

743 с. 9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
10. Гарибян И. И. Общая и неорганическая химия / И. И. Габирян. – Ташкент, 2009. – 310 с.
11. Mitra P. Structural and Morphological Characterization of ZnO thin Films Synthesized by SILAR / P. Mitra, S. Mondal // Progress in Theoretical and Applied Physics. – 2013. – Vol. 1. – P. 17–31.
12. Huang S. M. One-step growth of structured ZnO thin films by chemical bath deposition in aqueous ammonia solution / S. M. Huang, Z. Q. Bian, J. B. Chu // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol 42. – P. 1–6.

УДК 544.022.822

І. Ю. Євчук

Відділення фізико-хімії горючих копалин
ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОСТІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ

© Євчук І. Ю., 2014

Методом віскозиметрії досліджено динаміку в'язкості золь-гель систем тетраетоксисилан (ТЕОС) – розчинник – вода під час гелеутворення. Встановлено вплив різних чинників (температури, концентрації вихідних речовин і каталізатора золь-гель процесу) на швидкість гелеутворення. Вимірювання градієнтної залежності в'язкості дозволило методом оптимізації в програмі ORIGIN 5.0 визначити пружну і фрикційну компоненти в'язкості. Оцінено інтегральну енергію активації процесу гелеутворення в золь-гель системах.

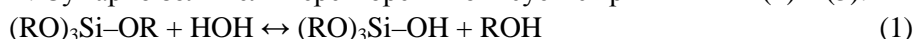
Ключові слова: золь-гель процес, тетраетоксисилан, в'язкість, градієнтна залежність в'язкості, енергія активації.

The sol-gel systems of tetraethoxysilane (TEOS) – solvent – water systems at gelation viscosity dynamics has been investigated by means of viscosimetry. The influence of different factors (temperature, concentration of initial substances and the sol-gel process initiator) on the gelation rate has been established. The measurement of viscosity gradient dependence allowed to determine an elastic and friction components of viscosity using optimization method in the ORIGIN 5.0. program. An integral activation energy of gelation process in the investigated sol-gel systems has been evaluated.

Key words: sol-gel process, tetraethoxysilane, viscosity, viscosity gradient dependence, activation energy.

Вступ. Віскозиметричний метод дослідження широко застосовується для дослідження реологічних властивостей систем, що структуруються, зокрема, гелів. Тому доцільним є застосування цього методу при вивченні золь-гель перетворень, які останнім часом стали основою технологічних процесів одержання наноматеріалів різноманітного призначення.

Зміна в'язкості золь-гель систем у часі зумовлена процесами гелеутворення. Гелеутворення в золь-гель системах на основі алкоксисиланів відбувається під час паралельних хімічних і фізичних процесів. Виділяють дві стадії процесів: гідроліз алкоксисиланів і поліконденсація продуктів гідролізу та вихідних речовин. Сумарно золь-гель перетворення описується рівняннями (1) – (3):





У результаті реакції гідролізу (рівн. (1)) алкоксидні групи –OR заміщаються гідроксильними –ОН-групами. Потім відбуваються реакції поліконденсації, в яких беруть участь силанольні групи, утворюючи силосанові зв'язки (–Si–O–Si–) і побічні продукти – воду (рівн. (2)) та спирт (ROH) (рівн. (3)). У разі неповного гідролізу поліконденсація відбувається паралельно з реакцією гідролізу. Нанорозмірні продукти поліконденсації алкоксисиланів загальної формули $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ мають високу реакційну здатність і, сполучаючись між собою, утворюють кремнеземний каркас.

Згідно із сучасними уявленнями процес формування структури гелю при золь-гель перетворенні відбувається шляхом утворення і еволюції фрактальних агрегатів (утворення фрактальної структури золю, ріст фрактальних агрегатів до їх зіштовхування один з одним і зчеплення між собою). Поблизу точки гелеутворення випадково розташовані сусідні кластери, які складаються з полімерів або агрегатів частинок, об'єднуються, утворюючи єдину структурну сітку. Точка гелеутворення відповідає порогу протікання (перколяції), коли утворюється єдиний стягуючий кластер, що розширюється по всьому об'єму золя. Після проходження точки гелеутворення золь втрачає рухливість і застигає, перетворюється у так званий “мокрый” гель. Точці перколяції відповідає така концентрація макромолекул і такий їхній конформаційний розмір, при яких починають перекриватись конформаційні об'єми макромолекул. Це приводить до різкого зростання в'язкості золь-гель системи.

