

УДК 541.64:532.13

Оксана ДЕМЧИНА, Ірина ЄВЧУК

РЕОЛОГІЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

Віскозиметричним методом досліджено в'язкість золь-гель систем на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) за різних умов. Проведений кореляційний аналіз реологічних параметрів досліджуваних золь-гель систем дав змогу прогнозувати час досягнення перколяційної точки залежно від умов проведення процесу.

Ключові слова: золь-гель процес, тетраетоксисилан, регресійний аналіз.

1. Вступ

Сьогодні актуальним завданням полімерного матеріалознавства є пошук раціональних шляхів створення нових матеріалів з комплексом цінних експлуатаційних властивостей для застосування в різних галузях промисловості. Ефективним методом синтезу неорганічних і органо-неорганічних матеріалів є золь-гель технологія, яка має багато переваг: цей метод економічно вигідний (не потребує застосування дорогого обладнання, високих температур), екологічно безпечний (немає високо-токсичних реагентів) [1, 2]. Матеріали, одержані золь-гель технологією, застосовуються у біології, медицині, косметології, електроніці як мембрани паливних елементів і т.ін. [3–6].

Заналізу літератури можна зробити висновок, що окремі стадії золь-гель перетворення потребують подальшого детального вивчення, оскільки багато властивостей одержаних матеріалів: нанорозмірність, монодисперсність, адсорбційні, фізико-хімічні характеристики тощо значною мірою визначаються умовами формування золь-гель матеріалів [7–8].

Інформативним методом дослідження процесу гелеутворення в золь-гель системах є реологічний метод, який дає змогу оцінювати зміни, що відбуваються в системі, за зміною в'язкості. Мета нашої праці – визначити вплив різних чинників на процес гелеутворення в золь-гель системах на основі тетраетоксисилану.

2. Експериментальна частина

Для досліджень використовували: тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ЗАТ “ЕКОС-1», Росія, ТУ 2637-059-444493179-04), етанол (х.ч.), дистильована вода. Як каталізатор процесу гідролізу ТЕОС використали ортофосфорну кислоту (х.ч.).

Готували золь-гель системи додаванням розрахованих кількостей ТЕОС до водно-спиртових розчинів і перемішуванням до візуальної гомогенізації.

Визначення динамічної в'язкості досліджуваних систем проводили за допомогою ротажного віскозиметра RHEOTEST 2.1 (VEB MLW, НДР). Досліджувані системи вносили в кільцевий проміжок між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній нерухомий циліндр поміщали в термостатовану баню для підтримання постійної температури.

Отримували залежність між напругою зсуву τ і швидкістю зсуву D_r . Збільшення швидкості зсуву досягали збільшенням швидкості обертання вимірювального циліндра.

Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням:

$$\eta = \tau / D_r, \quad (1)$$

де η – динамічна в'язкість (Па·с); τ – напруга зсуву (Па); D_r – швидкість зсуву (с^{-1}).

3. Результати та обговорення

Досліджували в'язкість золь-гель систем ТЕОС: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_3PO_4 : H_2O за різних мольних співвідношень компонентів системи. Протягом тривалого періоду гелеутворення вимірювали значення динамічної в'язкості залежно від температури, концентрації каталізатора гідролізу ТЕОС (ортофосфатна кислота) і вихідного складу системи в діапазоні швидкостей обертання робочого циліндра 0,5–243 об/хв.

Відомо, що розчини макромолекул, до яких належать і золь-гель системи, не є ньютонівськими рідинами, тобто їхня в'язкість суттєво залежить від градієнта швидкості гідродинамічного потоку. Вимірювана в'язкість розчину макромолекул залежить не лише від сил тертя між шарами рухомої рідини, а й від зсувної деформації макромолекул. Відповідно можна умовно виділити фрикційну та пружну складові в'язкості.

