



---

## Методы синтеза, свойства и применения кремнезелей для получения композиционных материалов Часть II

*Кудрявцев П.Г.*

Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, Israel

**Аннотация.** Рассмотрены примеры получения кремнезелей ионообменным способом. Проанализированы факторы данного способа, влияющие на свойства получаемых зелей. Рассмотрена принципиальная технологическая схема промышленной установки по получению кремнезелей ионообменным способом. Приведены результаты исследований золь-гель перехода в кремнезелях, полученных ионообменным способом. Исследована кинетика роста коллоидных частиц кремнезелей, полученных из растворов поликремневой кислоты. Показана зависимость кинетики роста коллоидных частиц из растворов поликремневой кислоты от температуры и от начального значения рН золя. Показана зависимость времени гелеобразования от размеров коллоидных частиц в золе, от температуры, концентрации и рН. Установлено влияние состава жидкой фазы на устойчивость кремнезелей. Проанализировано влияние характеристик кремнезоля на свойства получаемых ксерогелей. Проведен анализ возможностей практического применения кремнезоля в качестве связующего при получении термостойких теплозащитных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** кремнезоль, ионный обмен, золь-гель технология, устойчивость зелей, ксерогели, композиционные материалы

Первая часть работы опубликована в этом же номере журнала ([Методы синтеза, свойства и применения кремнезелей для получения композиционных материалов Часть II](#))

### 3. Влияние состава жидкой фазы на устойчивость кремнезелей

Наиболее устойчивыми являются слабощелочные растворы кремнезоля. В составе этих силикагелей содержится определенное количество примесей катионов щелочных металлов. Их наличие снижает термостойкость получаемых из них материалов, и исключает возможность использования их для получения силикагелей с мелкими порами [50]. Решение этой проблемы возможно при использовании кислых зелей, в которых катионы щелочных металлов практически отсутствуют. Однако при использовании кислых кремнезелей на первый план выходит задача их стабилизации. Эффективными стабилизаторами, помимо температуры и рН, могут стать химические вещества, оказывающие влияние на диэлектрические свойства



дисперсионной среды и поверхностные свойства частиц кремнезоль. В литературе отмечается, что низшие спирты оказывают стабилизирующее воздействие на различные золи, в частности, кремнезоль при  $pH < 4$  [51]. Это явление может быть обусловлено эффектом стерической стабилизации за счет возникновения на поверхности частиц адсорбционного слоя, который снижает поверхностное натяжение на границе раздела частица—раствор, и образует вокруг частицы дополнительную сольватную оболочку. Дополнительной причиной проявления такого эффекта может быть некоторой изменение диэлектрической проницаемости дисперсионной среды и, соответственно, изменение силы притяжения частиц золя между собой.

В проводимых экспериментах определялось влияние концентрации бутанола на устойчивость золя, а также совместное влияние стабилизатора, pH и температуры.

Для получения набора золь различной концентрации, исходный кремнезоль ( $C = 6\%$ ,  $pH 2,2 \div 2,5$ ) концентрировали методом вакуумного испарения. Влияние концентрации бутанола на время жизни кислого золя изучалось в диапазоне до 5%. Установлено (рисунок 10), что бутанол оказывает стабилизирующее действие, начиная с концентрации 1%, при 5% устойчивость золя возрастает в 2 раза. При меньшей концентрации эффект отсутствует. В последующих экспериментах концентрация бутилового спирта в золе соответствовала 5%.

Как видно из рисунка 10, в изученном интервале концентраций кислого кремнезоля (6÷16 %) время жизни его уменьшается примерно в 40 раз, как для исходного золя, так и золя с 5% добавкой бутанола. При этом устойчивость золя с бутиловым спиртом во всем исследуемом диапазоне концентраций (6÷16%) в 2 раза больше чем у чистого золя.

На рисунке 11 представлены данные по влиянию pH и температуры на устойчивость кремнезоля. Также на этом рисунке представлены сравнительные данные по устойчивости исходного золя и золя с добавками 5 % бутанола.

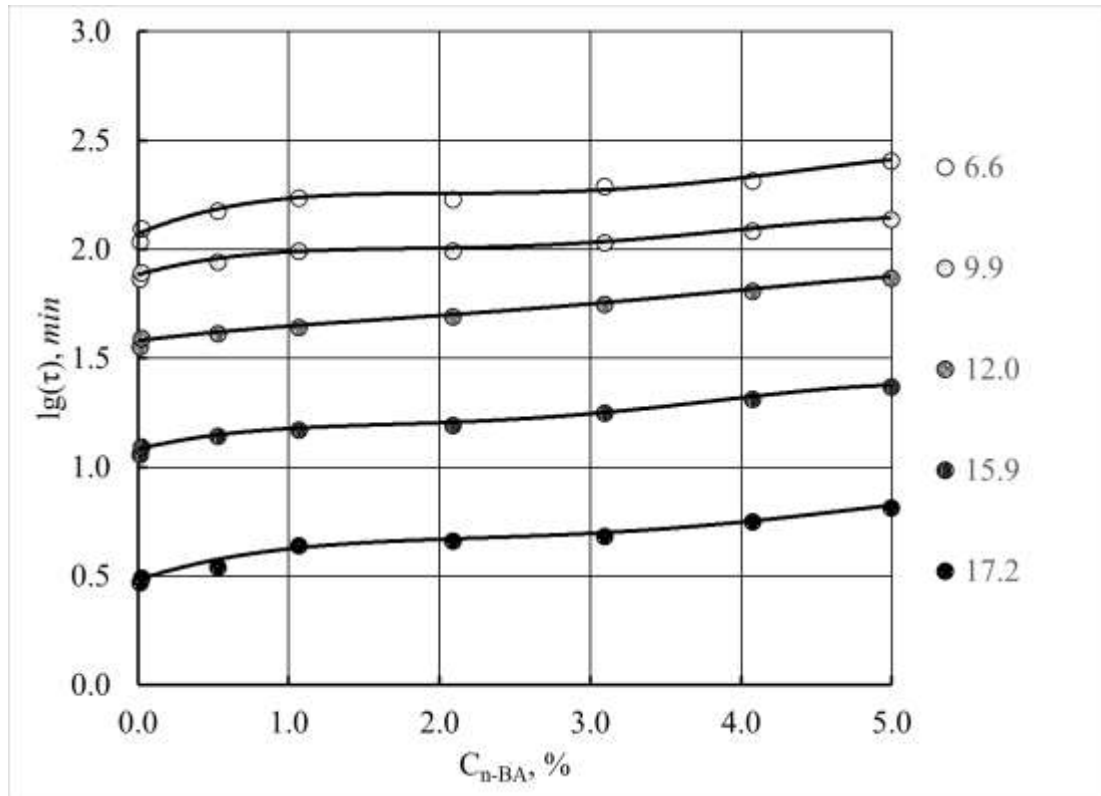


Рисунок 10. Зависимость времени гелирования кремнезоля от концентрации бутилового спирта и от концентрации  $\text{SiO}_2$  в кремнезоле.  
Цифры у кривых соответствуют концентрации  $\text{SiO}_2$  в %.