У ранніх роботах було нагромаджено багато експериментальних даних із вивчення впливу різних чинників на час гелеутворення у золь-гель системах [1–3]. Для гелів на основі алкоксидів кремнію було встановлено, що зростання температури, концентрації алкоксиду, співвідношення вода: алкоксид, а також зменшення розміру алкоксигруп сповільнює гелеутворення. Температурну залежність гелеутворення описували за допомогою рівняння Арреніуса.

Автори [4] вивчали гелеутворення в розчинах, що містили тетраметоксисилан (ТМОС), тетраетоксисилан (ТЕОС) і тетрапропоксисилан (ТПОС) у розчинниках без каталізатора або з каталізаторами HCl, HF за різних температур у закритих системах. Енергія активації гелеутворення, визначена в температурному інтервалі 0 – 70°C за рівнянням Арреніуса, становила 9,1 – 19,5 ккал/моль.

Автори [5] спостерігали збільшення часу гелеутворення у золь-гель системах на основі ТЕОС під час додавання до них метакрилоксипропілтриметоксисилану (МПС). Гідролізований МПС впроваджувався в сітку гелю і значно впливав на процес структуроутворення. Менша функціональність МПС порівняно з ТЕОС, а також стеричні бар'єри акрилатних груп приводять до значного збільшення часу гелеутворення.

Для оцінки динамічної в'язкості золів титанату барію залежно від часу золь-гель процесу і кількості гідролізуючого агента – води – в системі автори [6] запропонували реокінетичну модель:

$$\eta = \eta_0 (1 + c_{\text{mno}} k_{\text{pc}} \tau)^\alpha, \quad (4)$$

де c_{mno} – початкова концентрація мономера, η_0 – початкова в'язкість системи, k_{pc} – швидкість реакції поліконденсації, τ – затрачений час, $\alpha = 1$ до критичної величини концентрації полімеру, $\alpha = 3,4$ для величин концентрації полімеру, більших від критичної. Запропонована модель задовільно узагальнювала експериментальні результати.

На основі експериментальних даних розвивались два теоретичні підходи до опису процесу гелеутворення: рівноважні моделі – класична теорія (теорія середнього поля) і теорія перколяції, які передбачають поведінку золь-гель систем поблизу точки гелеутворення [7], а також кінетичні моделі росту і агрегації кластерів, що базуються на аналізі Смолуховського [8]. Сьогодні розвиваються фрактальні теорії в'язкості колоїдних розчинів [9, 10], однак, часто у пропозованих формулах присутні довільно вибрані параметри, іноді є поганий збіг з експериментом. Тому необхідні подальші як експериментальні, так і теоретичні дослідження цих процесів.

Отже, в'язкість золь-гель систем дає інформацію про зміни в золь-гель системі, зокрема, на стадії гелеутворення. Реологічні дослідження дозволяють оцінити вплив різних чинників на перебіг золь-гель процесу і запропонувати моделі, які в результаті задовільно описували б динаміку в'язкості.

Експериментальна частина. Для досліджень використовували такі реактиви: тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ЗАТ “ЕКОС-1”, Росія, ТУ 2637-059-444493179-04), етанол (“х.ч.”), ортофосфорна кислота (“х.ч.”), дистильована вода.

Визначали динамічну в'язкість досліджуваних систем за допомогою ротаційного віскозиметра RHEOTEST 2.1 (VEB MLW, НДР). Ротаційний віскозиметр є двосистемним пристроєм: досліджуваний матеріал можна випробовувати на його реологічні характеристики або за допомогою циліндричних вимірювальних пристроїв, або за допомогою конусо-пластинчатого вимірювального пристрою.

Циліндричний вимірювальний пристрій реалізує систему Searle-Couetta. Досліджуваний матеріал поміщається в кільцевий зазор, що утворюється між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній нерухомий циліндр радіусом R слугує вимірювальною ємністю. У нього поміщали вимірювані рідини, а сам циліндр поміщався з метою підтримання постійної температури в термостатовану баню, під'єднану до рідинного циркуляційного термостата. При цьому забезпечувалось бездоганне термостатування вимірювального зазору.

Для матеріалів із структурною в'язкістю, якими є золь-гель системи, знімають залежність між напругою зсуву τ і швидкістю зсуву D_t для того, щоб можна було характеризувати матеріал з погляду його реологічних властивостей. Вимірювання починали з малих значень швидкості зсуву і відраховували покази на індикаторному приладі. Збільшення швидкості зсуву досягалось збільшенням швидкості обертання вимірювального циліндра чи конуса (у випадку гелів) шляхом перемикання редуктора.

Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням:

$$\eta = \tau / D_t, \quad (5)$$

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

Результати та обговорення. Золь-гель систему $\text{TEOS}:1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2: \text{H}_3\text{PO}_4: \text{H}_2\text{O}$ готували, змішуючи реагенти у відповідних співвідношеннях. Вивчення в'язкості золь-гель систем передбачало: а) вимірювання в'язкості в часі при великих кутових швидкостях ω обертання робочого циліндра ($\omega = 4,05$ об/с); б) вимірювання градієнтної залежності в'язкості, тобто в'язкості систем при різних ω (0,5 – 243 об/хв.).

Вивчена динаміка в'язкості залежно від температури при постійному вихідному складі системи (рис. 1); залежно від розчинника за постійної температури і вихідного складу системи (рис. 2). залежно від концентрації каталізатора H_3PO_4 за постійного співвідношення $\text{TEOS}: 1,4\text{-діоксан}: \text{вода}$ і постійної температури (рис. 3).

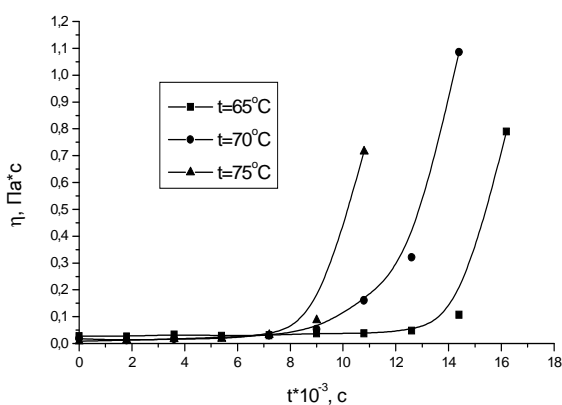


Рис. 1. Зміна в'язкості системи $\text{TEOS}: 1,4\text{-діоксан}: \text{H}_3\text{PO}_4: \text{H}_2\text{O} = 1:4:0,8:6$ (моль) в часі за різних температур

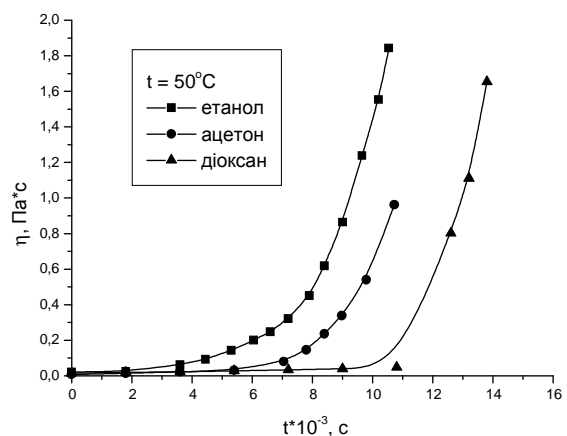


Рис. 2. Зміна в'язкості систем $\text{TEOS}: \text{розч.}: \text{H}_3\text{PO}_4: \text{H}_2\text{O} = 1:4:1,6:6$ (моль) в часі залежно від природи розчинника

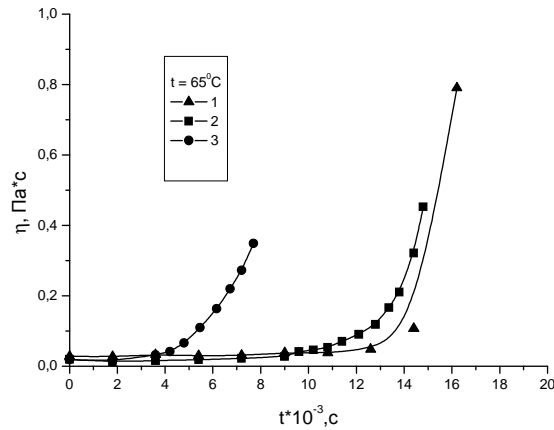


Рис. 3. Зміна в'язкості в часі для систем з різним вмістом H_3PO_4 :
 1 – ТЕОС:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O = 1:4:0,8:6 (моль);
 2 – ТЕОС:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O = 1:4:1,2:6 (моль);
 3 – ТЕОС:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O = 1:4:1,6:6 (моль); $\omega = 4,05$ об/с