У [9] в рамках статистики випадкових блукань без самоперетинання запропоновано рівняння, яке описує градієнтну залежність в'язкості η розчинів макромолекул

$$\eta = \eta_o + \eta_s \frac{1 - \exp(-b/\omega)}{1 + \exp(-b/\omega)}, \quad (2)$$

де η_o і η_s – фрикційна і пружна складові вимірюваної в'язкості η , відповідно; коефіцієнт b

$$b = \frac{R_m}{\pi r t^*}; \quad (3)$$

t^* – характеристичний час обертання і зсувної деформації конформаційного об'єму макромолекул; R_m – конформаційний радіус макромолекули; r – радіус робочого циліндра.

Характеристичний час t^* зсувної деформації макромолекули залежить від кількості ланок у макромолекулі, концентрації макромолекул в розчині і прямо пропорційний характеристичному часу сегментального руху.

Під час гелеутворення безперервно відбувається зміна концентрації макромолекул в системі, а також їхніх конформацій, тому можемо визначати значення фрикційної та пружної складових в'язкості і коефіцієнта b тільки в певний момент часу.

Отож, враховуючи наведені вище вирази, вивчення динаміки в'язкості золь-гель системи і її залежності від кутової швидкості ω обертання робочого циліндра дає змогу оцінити фрикційну і пружну складові в'язкості й оцінити динамічні властивості макромолекул.

Приклади експериментально визначених та обчислених за рівнянням (2) градієнтних залежностей в'язкості золь-гель систем зображено на рис. 1. Це дало змогу обчислити значення пружної та фрикційної складових в'язкості, а також параметра b за різних умов методом оптимізації у програмі ORIGIN 5.0 з точністю $\pm 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\pm 0,0001 \text{ с}^{-1}$ (табл. 1).

Розраховані параметри η_0 , η_s для досліджуваних систем наведені на рис. 2–4.

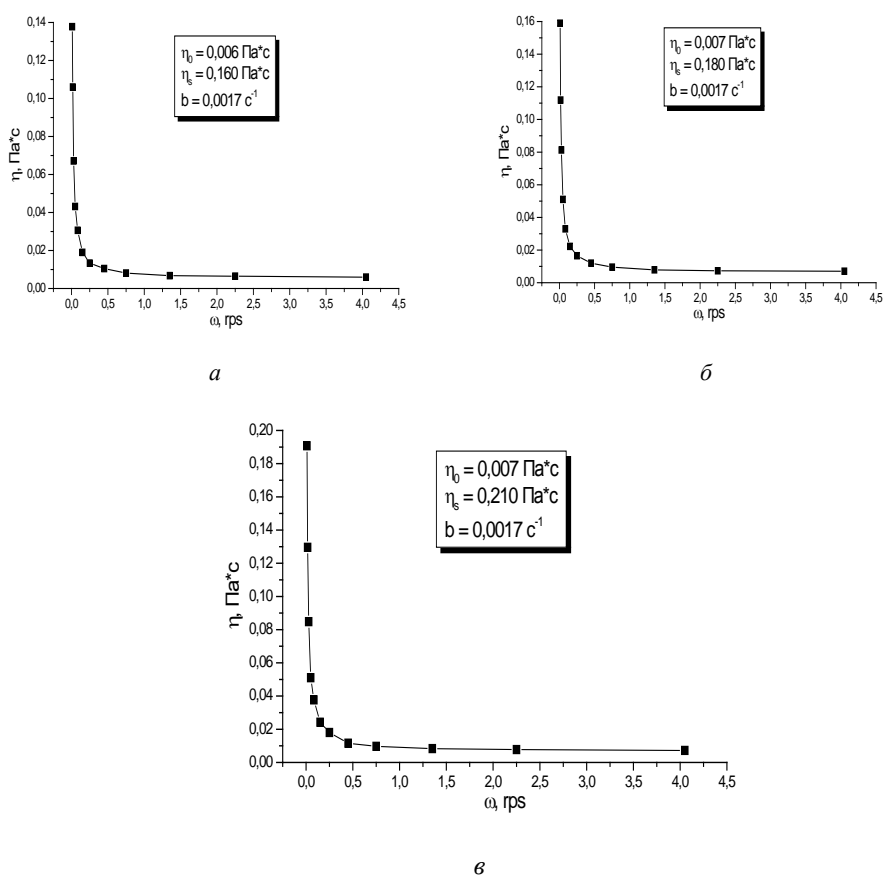
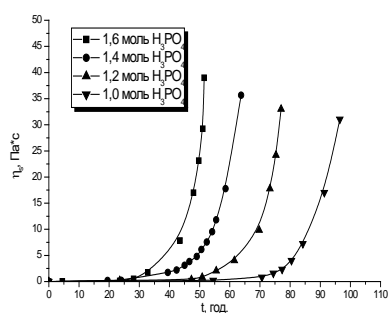