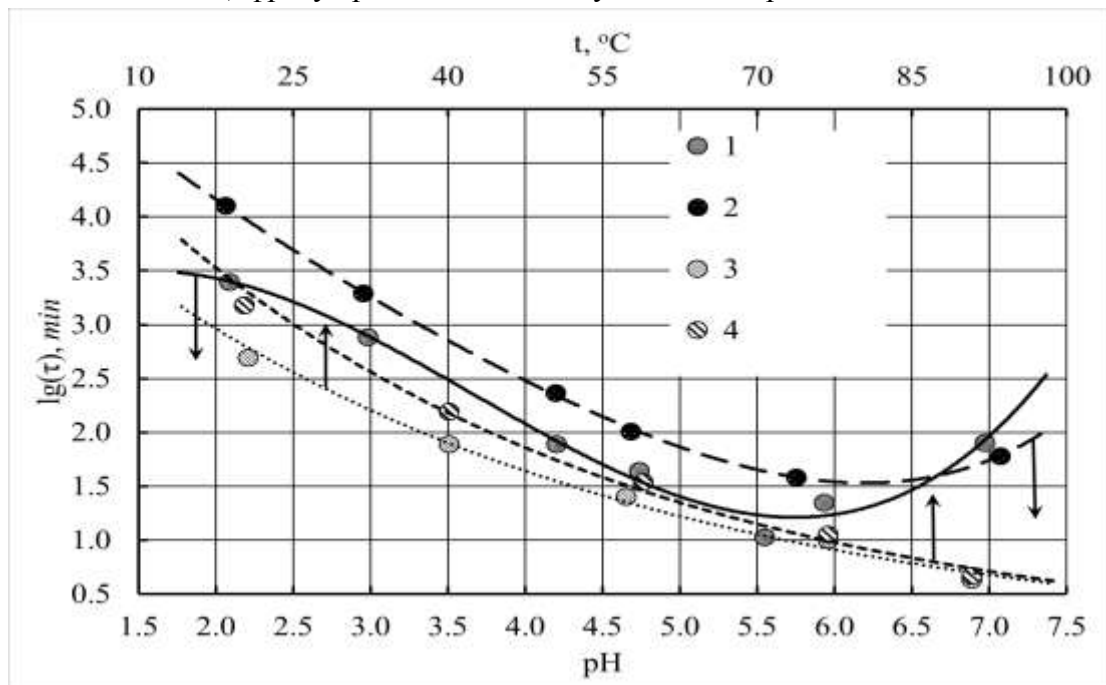


Рисунок 11. Зависимость времени гелирования кремнезоля от pH раствора (1,2) и температуры (3,4):

1,3 — для исходного золя,  $E_{\text{акт}}=28,5\pm 0,3$  кДж/моль;  
2,4 — с содержанием *n*-бутанола 5%, pH=2,95,  $E_{\text{акт}}=32,2\pm 0,1$  кДж/моль.  
3,4 - pH=2,95.



Сопоставление данных по влиянию рН на устойчивость 6% кремнезоля с добавками *n*-бутанола и без него, представленных на рисунке 11, показало, что в области  $\text{pH} < 4$  *n*-бутанол выступает как стабилизатор, а при рН выше 6 несколько уменьшает время гелеобразования. Это, видимо, связано, с меньшей адсорбцией *n*-бутанола с ростом рН в связи с увеличивающейся диссоциацией силанольных групп [49]. Влияние температуры на процесс гелеобразования исследовалось в интервале  $20 \div 100$  °С. При сравнении температурных зависимостей времени жизни кислого золя (рН 2,5), с *n*-бутанолом и без него, установлено (рисунок 11), что, начиная с  $t = 60$  °С, влияние стабилизатора существенно уменьшается, и преобладающим становится температурный фактор, время гелирования обоих золь практически одинаково. Действие бутанола как стабилизатора, дополнительно проявляется в увеличении энергии активации процесса гелеобразования, что также подтверждает высказанные ранее предположения об изменении структуры двойного электрического слоя в присутствии бутанола. Поскольку стабилизация носит кинетический характер и приводит к росту энергетического барьера, такой эффект может быть обусловлен как стерическим фактором, так и изменением величины диэлектрической проницаемости дисперсионной среды.

Практическое применение стабилизаторов предполагает необходимость определения условий дестабилизации золя. Проведенные эксперименты показали, что для этих целей эффективно регулирование рН. Однако, при этом необходима введение в золь некоторого количества щелочи, что является нежелательным из-за появления в растворе катионов щелочных металлов и, как следствие, нарушение свойств, получаемых кремнегелей. В этом плане, изменение температуры может быть более целесообразным, что и используется часто в технологических операциях. Другим мощным фактором, который может использоваться для дестабилизации, является введение электролитов, и прежде всего не содержащих катионов щелочных металлов [46-48].

На рисунке 12 показано действие  $\text{NH}_4\text{F}$  на кремнезоль с концентрацией 6%  $\text{SiO}_2$  (рН 2,5). Концентрация электролита изменяется от 0 до 10 моль/л. При этом время жизни кремнезоля практически одинаково в интервале концентраций  $\text{NH}_4\text{F}$  от 0,5 до 10 моль/л, как без присутствия бутилового спирта, так и с его содержанием 5%. Однако как без электролита оно отличается почти в 2 раза. То есть присутствие бутилового спирта ни в коей мере не уменьшает эффект дестабилизации кремнезоля электролитом.