Як видно з рис. 1 – 3, криві зміни в'язкості в часі мають типовий вигляд: вони складаються з ділянки з дуже повільним зростанням в'язкості і наступної ділянки з різким її ростом. Лінеаризуючи інші ділянки, можна оцінити час t_n досягнення перколяційної точки, що відповідає початку перекривання конформаційних об'ємів макромолекул. Одержані дані наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Динаміка структування золь-гель систем

№	Склад системи	Вміст H_3PO_4 (моль)	Темп., °C	Час t_n , хв.
1	ТЕОС:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O = 1: 4: X: 6	0,8	65	210
		1,2		180
		1,6		80
2	ТЕОС:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O	0,8	65	210
			70	150
			75	120
3	ТЕОС: C_2H_5OH : H_3PO_4 : H_2O	1,6	50	110
4	ТЕОС: CH_3COCH_3 : H_3PO_4 : H_2O			130
5	ТЕОС:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O			180

Із збільшенням концентрації каталізатора у золь-гель системі характеристичний час t_n досягнення перколяційної точки різко зменшується. Оскільки розмір і концентрація макромолекул залежать від швидкості реакцій поліконденсацій (2) і (3), можна зробити висновок про каталітичний характер цих реакцій.

Каталітичний характер реакцій поліконденсацій проявляється і в значній залежності динаміки в'язкості від природи розчинника (рис. 2). Найшвидше процес структування відбувається в середовищі етанолу, повільніше в 1,4-діоксані. Це свідчить про велике значення ефекту сольватації під час утворення проміжних речовин у постадійному каталітичному процесі реакцій поліконденсацій.

Вплив температури на динаміку в'язкості досліджуваних золь-гель систем показаний на рис. 1. Як і варто було очікувати, з ростом температури характеристичний час t_n досягнення перколяційної точки зменшується, що свідчить про значну залежність швидкостей реакцій поліконденсацій від температури.

Температурна залежність часу гелеутворення може бути описана рівнянням Арреніуса:

$$\ln(t_g) = A + E / RT, \quad (6)$$

де E – енергія активації процесу гелеутворення.

Експериментально встановлена енергія активації становить 54,7 кДж/моль (рис. 4). Ця енергія активації не може бути зарахована до конкретної реакції, оскільки гелеутворення залежить від швидкості гідролізу, конденсації алкоксисилану та дифузії кластерів. Тим не менше вона характеризує процес загалом.

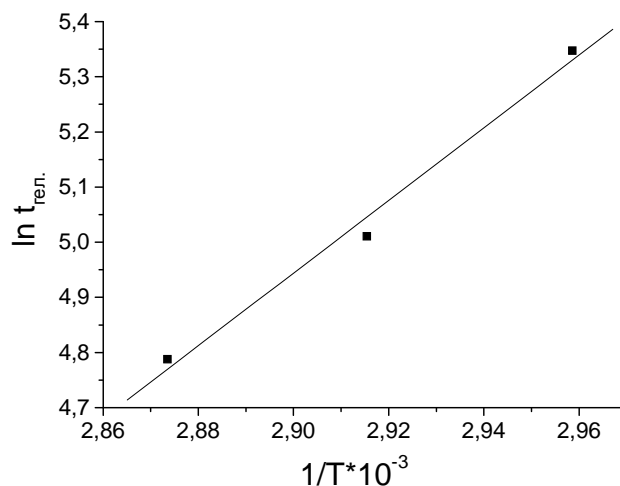


Рис. 4. Температурна залежність часу гелеутворення в золь-гель системі
TEOS:1,4- $C_4H_8O_2$: H_3PO_4 : H_2O = 1:4:0,8:6 (моль) в координатах рівняння Арреніуса

Золь-гель системи належать до неньютонівських рідин, тобто їхня в'язкість істотно залежить від градієнта швидкості гідродинамічного потоку. Вимірювана в'язкість залежить не лише від сил тертя між шарами рухомої рідини, а й від зсувної деформації макромолекул. Відповідно можна умовно виділити фрикційну і пружну складові в'язкості. Якраз наявність останньої зумовлює залежність вимірюваної в'язкості золь-гель систем від величини градієнта швидкості гідродинамічного потоку.

У роботі [11] запропоновано рівняння градієнтної залежності в'язкості η розчинів макромолекул:

$$\eta = \eta_o + \eta_s \frac{1 - \exp(-b / \omega)}{1 + \exp(-b / \omega)}, \quad (7)$$

де η_o – фрикційна складова в'язкості; η_s – пружна складова в'язкості; b – коефіцієнт, який характеризує сегментальний рух макромолекул.