Рис. 1. Градієнтна залежність в'язкості системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3:\text{X}:12$ (моль) зарізної концентрації кислоти: а) $\text{X} = 1,2$; б) $\text{X} = 1,4$; в) $\text{X} = 1,6$; $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ (точки – експериментальні дані, лінії – обчислені значення за рівнянням (4.7)).

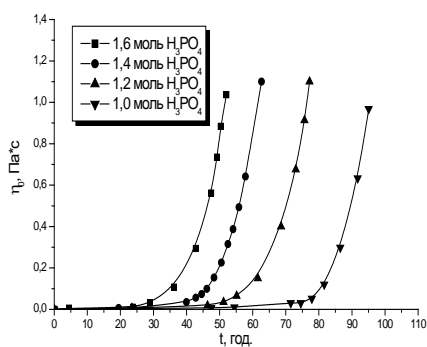
Таблиця 1

Реологічні параметри золь-гель систем

№ з/п	Співвідношення компонентів ТЕОС:С ₂ Н ₅ ОН:Н ₃ РО ₄ :Н ₂ О, моль	T, °С	η_o , Па·с	η_s , Па·с	b, с ⁻¹
1	1:3:1,2:12	35	0,006	0,160	0,0017
2	1:3:1,4:12	35	0,007	0,180	0,0017
3	1:3:1,6:12	35	0,007	0,210	0,0017
4	1:3:1,2:12	40	0,008	0,715	0,0048
5	1:3:1,4:12	40	0,007	0,404	0,0097
6	1:3:1,6:12	40	0,008	0,715	0,0048
7	1:3:1,2:12	45	0,010	0,220	0,0018
8	1:3:1,4:12	45	0,021	0,300	0,0016
9	1:3:1,6:12	45	0,140	6,500	0,0003
10	1,1:3:1,4:12	45	0,007	3,200	0,0020
11	0,9:3:1,4:12	45	0,010	0,200	0,0017
12	0,8:3:1,4:12	45	0,006	0,160	0,0017
13	0,7:3:1,4:12	45	0,005	0,170	0,0016
14	0,6:3:1,4:12	45	0,006	0,200	0,0017
15	0,4:3:1,4:12	45	0,0400	0,130	0,0020



а



б

Рис. 2. Залежність η_s (а) і η_o (б) системи ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О = 1:3:Х:12 (моль) від часу при різних концентраціях Н₃РО₄; t = 40 °С.

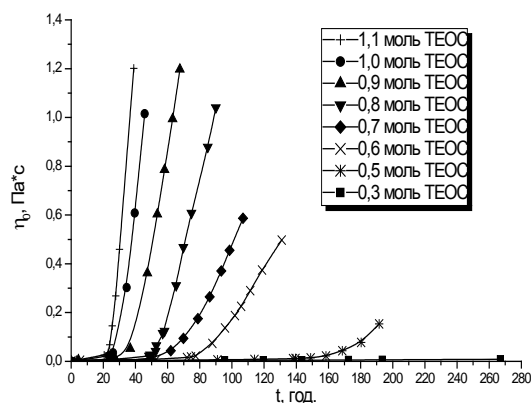


Рис. 3. Залежність η_D системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = \text{X}:3:1,4:12$ (моль) від часу за різних концентрацій TEOS ; $t = 45$ °C.