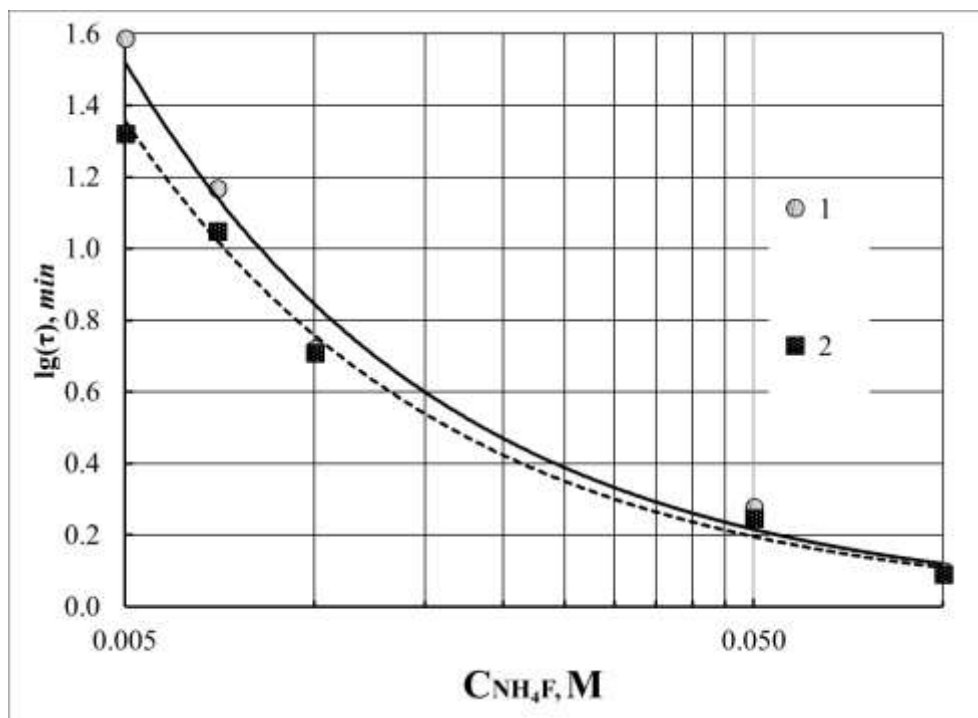


Рисунок 12. Зависимость времени гелирования кремнезоля от концентрации электролита ( $NH_4F$ ):

1 — для исходного золя; 2 — золь с 5% содержанием бутилового спирта.

Таким образом, показана принципиальная возможность стабилизации кислого кремне-золя бутиловым спиртом при его содержании в диапазоне 1÷5 %. Последующая дестабилизация данного кремне-золя возможна под действием температуры, pH или введения электролита.

#### 4. Влияние характеристик кремнезоля на свойства получаемых ксерогелей

В основе метода получения различных керамических материалов (стекло, керамика, сорбенты, катализаторы) лежат процессы перехода золь в гель и ксерогель. Поэтому структура геля и его свойства играют определяющую роль для достижения необходимых свойств конечного продукта.

В настоящей работе исследовались силикагели, полученные из золь, приготовленных ионообменным способом. Для получения концентрированных золь ( $SiO_2$  — 14÷16 %) применялся метод вакуумного испарения. Концентрированию подвергались как кислые (pH 2,5), так и золи, стабилизированные ионами натрия (pH 8,5). Для получения гелей золи выдерживались при комнатной температуре в закрытых стаканах до

образования геля, затем подвергались сушке при  $t=120$  °C в течение  $8\div 10$  часов. Для сравнения исследовались гели, полученные из кислых и щелочных зольей, а также с добавками в золи бутилового спирта.

Важной характеристикой сформированного в результате золь-гель перехода геля, является его прочность. Она измерялась методом вытягивания рифленой пластины. Полученные данные представлены на рисунке 13.

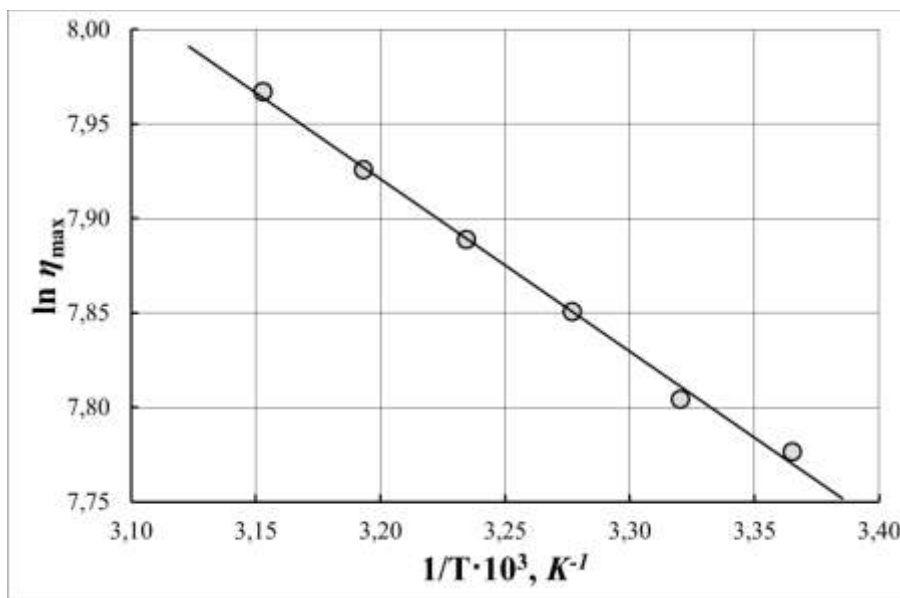


Рисунок 13. Температурная зависимость максимальных значений предельных напряжений сдвига, достигаемых во время золь-гель перехода у полностью сформированного геля.

Техника и методика осуществления данного метода детально описан в работе [60]. Для исследования реологических и механических свойств гелей и изучения процесса гелеобразования был разработан измерительный комплекс, состоящий из нескольких измерительных ячеек типа Вейлера-Ребиндера, системы автоматического регулирования состава среды и системы термостабилизации. Разработанный комплекс позволяет осуществлять измерение величины предельного напряжения сдвига с момента начала золь-гель перехода до полного превращения золя в гель.

Из этих данных видно, что величина предельных напряжений сдвига имеет следующий вид:

$$\eta_{max} = \eta_{0max} \exp\left(-\frac{\Delta H_{обр}^0}{RT}\right) \quad (13)$$

Где:  $\eta_{0max} = 5,09 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup> – предэкспоненциальный множитель;  
 $\Delta H_{обр}^0 = 7,58$  кДж/моль – энтальпия образования геля.



Полученные данные указывают на положительное влияние температуры на прочность получаемых гелей, что, в свою очередь, обеспечивает дополнительный запас прочности гелей при их сушке и получении ксерогелей. Механизм этого процесса может быть связан с температурным ускорением переноса вещества с поверхности частиц золя в зону их контактов между собой в структуре сформировавшегося геля. Такой перенос обусловлен капиллярными силами, возникающими в зонах этих контактов и этот процесс аналогичен явлениям, происходящим при спекании керамических порошков [55]. Процессы упрочнения гелей особенно важны при получении композиционных материалов с использованием методов золь-гель технологии, обеспечивая их дополнительную прочность.

