

УДК 546.287

А.Н.Мурашкевич, В.А.Палько, В.Г.Вашина, И.М.Жарский
(УО БГТУ, г.Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ

В настоящее время силикагели широко применяют в качестве химически устойчивых и высококачественных сорбентов для хроматографии, а также для получения химически модифицированных материалов [1]. В случае применения силикагеля в качестве сорбента для хроматографии к нему предъявляется ряд специфических требований, так как хроматографическое удерживание разделяемых веществ обеспечивается в большой мере его структурными свойствами.

Традиционным методом синтеза силикагеля для хроматографии является гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) с последующей конденсацией при использовании катализаторов гидролиза различной природы. Известные методы синтеза позволяют получать образцы сорбента с удельной поверхностью 10-500 м²/г, размером пор 8-10 нм и сорбционным объемом 0,9-1,2 см³/г [2]. Актуальным в настоящее время является расширение диапазона размера пор получаемых силикагелей и увеличение их сорбционного объема, а также получение частиц заданного размера и формы.

Показано [3], что использование микроволнового (МВ) излучения вместо традиционных способов сушки при высокой температуре позволяет существенно снизить время термообработки. При этом МВ излучение более глубоко воздействует на процессы испарения жидкости, что приводит к изменению структуры получаемых ксерогелей.

Целью данной работы являлась оценка возможности получения силикагеля из отработанной пленкообразующей композиции производства ЖКИ. Особенностью этой композиции является ее высокая чистота, так как она используется для нанесения диэлектрических пленок SiO₂, к тому же ТЭОС здесь находится в частично прогидролизованном состоянии, что представляет интерес для производства из него высокочистых порошков с развитой структурой. В качестве растворителей отработанная композиция содержит этиловый спирт и этилацетат.

Порошки силикагеля синтезированы путем гидролиза кремнийорганической композиции на основе ТЭОСа, содержащей этиловый спирт в качестве растворителя и HCl в качестве катализатора, и отработанной пленкообразующей композиции производства ЖКИ в присутствии добавок, ускоряющих процесс гелесоборазования. После образования геля и его последующего созревания проводили сушку

Таблица

Структурно-сорбционные характеристики силикагелей

Исходный раствор	Активная добавка	Концентрация добавки, 10^3 моль/л	$V_{s, \text{ст}} \text{ см}^3/\text{г}$ (статический режим)	$V_{s, \text{дин}} \text{ см}^3/\text{г}$ (динамический режим)	$S_{\text{уд}} \text{ м}^2/\text{г}$	$\Gamma_{\text{ад}}, \text{ \AA}$
композиция	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	11,0	0,84	0,36	325	22,2
отработанная композиция	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	8,5	1,18	1,60	760	42,1
отработанная композиция	$\text{Ni}_2\text{F} \cdot \text{HF}$	5,5	1,63	6,76	3039	44,6
композиция	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	2,0	1,46	1,66	1090	30,6
отработанная композиция	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	22,0	0,26	-	-	-

образцов в СВЧ-печи при мощности МВ излучения 540-900 Вт в течение 10-20 мин. В качестве добавок, ускоряющих процесс гелеобразования, использовали $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ с концентрациями в пределах $2\cdot 10^{-3}$ - $17\cdot 10^{-3}$ моль/л. Изменение определенных условий проведения синтеза позволяет получать силикагель с заданными структурно-сорбционными характеристиками. Применение СВЧ-сушки заметно сокращает продолжительность и трудоемкость процесса, а также позволяет избежать спекания порошков [3].

Структурно-сорбционные характеристики образцов оценивали по адсорбции бензола в статических и динамических условиях с построением изотерм адсорбции и расчетом величин удельной поверхности, сорбционного объема и эффективного радиуса пор. Результаты измерения некоторых образцов приведены в таблице. Из таблицы видно, что использование фторсодержащих активных добавок позволяет получать силикагели с большими сорбционными объемами при сохранении высокой удельной поверхности. Это связано со специфическим влиянием иона F^- , действующего как сильный коагулянт и усиливающего протекание реакций поликонденсации и гелеобразования. Быстрое гелирование, вызванное присутствием иона F^- , приводит к тому, что мельчайшие частицы SiO_2 не укрупняются и формируется достаточно развитая и грубая структура из несильно связанных между собой агломератов SiO_2 . Наличие большого количества органических растворителей разбавляет композицию, чем препятствует поликонденсации и укрупнению частиц, а также снижает поверхностное натяжение. СВЧ-сушка приводит к быстрому и одновременному удалению органических растворителей из объема геля под действием МВ излучения, что дает предпосылки для сохранения пористости. Это приводит к формированию силикагелей с большими сорбционными объемами при одновременном сохранении высокой удельной поверхности.

Актуальным является проведение дальнейших исследований, связанных с определением размера частиц, и поиск условий, способствующих получению крупнопористых силикагелей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Труханова Н.В., Волков С.А.//ЖАХ.1995.Т.50.С.845-850.
2. Журавлева Н.В., Сакодынский К.И. и др.//Хим.пром.1992.№12.С.710-714.
3. Великородный А.А. Автореферат диссертации.Москва.МГУ, 2000.