Вимірювання градієнтної залежності в'язкості золь-гель систем в інтервалі швидкостей обертання робочого циліндра 0,5 – 243 об/хв. дозволило методом оптимізації в програмі ORIGIN 5.0 оцінити фрикційну та пружну складові в'язкості для кожного випадку, а також коефіцієнт b . Приклади експериментально вимірянних градієнтних залежностей в'язкості, а також розраховані величини наведені на рис. 5.

З аналізу одержаних даних виявлено слабку залежність η_o і помітну η_s від природи розчинника. При цьому найбільше значення η_s спостерігається в середовищі спирту, найменше – в середовищі діоксану. У той же час параметр b практично не залежить від природи розчинника. Отже, великі значення η_s в спирті пов'язані не із зміною характеристичного часу τ сегментального руху, а із збільшенням розміру і концентрації макромолекул, що добре узгоджується з характером динаміки зміни в'язкості в часі (рис. 3, 4).

Залежно від кількості каталізатора в системі значення η_o і η_s змінюються, однак, значення коефіцієнта b залишається практично незмінним.

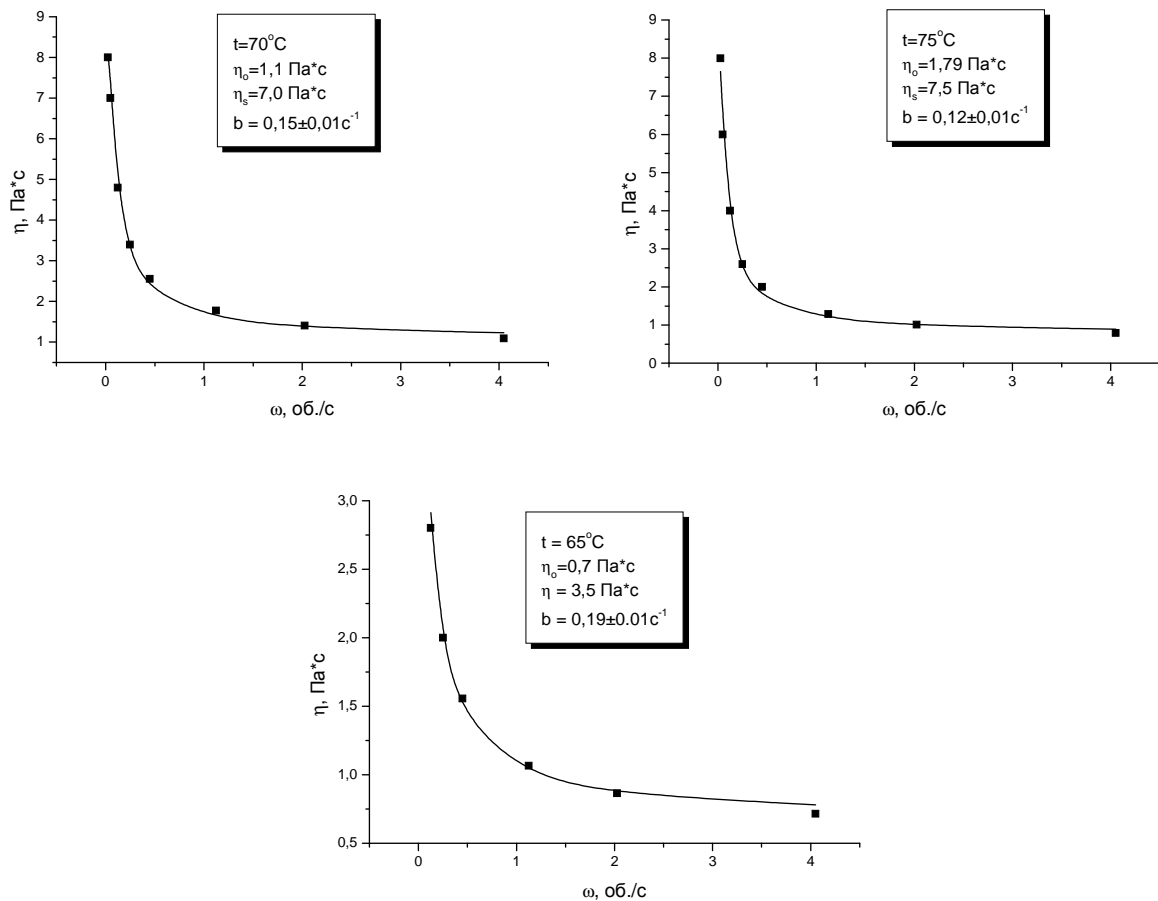


Рис. 5. Градієнтні залежності в'язкості системи
 ТЕОС:1,4-діоксан: H_3PO_4 : H_2O = 1:4:0,8:6 (моль) за різних температур
 (точки – експериментальні дані, лінії – обчислені значення за рівн. (7))

Результати розрахунку η_0 і η_s і коефіцієнта b за експериментальними кривими градієнтної залежності в'язкості, наведені в табл. 2, показують істотну залежність параметра b від температури. Можна стверджувати, що залежність параметра b від температури переважно визначається золь-гель перетвореннями у системі, які впливають на сегментальний рух макромолекул.