Золь-гель процессы часто используются для получения сорбентов, катализаторов и их носителей. При их получении важна не только прочность гранул этих материалов но и их удельная поверхность. Для оценки удельной поверхности зольей, ксерогелей кремневой кислоты применялся метод потенциометрического титрования, разработанный Сирсом [57]. Пористость силикагелей контролировалась с помощью ртутной пирометрии и пикнометрическим методом. Результаты определения удельной поверхности, характеристики пористой структуры образцов, представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, величины удельной поверхности исходных кремнезольей с рН 2,5 и 8,5 соответственно равны  $1088 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $774 \text{ м}^2/\text{г}$ . Уменьшение удельной поверхности с ростом рН обусловлено ускорением процесса поликонденсации поликремневых кислот и соответственно увеличением размера коллоидных частиц.

Удельная поверхность ксерогелей значительно меньше, чем у исходных зольей, на 40% у ксерогеля, полученного из кислого золя и на 60% у ксерогеля, полученного из щелочного золя. Этот эффект может быть связан, как с ростом размеров коллоидных частиц, так и с возникновением мостиковых контактов между частицами, при этом образцы из кислого золя имеют микропористую структуру, повышение рН способствует развитию крупнопористой структуры. Данные ртутной порометрии, дают примерно одинаковые результаты, и разрешение этого метода не позволяет определить тонкие характеристики у микропористых образцов

Текстура ксерогелей зависит не только от рН и времени реакции поликонденсации, но и от состава жидкой фазы. Добавки бутилового спирта в кислый золь оказывают, как было сказано выше, стабилизирующее



действие. В щелочной среде - наоборот, уменьшается время гелирования за счет сжатия двойного электрического слоя.

Нами установлено, что удельная поверхность ксерогелей, полученных из кислых золь с бутиловым спиртом на 20% меньше чем без добавок спирта, со щелочным золь эффект несколько меньше (10%). И в том и в другом случае происходит уменьшение удельной поверхности, рост частиц и соответственно повышается пористость образцов, что связано с увеличением времени и скорости реакции поликонденсации кремневых кислот.

Таким образом, исследования показали, что регулируя рН и соответственно время реакции поликонденсации, а также состав жидкой фазы, можно получать ксерогели с разными характеристиками пористой структуры.

## 5. Применение кремнезоля в качестве связующего

В настоящее время золь-гель процессы и коллоидные растворы оксидов металлов находят эффективное применение при создании различных композиционных материалов (стекло, керамика, неорганические композиты, сорбенты, катализаторы). Применение золь в качестве связующих обеспечивается способностью их к гелеобразованию [44,45].

Установлено [1], что пористая структура и прочность композиционных материалов определяются не только свойствами наполнителя, но и такими характеристиками золь, как концентрация, дисперсность, рН, время жизни. В качестве связующих широко применяются гидрозоли оксидов кремния и алюминия. Их применение при формировании неорганических композитов широко освещается в литературе [44,45]. Например, в работе [52] в качестве связующего применяются золи кремневой кислоты с концентрацией  $\text{SiO}_2$  3 %, 5%, 9 %, 12% и размерами частиц 4,7; 6,9; 10,1; 10,9 нм.

Ультралегковесные керамические материалы являются перспективными теплозащитными материалами для многих областей современной техники. Эти материалы получают на основе различных наполнителей - тонких керамических и стеклянных волокон и различных пустотелых микросфер [59]. Распространенный способ получения материалов на их основе - спекание, требует высоких температур и длительного времени для его осуществления. Перспективным методом получения керамических материалов является золь - гель процесс, при реализации которого удается





снизить температуру осуществления процесса и сократить его время [1]. Для получения ультралегковесных керамических материалов с использованием золь - гель процесса в качестве связующего можно применять золи кремниевой кислоты.

Оценить факторы, определяющие механическую прочность теплозащитных материалов в том числе, полученных с использованием золь - гель процессов, весьма затруднительно. Волокна наполнителя, в следствие малого диаметра, имеют минимальное количество дефектов и повышенную прочность. Хотя физико-механические свойства материалов зависят от диаметра, длины и формы волокон, их прочности и характера переплетения, определяются они не прочностью частиц наполнителя, а структурой и прочностью скелета глобулярного геля сформированного из связующего. Прочность глобулярного тела зависит от числа контактов частиц связки между собой и с частицами наполнителя и величины разрывных усилий отдельных контактов.

Изменение концентрации связующего от 3 до 6 % дает увеличение плотности от 0,49 до 0,58 г/см<sup>3</sup>, а прочность от 0,54 до 1,90 МПа. Для повышения прочности на растяжение при изготовлении огнеупорного теплоизоляционного материала предлагается использовать [53] компоненты в следующем составе: алюмосиликатное волокно — 75÷95 %, золь кремниевой кислоты — 5÷25 %. В других работах также описаны технологии производства жаростойких плит на золях кремниевой кислоты.

В проведенных исследованиях по получению теплоизоляционных огнеупорных материалов в лабораторных условиях применялся кремнезоль, получаемый ионообменным способом со следующими характеристиками: концентрация SiO<sub>2</sub> 3 %; pH 2÷8; размеры частиц 2÷4 нм. Использованное алюмосиликатное волокно имело следующий состав: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 55÷49 %; SiO<sub>2</sub> - 45÷99 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> не менее 98 %.



Таблица 1.

Связь свойств оксидно-кремневых ксерогелей со свойствами исходных золей

Золя				Ксерогель								
Состояние	С, %	Диаметр частиц $d_{\text{частиц}}$ , нм	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Модификатор	По методу Сирса		Пикнометрия		Ртутная порометрия			
					Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Диаметр частиц $d_{\text{частиц}}$ , нм	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость $\alpha$ , %	Удельный объем пор $V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор $d_{\text{пор}}$ , нм	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость $\alpha$ , %
Кислый, рН 2,3	16	2,5	1088	исходный	670	4,1	1,6	27,2	0,204	4	1,49	32,2
				с бутанолом	477	5,7	1,5	31,8	0,252	5	1,39	36,8
Щелочной, рН 8,5	16	3,5	777	исходный	304	8,9	1,3	40,9	0,366	8	1,20	45,4
				с бутанолом	237	11,4	1,2	45,4	0,442	10	1,10	50,0



Изготовление экспериментальных образцов состояло из следующих операций:

1. Получение кремнезоля;
2. Приготовление гидромассы из раствора кремнезоля и волокна в смесителе;
3. Формование материала;
4. Сушка.
5. Термическая обработка.