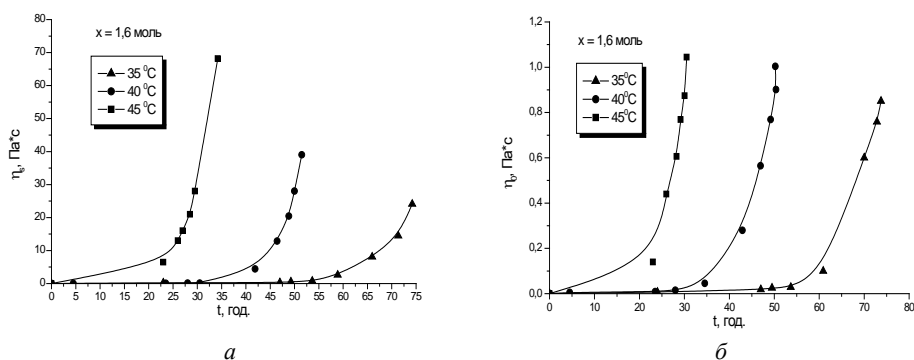


Рис. 4. Залежність η_S (а) і η_D (б) системи $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:3:1,6:12$ (моль) від часу за різних температур.

Як видно з рисунків, всі криві мають дві ділянки. Пологій ділянці відповідає поступове зростання в'язкості системи, зумовлене реакціями поліконденсації продуктів гідролізу TEOS . Різка зміна нахилу кривих η_S-t і η_D-t відповідає початку гелеутворення. За графіками знайшли час досягнення перколяційної точки, який відповідає початку перекривання конформаційних об'ємів макромолекул, що структурує золь-гель систему.

З аналізу одержаних результатів випливає, що пружна складова в'язкості у всіх випадках більша від фрикційної складової, що свідчить про переважаючий вплив на в'язкість системи зсувної деформації олігомерних і полімерних молекул $(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)_n$, які можуть містити бокові групи $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ і $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

За температурними залежностями часу досягнення перколяційної точки знайшли інтегральну енергію активації гелеутворення узоль-гель системах – $E =$

67,4 кДж/моль (рис. 5). Цю енергію активації не можна зарахувати до конкретної реакції, оскільки гелеутворення залежить від швидкості гідролізу, конденсації алкоксисилану та дифузії кластерів.

Значення енергії активації гелеутворення близьке до значення енергії активації поліконденсації (експериментально визначено 76,8 кДж/моль), що свідчить про лімітуючий вклад швидкості реакцій поліконденсації у сумарний золь-гель процес у цих системах.

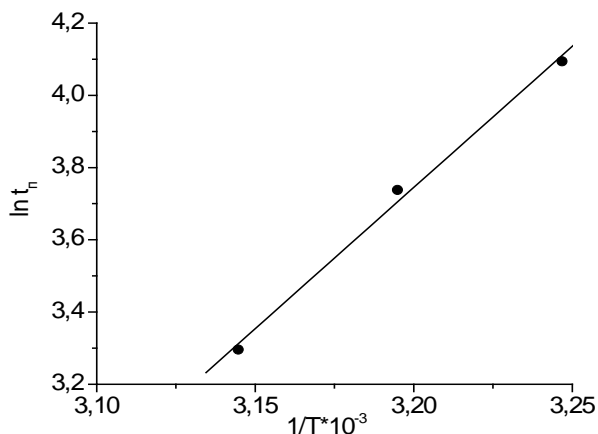


Рис. 5. Температурна залежність часу гелеутворення в координатах рівняння Арреніуса для системи ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О = 1:3:1,4:12 (моль).

Отриманий масив експериментальних даних з визначення η_o , η_s , b і часу перколяції t_n подано в табл. 2. Він дає змогу провести кореляційний і регресійний аналіз залежностей цих величин від початкового складу реакційної суміші, температури та тривалості золь-гель процесу.

З'ясували оптимальне співвідношення між концентрацією каталізатора і ТЕОС, а також визначили найкращий розчинник для цієї системи (етиловий спирт). Для кореляційних досліджень використовували ці співвідношення.

Умови проведення золь-гель процесу найбільше впливають на час перколяції. Тому найцікавішим є визначення регресійної залежності часу перколяції від умов проведення золь-гель процесу і реологічних характеристик реакційної суміші. Було проведено кореляційний та регресійний аналіз залежності часу перколяції від складу реакційної суміші, температури, складових в'язкості реакційної суміші (їхні значення брали до часу перколяції).