Таблиця 2

Значення η_0 , η_s і b для досліджуваних золь-гель систем

№ з/п	Темп., °С	Розчинник	Склад системи ТЕОС: розч.: к-та: H_2O (моль)	η_0 , Па*с	η_s , Па*с	b , с ⁻¹
1	65	Діоксан	1:4:0,8:6	0,70	3,50	0,19±0,010
2	70	-"-	-"-	1,10	7,00	0,15±0,010
3	75	-"-	-"-	1,79	7,50	0,12±0,010
4	50	-"-	1:4:1,6:6	1,10	4,50	0,07±0,005
5	50	Ацетон	-"-	1,70	12,50	0,06±0,010
6	50	Спирт	-"-	1,90	22,00	0,07±0,002
7	65	Діоксан	1:4:1,2:6	1,19	3,60	0,12±0,020
8	65	-"-	1:4:1,6:6	1,20	4,70	0,10±0,003

Вузькі межі зміни фрикційної складової в'язкості як функції концентрації каталізатора, природи розчинника і температури вказують на те, що досліджені на градієнтну залежність розчини

до точки перколяції є напіврозбавленими. Майже у всіх випадках пружна складова в'язкості значно перевищує фрикційну складову, причому спостерігається істотна залежність від природи розчинника.

Висновки. Вивчення градієнтної залежності в'язкості золь-гель систем дозволило визначити фрикційну η_f і пружну η_e складові в'язкості золь-гель систем і параметр b залежно від температури і вихідного складу золь-гель системи. Характеристичний час досягнення перколяційної точки – t_n , коли відбувається гелеутворення, залежить від температури, вмісту ортофосфорної кислоти в системі, а також від розчинника. Енергія активації процесу гелеутворення становить 54,7 кДж/моль.

1. Шилов В. В., Шилова О. А., Гомза Ю. П. *Современные представления о фрактальной структуре нанокомпозигов, получаемых золь-гель методом* // *Химические нанотехнологии и функциональные наноматериалы.* – СПб.: ПЕСТЭК, 2003. – С. 18–20. 2. Chen K. C., Tsuchiya T., Mackenzie J. D. *Sol-gel processing of silica* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, V.8, N. 13, p. 227–237. 3. Pope E. J.A., Mackenzie J. D. *Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, V. 87, N 1–2. – P. 185–198. 4. M. W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie. *Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides* // *Journal of Non-Crystalline Solids,* 1988, V. 99, – p. 129–139. 5. M.J. van Bommel, P.M.C. ten Wolde, T.N. M. Bernards. *The influence of methacryloxypropyltrimethoxysilane on the sol-gel process of TEOS* // *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* 1994, V. 2, Iss. 1-3, – p. 167–170. 6. Tănase Dobre, Oana Cristina Părvulescu, Gustav Iavorschi, Anicuța Stoica, Marta Stroescu. *Analysis of sol evolution in sol-gel synthesis by use of rheological measurements* // *U.P. B. Sci. Bull., Series B,* V. 71, Iss. 3, 2009, p. 55–64. 7. Zallen R. *The Physics of Amorphous Solids,* Wiley, New York, 1983, Ch. 4. 8. Meakin P. *The growth of fractal aggregates.*-In: *Time-Dependent Effects in Disordered Materials* (eds. R. Pynn & T. Riste, Plenum Press, New York), 1987, p. 45–70. 9. Lesin V. I., Koksharov Yu.A., Khomutov G. B. *Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures.* // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011. V. 392. p. 88-94. 10. Лесин В. И. // *Нефтепромышленное дело.* 2008, № 1, с. 43–46. 11. Medvedevskikh Yu.G., Voronov S. A., Zaikov G. E. *Conformation of Macromolecules. Thermodynamic and Kinetic demonstrations.* Nova Science Publishers, Inc. N.Y., 2007. – 249 p.