Подготовка гидромассы включает в себя: подготовку волокна, гомогенизацию волокон в растворе золя с одновременным удалением агрегатов и не волокнистых включений из массы волокон.

Подготовка волокна включает в себя термическую обработку волокон перед их использованием. Она необходима для удаления гидрофобного аппрета с поверхности волокон. Полное удаление аппрета происходит при температуре 400 °С. Аппрет, находящийся на поверхности волокон, приводит к значительной гидрофобизации поверхности, резкому снижению адсорбционного и адгезионного взаимодействия частиц SiO<sub>2</sub> с поверхностью наполнителя.

После прокалки и удаления аппрета волокно наполнителя помещают в воду или раствор золя для гомогенизации и удаления агрегатов и не волокнистых включений. Термически обработанное волокно хорошо смачивается водой и раствором золя. Этот процесс проводят в смесителе с быстроходной мешалкой, где смесь в течение нескольких минут превращается в однородную суспензию. На характер протекания этого процесса практически не влияет время диспергирования в интервале от 5 до 30 минут, содержание наполнителя в жидкой фазе в диапазоне величины от 4 до 10 %. Некоторое влияние оказывает температура раствора, при которой проводится гомогенизация. Наиболее однородный материал получается при температуре 80÷90 °С. Подобное явление может быть связано с тем, что при низких температурах не происходит достаточной разбивки клубков на отдельные волокна и формируемая структура образуется из клубков волокон.

Второй этап получения легковесных теплозащитных материалов — формование блоков из суспензии волоком и связующего. На этом этапе производится корректировка рН золя и доведение его до величины 5,5÷6,0. Время гелеобразования в большинстве из исследуемых систем находится в пределах от 20÷60 минут. За это время необходимо сформировать блок



материала и удалить из него избыточное количество жидкой фазы. Процесс формования блоков может быть реализован двумя путями: первый — вакуумное формование; второй — центробежное литье. Наибольшее распространение в технологии приготовления волокнистых легковесных материалов нашли способы вакуумного литья, как технологически более простые.

Для реализации метода вакуумного литья с применением дополнительной подпрессовки была разработана и изготовлена соответствующая оснастка. Разработанная оснастка предназначена для изготовления изделий в виде плиток фиксированных размеров.

Другим методом, приемлемым для формования блоков легковесный теплозащитных материалов, является метод центробежного литья, но этот метод используется крайне редко. Преимущество метода центробежного литья заключается в том, что при размерах реакционных сосудов много меньшим радиуса вращения и одинаковой массе всех частиц, центробежная сила одинаково действует на все частицы, находящиеся в реакционном сосуде. Все они, при ее действии начинают перемещаться одинаково, что и позволяет формовать градиентные материалы, используя суспензии с набором волоком различной массы. Скорость перемещения частиц различной массы различна. Наиболее тяжелые частицы движутся быстрее. Таким образом, в материале формируется градиент массы частиц и соответственно градиент плотности материала. При этом наиболее плотная часть материала располагается на наибольшем расстоянии от центра вращения.

Как уже отмечалось, наиболее важным параметром, определяющим свойства материала, получаемого с использованием золь - гель процессов, является рН золя. Были проведены исследования по изучению влияния рН золя на механические свойства и плотность получаемых материалов. Экспериментально определялась величина напряжения при 10 % деформации. Проведенные эксперименты показали, что рН золя практически не влияет на плотность получаемых материалов, которая колеблется в пределах  $0,205 \pm 0,015 \text{ г/см}^3$ . Прочность материалов лежит в диапазоне  $0,53 \pm 0,03$  МПа, модуль упругости  $5,1 \pm 0,2$  МПа. Прочность материала не сколько снижается при  $\text{pH} > 8$ , до  $0,47$  МПа. Это связано с разрушающим действием электролита, появляющегося в растворе золя при его подщелачивании, на структуру связующего геля.

Структура легковесных теплозащитных материалов на основе алюмо-силикатных волокон и связующего из кремне золя исследовалась

различными методами. Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах двух фаз - муллита и аморфной стеклофазы, мало отличающихся от исходных волокон по своему составу.

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 12), что структура представляет собой хаотичное переплетение волокон, связанных в зоне контакта частицами связующего геля кремнезема, их наличие и обеспечивает жесткую структуру полученного материала.

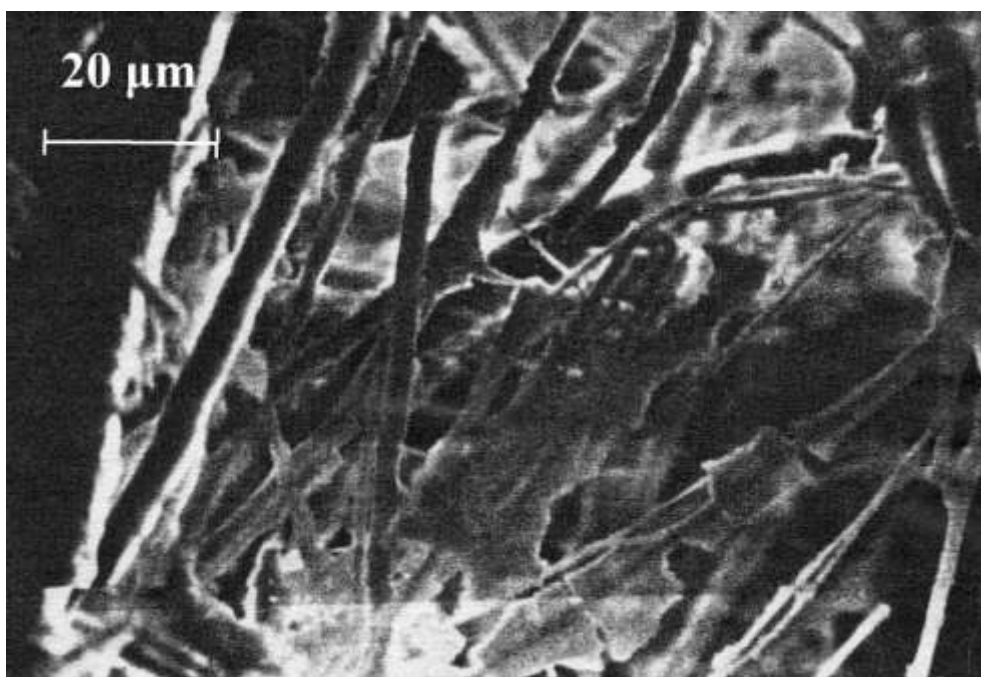


Рисунок 12. Электронно-микроскопическая фотография образца ультралегковесного материала. Увеличение  $\times 950$ .