Внаслідок проведеного кореляційного аналізу виявили, що на час перколяції статистично значимого впливу реологічні характеристики реакційної суміші не мають. Парні коефіцієнти лінійної кореляції між часом перколяції t_n і η_o , η_s , b не перевищували 0,25.

Перехід золю в гель (час перколяції) означає, що в системі сформувалась достатня кількість макромолекул для того, щоб вони почали взаємодіяти між собою. Оскільки макромолекули SiO_x(OH)_y(OR)_z формуються завдяки реакції полі-

конденсації, то відсутність стохастичного зв'язку часу перколяції від в'язкісних характеристик реакційної суміші означає, що реакція відбувається в режимі кінетичного контролю. Цей факт добре узгоджується зі значеннями енергії активації гелеутворення 54–65 кДж/моль, які характерні для кінетичної області. Це підтверджується і тим, що внаслідок кореляційного аналізу було виявлено залежність часу перколяції від початкової концентрації реагентів.

Таблиця 2

Час перколяції золь-гель систем за різних умов

T , К	C , моль/л	$n_{\text{ТЕОС}}$, моль	t_n , год
318	17,5	0,063	24,0
318	17,4	0,058	28,0
318	17,3	0,052	44,5
318	17,2	0,047	51,5
318	17,1	0,041	65,0
318	17,0	0,035	89,0
318	16,9	0,030	162,0
313	17,6	0,057	31,0
313	17,4	0,058	42,0
313	17,2	0,058	53,5
313	17,0	0,059	74,0
308	17,6	0,057	58,5
313	17,6	0,057	31,0
318	17,6	0,057	20,0
308	17,4	0,058	72,5
313	17,4	0,058	42,0
318	17,4	0,058	28,0
308	17,2	0,058	80,0
313	17,2	0,058	53,5
318	17,2	0,058	35,0

На підставі експериментальних даних була побудована регресійна залежність, яка дає змогу прогнозувати час перколяції від умов проведення процесу

$$\ln t_n = (40 \pm 6) - (23 \pm 2) \cdot \ln C - (1,5 \pm 0,14) \cdot \ln n_{\text{ТЕОС}} + (8500 \pm 500) \cdot \frac{1}{T}, \quad (4)$$

де C – загальна концентрація реагентів, моль/л; $n_{\text{ТЕОС}}$ – мольна частка ТЕОС; T – температура, К.

Якість екстраполяції експериментальних даних зображено на рис. 6.

Аналіз за Фішером підтверджує адекватність цього рівняння.

Це рівняння допомагає оцінити час перколяції в реакційних сумішах різного складу і за різних температур в діапазоні умов 0,35–1,4 моль ТЕОС, 25–60 °С. Крім того, рівняння засвідчує, що збільшення концентрації реагентів суміші і,

зокрема концентрації ТЕОС, приводить до зменшення часу перколяції. Підвищення температури теж веде до зменшення часу перколяції.

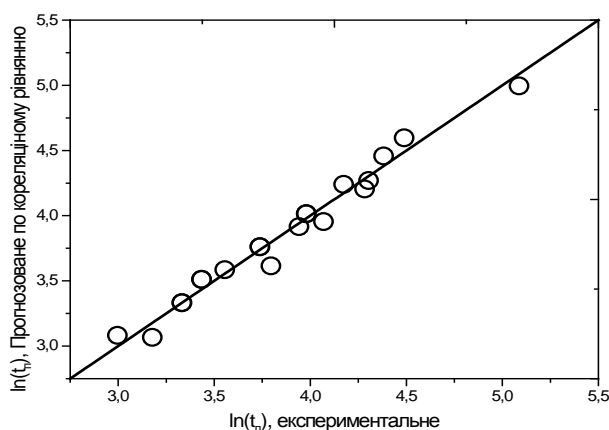


Рис. 6. Залежність експериментальної та прогнозованої за кореляційним рівнянням (4) величин $\ln(t_n)$.

Крім того, з кореляційного аналізу видно, що до точки гелеутворення значення η_o і η_s не мають стохастичного зв'язку між собою, а після точки гелеутворення такий стохастичний зв'язок між ними виявляється з достатньо значною величиною коефіцієнта парної кореляції ($R = 0,789$). Проведені оцінки масиву даних дають підстави вважати це значення коефіцієнта кореляції статистично значимим і це свідчить про зв'язок між цими величинами.

