я. Н. Гончаренко* // Стекло и керамика.- 2001.- №1.-С30-32. 7. *Скородумова, О. Б.* Термическое превращение этилсиликатных гелей в технологии кремнеземистых наполнителей стоматологических пластмасс [Текст] / *О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, Л. В. Руденко* // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.- Харьков, 2000.- вып.123.-С81-84. 8. *Скородумова, О. Б.* Исследование процессов термодеструкции волокнообразующих золь этилсиликата методом ДТА [Текст] / *О. Б. Скородумова, И. Е. Кухарева, И. В. Шуба* // Вопросы химии и химической технологии.- 2009.- №6.- С.148 – 150. 9. *Скородумова, О. Б.* Исследование гибридных органо-неорганических золь SiO<sub>2</sub> – прекурсоров композиционных биокерамических материалов [Текст] / *О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, Т. Б. Гонтар, И. В. Шуба* // Сб.научных трудов «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков:Каравелла.- 2010.- №110.- С.307-312. 10. *Скородумова, О. Б.* Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов для стоматологии [Текст] / *О. Б. Скородумова, М. П. Качоманова, И. В. Городничева* // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А.С.Бережного” - Харків, 2005.- № 105.- С.150-157.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Korubo, T.* (1988). Keramicheskie biomaterialy. *Ximiya*, 43, 1, 66-67. 2. *Dickerson, W. G., Rmaldi, P.* (1996) The fiber-reinforced in lay-supported indirect composite bridge. *Pract.Periodont. Aestet.Dent*, 7, 1-4. 3. *Pochernyaev, A. I., Shevchenko, V. K., Moskalenko, V.*

S. (1998) Novoe v kompozitnyh tehnologiyah dlya stomatologii. Stomatolog, 3, 46-52. 4. *Slinyakova, I. B., Denisova, T. I.* (1988) Kremniorganicheskie adsorbenty: Poluchenie, svoistva, primenenie. Kiev. Naukova dumka, 192. 5. *Skorodumova, O. B., Gorodnicheva, I. V., Kachomanova, M. P.* (2005) Fiziko-mehaniicheskie svoistva kompozitsionnyh materialov na osnove keramicheskogo napolnitelya i polimernoi matricy. Vestnik Nacional'nogo tehniicheskogo universiteta "HPI", 27, 37- 42. 6. *Skorodumova, O. B., Semchenko, G. D., Goncharenko, Ya. N.* (2001) Kristallizatsiya SiO<sub>2</sub> iz gelei na osnove etilsilikata. Steklo i keramika, 1, 30-32. 7. *Skorodumova, O. B., Goncharenko, Ya. N., Rudenko, L. V.* (2000) Termicheskoe prevraschenie etilsilikatnyh gelei v tehnologii kremnezemistyh napolnitelei stomatologicheskikh plastmass. Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehniicheskogo universiteta, 123, 81- 84. 8. *Skorodumova, O. B., Kuhareva, I. E., Shuba, I. V.* (2009) Issledovanie processov termodestruktsii voloknoobrazuyuschih zolei etilsilikata metodom DTA. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii, 6, 148 - 150. 9. *Skorodumova, O. B., Goncharenko, Ya. N., Gontar, T. B., Shuba I. V.* (2010). Issledovanie gibridnyh organo-neorganicheskikh zolei SiO<sub>2</sub> - prekursorov kompozitsionnyh biokeramicheskikh materialov. Sb.nauchnyh trudov "Tehnologiya i primenenie ogneuporov i tehniicheskoi keramiki v promyshlennosti". Har'kov. Karavella, 110, 307-312. 10. *Skorodumova, O. B., Kachomanova, M. P., Gorodnicheva, I. V.* (2005) Vliyanie morfologii napolnitelya na fiziko-mehaniicheskie svoistva kompozitsionnyh materialov dlya stomatologii. Zbirnik naukovih prac' VAT "UkrNDIVognetriviv imeni A.S.Berejnogo". Harkiv. Karavella, 105, 150-157.

*Надійшла (received) 17.12.2014*

**УДК 669.15-198**

**Е. И. ЦЫБУЛЯ**, канд. техн. наук, доц., НметАУ, Днепропетровск

## **ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМО-АНТРАЦИТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Рассмотрены показатели качества антрацита, применяемого для производства угольной продукции, и их изменение в зависимости от температуры прокаливания. Проведен статистический анализ формы кусков антрацита до и после прокаливания и рассчитана их удельная поверхность. Предложено для повышения качества угольной продукции металлургического назначения использовать термоантрацит высокотемпературного прокаливания.

**Ключевые слова:** антрацит, термоантрацит, электродная масса, электрокальцинатор, прокаливание, температура, удельное электрическое сопротивление

**Введение.** Анализ многолетнего опыта производства ферросплавов показывает, что создание высокомоощных электропечей неразрывно связано с разработкой одного из основных и ответственных элементов - непрерывных самообжигающихся электродов, высокая эксплуатационная стойкость которых определяет электрический, а, следовательно, и тепловой режим ведения плавки, мощность и производительность печи, удельный расход электроэнергии и другие технико-экономические показатели [1].

Известно, что с увеличением мощности электропечей и размеров электродов условия эксплуатации последних становятся все более жесткими, а закономерности формирования – более сложными, что обуславливает необходимость разработки и совершенствования составов и технологий производства электродных масс, осуществления систематического контроля

© Е. И. ЦЫБУЛЯ, 2014