Получаемые материалы обладают достаточно низкими коэффициентами линейного термического расширения. Они составляют  $(1,5 \div 2,5) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . Кроме этого, эти материалы обладают исключительно высокой термостойкостью и теплоизоляционными свойствами, особенно устойчивыми к термическим ударам. Определенные величины коэффициентов теплопроводности составили  $0,03-0,05 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , а теплоемкость  $1,0 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$ . Пористая структура материала формируется на стадиях формования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе было показано, что наиболее изученными системами в золь-гель химии, безусловно являются системы на основе



оксида кремния, которые также явились исторический началом химии золь-гель процессов. Однако и до сегодняшнего дня эти системы имеют непреходящее практическое применение и обнаруживают новые, интересные закономерности своего поведения [61-63]. В связи с этим были проведены исследования, посвященные анализу факторов, влияющих на процесс их получения, на свойства и их применения при получении композиционных материалов. Рассмотрены примеры получения кремнезольей с использованием различных вариантов ионообменного способа синтеза. Проанализированы технологические факторы данного способа синтеза, влияющие на свойства получаемых зольей. Рассмотрена принципиальная технологическая схема промышленной установки по получению кремнезольей ионообменным способом. Приведены результаты исследований золь-гель перехода в кремнезольях, полученных ионообменным способом. Исследована кинетика роста коллоидных частиц кремнезольей, полученных из растворов поликремневой кислоты. Показана зависимость кинетики роста коллоидных частиц кремнезольей, при их получении из растворов поликремневой кислоты. Показано влияние температуры и начального значения pH золя, на скорость этих процессов. Показана зависимость времени гелеобразования от размеров коллоидных частиц в золе, от температуры, концентрации и pH. Экспериментально подтверждены ранее высказанные теоретические представления о механизме этого процесса. Установлено влияние состава жидкой фазы на устойчивость кремнезольей. На основе этих данных предложены пути стабилизации кремнезольей и управления их дальнейшим поведением. Проанализировано влияние характеристик кремнезоля на свойства получаемых ксерогелей. Проведен анализ возможностей практического применения кремнезоля в качестве связующего при получении термостойких теплозащитных композиционных материалов, широко применяемый в современной технике.

## Литература

1. Dimitriev Y. Ivanova Y. Iordanova R. History of sol-gel science and technology (review). J. Univ. Chem. Technol. Metall., (2008), 43, pp.181–192
2. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Prog. Solid State., (1988), 18, 4, pp. 259–341. doi:10.1016/0079-6786(88)90005-2



3. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process, *Chem. Rev.*, 1990, 90, 1, pp. 33–72, DOI: 10.1021/cr00099a003.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия, М.: Издательство МГУ, (2003).
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах, М.: «Химия», (2000).
6. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, (1982), 416 с.
7. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. Reactivity of CO<sub>2</sub> traps in aerogel-wollastonite composite. *J Sol Gel Sci Technol.* (2008), 48, pp.224–230.
8. Вулих А.И. Ионообменный синтез, М., Химия, 1973, 232 с.
9. Bechtold M.F., Polymerization and Properties of Dilute Aqueous Silicic Acid from Cation Exchange, *J. Phys. Chem.*, 1955, vol. 59, 6, pp 532–541, DOI: 10.1021/j150528a013
10. Alexander G.B., The Preparation of Monosilicic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, 12, pp 2887–2888, DOI: 10.1021/ja01108a029
11. Кудрявцев П., Фиговский О. Золь-гель технология пористых композитов. LAP Lambert Academic Publishing, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 с.
12. Bird P.G., Colloidal Solutions of Inorganic Oxides, Pat. US 2244325 (1941).
13. Ryznar J.W. Preparation and Purification of Hydrous Oxide Sols by Ion Exchangers, *Ind. Eng. Chem.*, 1944, vol.36, 9, pp. 821–823, DOI: 10.1021/ie50417a013
14. Hazel F., Effect of Freezing on the Stability of Colloidal Dispersions. Silica Sols—A Preliminary Report. *J. Phys. Chem.*, 1947, vol.51, 2, pp. 415–425, DOI: 10.1021/j150452a006
15. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 208 с.
16. Iier R.K., Process of Preparing Silicic Acid Sols, Pat. US 2588389 (1952);
17. Iier R.K., Silica Sol Process, Pat. US 2631134 (1953)
18. Ионатамишвили Т.В., Начкебия Ц.С. Сборник «Исследования по химической переработке руд». Тбилиси, 1966. с. 32
19. Sippel R.I., Process for manufacturing sintered silica gel of lowered bulk density and catalyst containing same, Pat. США 3397153, (Du Pont), 1968..
20. Kumari K. Synthesis of Silica Based Sorbents and their Uses in Removal of Hg<sup>2+</sup> Ions from Water. *Asian Journal of Chemistry*, 2010, Vol. 22, No. 9, p. 6765-6768.
21. Reuter R., Tozydlo A., Process of Concentrating Aqueous Silica Sols, Pat. US 2929790 (1960);



22. Marotta R., Process for Preparing Silica Aquasols, Pat. US 3374180 (1968).
23. Doi S., Munemura S., Method of manufacturing high-concentration silicic acid sol, Jap. pat. 70 (1953).
24. Ilier R.K. Wolter F.J., Process of Making a Concentrated Silica Sol, Pat. US 2650200 (1953).
25. Atkins R.C., Concentrated Silica Aquasols of Low Viscosity and their Preparation, Pat. US 3012973 (1961).
26. Reuter R., Park O., Reven L.E., Method for Producing Concentrated Small Particle Size Silica Sols, Pat. US 3029151 (1962).
27. Alexander G.B., Process for Producing Sols of 5-8 Millimicron Silica Particles, and Product, Pat. US 2750345 (1956).
28. Bechtold M.F., Snyder O.E., Chemical Processes and Composition, Pat. US 2574902 (1951)
29. Alexander G.B., Pulverulent Silica Products, Pat. US 3041140 (1962).
30. Чмутов К.В., Ларионов О.Г., Очистка суспензии микрочастиц кварца, Коллоидный журнал. 19, 399 (1957)
31. Rule J.M., Process of Making Stable Silica Sols and Resulting Composition, Pat. US 2577485 (1951)
32. Rule J.M., Aqueous Silica Dispersions and their Production, Pat. US 3012972 (1961).
33. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 9415, (1961).
34. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 18315, (1961).
35. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing silicic acid sol, Jap. pat.. 19115 (1961).
36. Алесковский В.Б. О химии и технологии твердых веществ // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. №10. С. 2145-2157.
37. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии, М.: Химия, 1966, 418 с.
38. Karas F., Palikan J., Cation-exchange purification of silica-sol from polyvalent metals, Chem. Prum., 8, 59 (1958).
39. McNally P.H., Rosenberg N.W., Process for Producing a Stable Silica Sol, Pat. US 3113112 (1963),
40. Kiemi H., Nodzaki CC., Method of manufacturing silicic acid sol, sodium sulfide soda, Jap. pat. 6153 (1963).