Причиною виникнення такого зв'язку між пружною та фрикційною складовими в'язкості може бути продовження проходження конденсаційних процесів уже після утворення гелю, що супроводжується виникненням ковалентних зв'язків між макромолекулами та утворенням просторової сітки. Цей процес повинен приводити одночасно до збільшення фрикційної та пружної складової в'язкості (рис. 7).

Кореляційний аналіз значення b від умов синтезу та складових в'язкості виявив, що значення цієї величини не залежить від η_o , η_s до та після порогу перколяції. З'ясовано, що до порогу перколяції основним чинником, що визначає b , є концентрація ТЕОС. На рис. 8 зображено залежність b від початкової концентрації ТЕОС.

З наведених даних можна побачити, що ці величини пов'язані між собою досить тісною прямо пропорційною залежністю ($R = 0,993$). Оскільки значення коефіцієнта b визначається за рівнянням (3), а процес, як було показано вище, відбувається в кінетичній області, то збільшення значення b можна пояснити тим, що збільшення початкової концентрації ТЕОС сприяє збільшенню гідродинамічного радіуса макромолекули, де значення t^* від збільшення концентрації ТЕОС суттєво не залежить, бо визначається величиною сегмента. Така характеристика до порогу перколяції суттєво не залежить від умов синтезу.

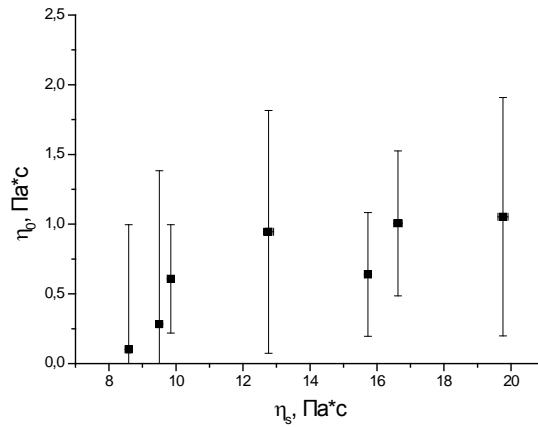


Рис. 7. Залежність пружної η_s і фрикційної η_0 складових в'язкості ЗГС після порогу перколяції.

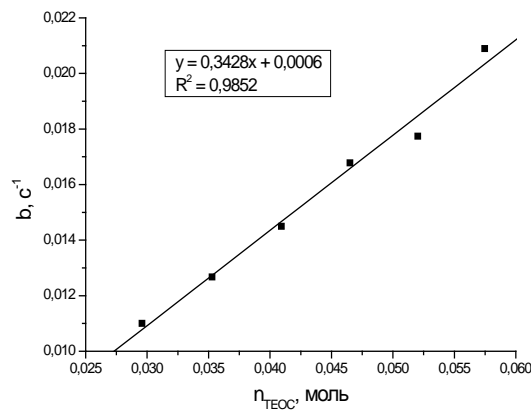


Рис. 8. Залежність значення коефіцієнта b від початкової концентрації ТЕОС до часу перколяції t_n .

Після порогу перколяції залежність коефіцієнта b від початкової концентрації ТЕОС не простежується. Коефіцієнт парної кореляції між цими двома параметрами не перевищує 0,25, що може означати дуже слабкий стохастичний зв'язок між цими двома чинниками.

Головний чинник, який визначає значення коефіцієнта b після порогу перколяції, є час, за якого досягається перколяція. Про це свідчать дані, зображені на рис. 9, на якому показана залежність коефіцієнта b від t_n . З наведеного графіка можна побачити, що значення коефіцієнта b обернено пропорційне часу перколяції з коефіцієнтом лінійної кореляції $R = 0,989$.