41. Dirnberger L.A. Process of Preparing an Aqueous Silica Sol, Pat. US 2703314 (1955).
42. Shannon R.F., Manufacture and Stabilization of Colloidal Silicic Acid, Pat. US 3083167 (1963).
43. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. Эл. изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 328 с., ISBN 978-5-9963-1479-9
44. Кудрявцев П.Г. Кропачева М.В., Кавалерова О.Б., Пилипенко В.Г., Воробьев О.А., Казакова И.Л. Применение золь-гель процессов для получения ультралегковесных композиционных материалов. В сб.: Композиционные материалы на основе дисперсных систем, Пермь, 1991, с. 19-23.
45. Кудрявцев П.Г. Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения. В сб. тез. докл. Семинара: Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Пермь, 1991, с.3-5.
46. Кудрявцев П.Г. Кропачева М.В. Получение ультралегковесных керамических материалов с использованием золь-гель перехода, В сб. тез. докл. всесоюзн. конф.: Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов, т.1, Сыктывкар, 1989. С. 21.
47. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Вольхин В.В. Получение и стабилизация растворов оксидов металлов, Семинар: Золь-гель процессы получения неорганических материалов, Пермь, 1991, с.33.
48. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides, 6th International Workshop on glass and ceramics from gels, Spain, 1991.
49. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А. Сенсibiliзирующее действие спиртов при коагуляции кремнезёма электролитами. Колл. ж., 1983, N 4, с. 818-821.
50. Получение и применение гидрозолей кремнезёма. /Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Менделеева, 1979, с. 37.
51. Лебцев Е.Н., Клещевникова С.И. Связующий материал на основе гидрозолей кремнезёма для производства тонкого литья. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979, с. 83—84.
52. Кручинина Л.П., Важенин Е.В. Эффективный связующий материал высоко-глинозёмистого волокна, Цветные металлы, 1981, N 9, с. 51-53.
53. Бронштейн Б.С., Гамза Л.Б., Копейкин В.А., Сухарев М.Ф., Фомичев Н.А., Шахов И.И. Теплоизоляционная масса, АС СССР, № 477149, 1972.



54. Поспелов А.А. Пористость и структурная прочность формованных пористых материалов из наполнителя и неорганического связующего - кремнезоля - в сб.: Хим. подготовка огнеупорного сырья. Л., ЛТИ, 1984, с.72 – 70.
55. Гегузин Я.Е. Физика спекания, 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука., 1984. - 312 с.
56. Мьшляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 212 с.
57. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide Analytical Chemistry, 1956, Vol. 28, No 12, p.1981-1983, DOI: 10.1021/ac60120a048
58. Kudryavtsev P., Figovsky O. Simulation of hardening processes, in silicate systems. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 5, №1, 2015, pp.1-49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1
59. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates. Monograph, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p. ISBN 978-3-659-63556-4
60. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Исследование золь-гель перехода реологическими методами. Часть I. Методы проведения экспериментов. Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 4. – С. 74–92. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-74-92.
61. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах Часть I // Инженерный вестник Дона, 2014, №2, ч. 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2845.
62. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах Часть II // Инженерный вестник Дона, 2015, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2846
63. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах Часть III // Инженерный вестник Дона, 2015, №1, ч. 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2847



## References

1. Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R. J. Univ. Chem. Technol. Metall., (2008), 43, pp.181–192
2. Livage J., Henry M., Sanchez C. Prog. Solid State, (1988), 18, 4, pp. 259–341. doi:10.1016/0079-6786(88)90005-2
3. Hench L.L., West J.K. Chem. Rev., 1990, 90, 1, pp. 33–72, DOI: 10.1021/cr00099a003.
4. Sergeev G.B. Nanoximiya. [Nanochemistry]. M.: Izdatel'stvo MGU, 2003.
5. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nanochasticy metallov v polimerax. [Metal nanoparticles in polymers]. M.: «Ximiya», 2000.
6. Ajler R. Ximiya kremnezema. [Chemistry of silica]. T.1-2, M.: Mir, (1982), 416 p.
7. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. J Sol Gel Sci Technol. 2008, 48, pp.224–230.
8. Vulix A.I. Ionoobmennyj sintez. [Ion-exchange synthesis]. M., Ximiya, 1973, 232 p.
9. Bechtold M.F., J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, 6, pp 532–541, DOI: 10.1021/j150528a013
10. Alexander G.B., J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, 12, pp 2887–2888, DOI: 10.1021/ja01108a029
11. Kudryavcev P., Figovskij O. Zol'-gel` texnologiya poristy`x kompozitov. [Sol-gel technology of porous composites]. LAP Lambert Academic Publishing, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 p.
12. Bird P.G., Colloidal Solutions of Inorganic Oxides, Pat. US 2244325 (1941).
13. Ryznar J.W. Ind. Eng. Chem., 1944, vol.36, 9, pp. 821–823, DOI: 10.1021/ie50417a013
14. Hazel F., J. Phys. Chem., 1947, vol.51, 2, pp. 415–425, DOI: 10.1021/j150452a006
15. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Osnovy` zol`-gel` texnologii nanodispersnogo kremnezema. [Fundamentals of sol-gel technology of nanodisperse silica]. M.: IKCz «Akademkniga», 2004. 208 p.
16. Iier R.K., Process of Preparing Silicic Acid Sols, Pat. US 2588389 (1952).
17. Iier R.K., Silica Sol Process, Pat. US 2631134 (1953).
18. Ionatamishvili T.V., Nachkebiya Cz.S. Sbornik «Issledovaniya po ximicheskoj pererabotke rud». [Collection "Studies on chemical processing of ores"]. Tbilisi, 1966. p. 32.