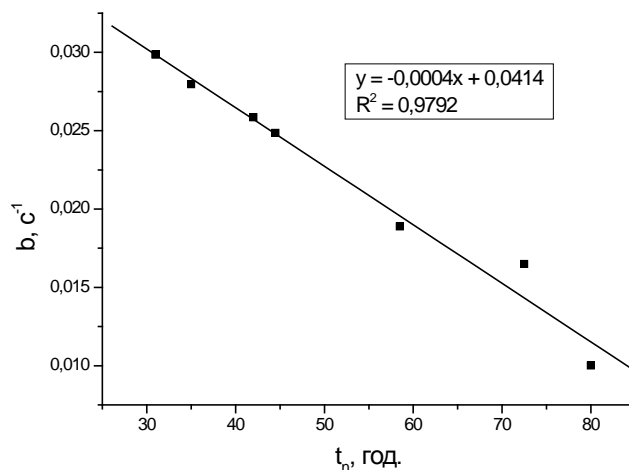


Рис. 9. Залежність значення коефіцієнта b від початкової концентрації ТЕОС після часу перколяції t_n .

Отже, спостерігається зміна чинника впливу на цей параметр при переході системи з золю в гель. Внаслідок утворення просторової сітки домінуючим чинником за рівнянням (3) стає не гідродинамічний радіус макромолекули, а збільшення t^* . Така зміна добре узгоджується з залежністю значення b від часу формування системи, де простежувався мінімум значення b в області, близькій до часу перколяції.

4. Висновки

Дослідження динаміки в'язкості золь-гель систем на основі ТЕОС дало змогу визначити пружну та фрикційну складові в'язкості золь-гель систем на основі тетраетоксисилану під час золь-гель перетворення. Зміна в'язкості золь-гель систем має перколяційний характер. Час досягнення перколяційної точки зменшується зі збільшенням температури, збільшенням концентрації ТЕОС і каталізатора в системі. Виведено кореляційне рівняння, яке дало підстави прогнозувати час досягнення перколяційної точки у даних золь-гель системах за різних умов.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Шилова О.А., Шилов А.А.* Нанокompозиційні оксидні і гібридні органо-неорганічні матеріали, одержувані золь-гель методом. Синтез. Властивості. Застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9–83.
2. *Максимов А.И., Мошиников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель технологии нанокompозитов // С.-Пб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – С. 156.
3. *Biorelated polymers and gels* / Ed. by T. Okano. San Diego: Acad. Press, 1998. – 568 p.
4. *Althues H., Henle J., Kaskel S.* Functional inorganic nanofillers for transparent polymers // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 1454–1465.

5. *Wichterle O.* Soft contact lenses // Ed. by M. Ruben, New York: Wiley, 1978.
6. *Мальцева Т.В.* Неорганические протонпроводящие наноматериалы: перспективы применения в мембранных топливных элементах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 875–894.
7. *Помогайло А.Д.* Гібридні полімер-неорганічні нанокомпозити // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 60–89.
8. *Ганчо А.В., Маслюк А.С., Левицький В.Є.* Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель переходу водорозчинних силікатів // Вісник НУ «Львівська політехніка», 2011. – С. 418–422.
9. *Medvedevskikh Yu.G., Voronov S.A., Zaikov G.E.* Conformation of Macromolecules. Thermodynamic and Kinetic demonstrations. Nova Science Publishers, Inc. N.Y., 2007. – P. 249.

SUMMARY

Oksana DEMCHYNA, Iryna YEVCHUK

RHEOLOGY OF SOL-GEL SYSTEMS BASED ON TETRAETHOXYSILANE

*L.M. Lytvynenko institute of physical-organic chemistry and coal chemistry
National Academy of Science of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine;
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

Investigation of the viscosity of sol-gel systems based on tetraethoxysilane allowed to reveal the changes in elastic and frictional components of viscosity for these systems and to identify factors that affect the process of gelation. It was established that the change in viscosity of sol-gel systems has percolation character. The time of achievement of percolation point depends on the system composition and temperature of the process: with increasing of temperature the time of achievement of percolation point decreases; increase in TEOS concentration also leads to decreasing of the time of achievement of percolation point. Suggested correlation equation predicts the time of achievement of percolation point in investigated sol-gel systems under different conditions and may be used at obtaining of inorganic and organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel technique.

Keywords: sol-gel process, tetraethoxysilane, regression analysis.

Стаття надійшла 09.12.2013.
Після доопрацювання 24.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.