19. Sippel R.I., Process for manufacturing sintered silica gel of lowered bulk density and catalyst containing same, Pat. CIIA 3397153, (Du Pont), 1968.
20. Kumari K. Asian Journal of Chemistry, 2010, Vol. 22, No. 9, p. 6765-6768.
21. Reuter R., Tozydlo A. Process of Concentrating Aqueous Silica Sols, Pat. US 2929790 (1960);
22. Marotta R., Process for Preparing Silica Aquasols, Pat. US 3374180 (1968).
23. Doi S., Munemura S., Method of manufacturing high-concentration silicic acid sol, Jap. pat. 70 (1953).
24. Ilier R.K. Wolter F.J., Process of Making a Concentrated Silica Sol, Pat. US 2650200 (1953).
25. Atkins R.C., Concentrated Silica Aquasols of Low Viscosity and their Preparation, Pat. US 3012973 (1961).
26. Reuter R., Park O., Reven L.E., Method for Producing Concentrated Small Particle Size Silica Sols, Pat. US 3029151 (1962).
27. Alexander G.B., Process for Producing Sols of 5-8 Millimicron Silica Particles, and Product, Pat. US 2750345 (1956).
28. Bechtold M.F., Snyder O.E., Chemical Processes and Composition, Pat. US 2574902 (1951)
29. Alexander G.B., Pulverulent Silica Products, Pat. US 3041140 (1962).
30. Chmutov K.V., Larionov O.G. Kolloidny`j zhurnal. 19, 399 (1957).
31. Rule J.M., Process of Making Stable Silica Sols and Resulting Composition, Pat. US 2577485 (1951)
32. Rule J.M., Aqueous Silica Dispersions and their Production, Pat. US 3012972 (1961).
33. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 9415, (1961).
34. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing pure silica micro powder, Jap. pat. 18315, (1961).
35. Inoue, Akamura, Nakohasi, Method of manufacturing silicic acid sol, Jap. pat. 19115 (1961).
36. Aleskovskij V.B. Zhurn. prikl. ximii. 1974. T. 47. №10. pp. 2145-2157.
37. Samue`l'son O. Ionoobmenny`e razdeleniya v analiticheskoy ximii [Ion-exchange separation in analytical chemistry]. M.: Ximiya, 1966, 418 p.
38. Karas F., Palikan J. Chem. Prum., 8, 59 (1958).
39. McNally P.H., Rosenberg N.W., Process for Producing a Stable Silica Sol, Pat. US 3113112 (1963),



40. Kiemi H., Nodzaki CC., Method of manufacturing silicic acid sol, sodium sulfide soda, Jap. pat. 6153 (1963).
41. Dirnberger L.A. Process of Preparing an Aqueous Silica Sol, Pat. US 2703314 (1955).
42. Shannon R.F., Manufacture and Stabilization of Colloidal Silicic Acid, Pat. US 3083167 (1963).
43. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Zol'-gel' texnologii. Nanodispersny`j kremnezem. [Sol-gel technology. Nanodisperse silica]. E`l. izd. M. : BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 328 p., ISBN 978-5-9963-1479-9
44. Kudryavcev P.G. Kropacheva M.V., Kavalerova O.B., Pilipenko V.G., Vorob`ev O.A., Kazakova I.L. V sb.: Kompozicionny`e materialy` na osnove dispersny`x sistem, Perm`, 1991, pp. 19-23.
45. Kudryavcev P.G. Vol`xin V.V. V sb. tez. dokl. Seminara: Zol'-gel' processy` polucheniya neorganicheskix materialov, Perm`, 1991, pp.3-5.
46. Kudryavcev P.G. Kropacheva M.V. V sb. tez. dokl. vsesoyuzn. konf.: Fiziko-ximicheskie osnovy` pererabotki bednogo prirodnogo sy`r`ya i otxodov promy`shlennosti pri poluchenii zharostojkix materialov, t.1, Sy`kty`vkar, 1989. p. 21.
47. Kudryavcev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Vol`xin V.V. Poluchenie i stabilizaciya rastvorov oksidov metallov, Seminar: Zol'-gel' processy` polucheniya neorganicheskix materialov, Perm`, 1991, p.33.
48. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides, 6th International Workshop on glass and ceramics from gels, Spain, 1991.
49. Frolov Yu.G., Shabanova N.A. Koll. zh., 1983, N 4, pp. 818-821.
50. Poluchenie i primeneniye gidrozolej kremnezyoma. [Preparation and use of silica hydrosols]. Pod red. prof. Frolova Yu.G. Trudy` MXTI im. Mendeleeva, 1979, p. 37.
51. Lebecv E.N., Kleshhevnikova S.I. Svyazuyushhij material na osnove gidrozolej kremnezyoma dlya proizvodstva tonkogo lit`ya. [Binding material based on hydrosols of silica for the production of thin castings].Trudy` MXTI im. D.I. Mendeleeva, M., 1979, pp. 83—84.
52. Kruchinina L.P., Vazhenin E.B. Czvetny`e metally, 1981, № 9, pp. 51-53.
53. Bronshtejn B.S., Gamza L.B., Kopejkin V.A., Suxarev M.F., Fomichev N.A., Shaxov I.I. Teploizolyacionnaya massa, AS SSSR, № 477149, 1972.
54. Pospelov A.A. V sb.: Xim. podgotovka ogneupornogo sy`r`ya. L., LTI, 1984, pp.72 – 70.



55. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya. [Physics of sintering]. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Nauka., 1984. 312 p.
56. M`shlyayeva L.V., Krasnoshhekov V.V. Analiticheskaya ximiya kremniya. [Analytical chemistry of silicon]. M.: Nauka, 1972. 212 p.
57. Sears G.W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide Analytical Chemistry, 1956, Vol. 28, № 12, p.1981-1983, DOI: 10.1021/ac60120a048
58. Kudryavtsev P., Figovskiy O. Physics and Astronomy, Vol. 5, №1, 2015, pp.1-49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1
59. Kudryavtsev P., Figovskiy O. Nanomaterials based on soluble silicates. Monograph, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p. ISBN 978-3-659-63556-4.
60. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Nanotexnologii v stroitel`stve. 2017. Tom 9, № 4. pp. 74–92. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-74-92.
61. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenerny`j vestnik Dona (Rus), 2014, №2, ch. 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2845.
62. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenerny`j vestnik Dona (Rus), 2015, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2846.
63. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Inzhenerny`j vestnik Dona (Rus), 2015, №1, ch. 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2847.