РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ
им. *ИВ.* ГРЕБЕНЩИКОВА

на правах рукописи

ХИМИЧ
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

СИНТЕЗ КРЕМНЕГЕЛЕЙ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург
2004

Работа выполнена в Институте химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН.

Официальные оппоненты:

академик РАН, доктор химических наук, профессор М.Г. Воронков

член.корр. РАЕН, доктор химических наук, профессор Б.А. Ивин

доктор химических наук С И. Свиридов

Ведущая организация - Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Защита диссертации состоится 14 апреля 2004 г. в 11 ч на заседании диссертационного совета Д-003.16.01 при Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, д. 24, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН.

Автореферат разослан "12" марта 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Г.А.Сычёва

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа посвящена разработке направления связанного с созданием нового класса органо-неорганических материалов методами золь-гель технологии.

Актуальность темы. За последние десятилетия золь-гель методу получения органо-неорганических композитов посвящено значительное число публикаций. Этот интерес вызван возможностью использования золь-гель технологии для создания новых материалов для оптики и электроники: оптических волокон, люминесцирующих и лазерных плёнок, сред для записи информации и нелинейно-оптических устройств. Широкое применение золь-гель синтеза в науке и технике является следствием целого ряда преимуществ, предоставляемых этим методом, по сравнению с традиционным путём получения материалов из порошков. К таким преимуществам относятся, прежде всего, легкость очистки исходных компонентов, возможность низкотемпературного ведения процесса и высокая степень гомогенности в мультикомпонентной системе.

Дальнейшее развитие золь-гель технологии привело к созданию принципиально новых материалов, характерной чертой которых является наномерный размер их структурных элементов. Между тем, до сих пор золь-гель синтез не рассматривался как единый, непрерывный процесс. Очень подробно, с применением ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si спектров, малоуглового рассеивания рентгеновских лучей и других методов, исследована первая стадия золь-гель процесса - гидролиз алкоксисиланов. Обстоятельно, на примере различных модельных структур, рассмотрены закономерности поликонденсации силанолов, образующихся при гидролизе алкоксисиланов. Опубликовано большое число статей, посвященных теоретическим и практическим аспектам высушивания образующихся образцов, с целью получения аэрогелей и ксерогелей. Подробно исследованы параметры спекания ксерогелей SiO_2 в стекло различной плотности и пористости. В то же время, очевидно, что ранее проведённые исследования, углубляя наши теоретические представления о характере золь-гель процесса, не позволяют описать весь синтез в целом. Изучение отдельных этапов золь-гель процесса не позволяет осуществить препаративный синтез геля SiO_2 с заданными свойствами (плотность, пористость, отсутствие растрескивания при высушивании). В связи с вышеизложенным,

Целью настоящей диссертационной работы является исследование влияния состава исходной золь-гель системы на

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА С.Петербург 09 100 4 2.5.3

закономерности протекания процесса синтеза не растрескивающегося при высушивании кремнегеля золь-гель методом для получения матрицы SiO_2 с контролируемой пористостью и минимальным содержанием углерода. Другая её задача заключалась в применении полученных результатов для синтеза органо-неорганических гибридов в водной и безводной средах.

Работа выполнялась как часть исследований, проводящихся в ИХС РАН по проблеме «Получение органосиликатных суспензий, покрытий и неорганических неметаллических материалов, содержащих элементоорганические и органические соединения и исследование их свойств» № 01.9.50002196, Гос. Контракту № 03-13/211 по направлению «Органические и гибридные органико-неорганические наноразмерные системы для информационных технологий», гранту РФФИ 02-03-32730, а также грантам СПБ Научного центра РАН 2001 - 2003 г.г.

Научная новизна работы. Исследование содержит следующие оригинальные результаты и основные положения, выносимые на защиту:

- в рамках существующих представлений об отдельных стадиях золь-гель синтеза оптимизированы условия реакций гидролитической поликонденсации тетраалкоксисиланов с целью разработки метода получения не растрескивающегося при высушивании кремнегеля в системе, содержащей минимальное число компонентов;
- установлено, что основное назначение ДССА реагентов (drying control chemical additives) состоит не в контроле за высушиванием матрицы геля, а за изменением кислотности среды по мере протекания золь-гель процесса;
- предложен принципиально новый катализатор золь-гель процесса - трифторуксусная кислота, позволяющий синтезировать не растрескивающийся при высушивании гель SiO_2, содержащий минимальное количество органических примесей;
- оптимизация золь-гель процесса позволила предложить ряд стандартных золь-гель систем для получения органо-неорганических гибридов как в полярных, так и в малополярных средах; это дало возможность синтезировать органо-неорганические гибриды с использованием в качестве органического компонента соединений, не растворимых в водной или спиртовой среде;
- разработан высокотемпературный метод золь-гель синтеза органо-неорганических гибридов с использованием в качестве катализатора метоксиуксусной кислоты.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные и их теоретическое обобщение могут быть использованы для создания новых технологий получения органо-

неорганических материалов золь-гель методом. Разработан метод синтеза ксерогеля SiO_2 не растрескивающегося при высушивании. Показано, что структура образующегося геля, его плотность и пористость однозначно определяются составом исходной золь-гель системы. Установление подобной связи позволяет синтезировать кремнегели с заранее заданными свойствами. Полученные результаты позволили получить ряд гибридов, в которых неорганический компонент системы - гель SiO_2 выступает в качестве химически стабильной, оптически прозрачной полимерной матрицы. Равномерное распределение в этой матрице органических комплексов переходных металлов (Cu^{+}, Ru^{2+}) за счет химического связывания компонентов системы, открывает возможности для практического использования широкого спектра фотохимических и электрохимических свойств этих комплексов.

Личный вклад автора. Все результаты проведённых химических исследований получены лично автором. При использовании физических методов исследования автор участвовал в постановке задачи, обсуждении и интерпретации результатов.

Апробации работы. Основные результаты работы были доложены на 11-ом международном семинаре "Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels"(Aband Terme, Italy, 2001), 4-ом международном симпозиуме " Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" (Санкт-Петербург, 2002), VIII-й Всероссийской конференции по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. (Санкт-Петербург, 2002 г.), 3-ем международном симпозиуме SBS "100 years of chromatography" (Москва, 2003г.), XH-ом международном семинаре "Sol-Gel science and technology" (Sydney, Australia, 2003), международной конференции по модифицированным полимерам " ModPol2003" (Братислава, Словакия, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 17 статей в рецензируемых журналах.

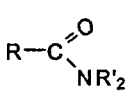
Структура и объем работы. Диссертация изложена на 207 страницах. Состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 241 наименования. Содержит 10 таблиц и 45 рисунков.

Основное содержание работы

В первой главе дан анализ современного состояния исследований в области синтеза кремнегелей и органо-неорганических гибридов на их основе. В краткой форме рассмотрены основные закономерности синтеза монолитных (не растрескивающихся при высушивании) гелей SiO_2. Основное внимание обращено на ксерогели, получаемые гидролитической поликонденсацией алкоксидов кремния. С использованием современного литературного материала изложены общие сведения по синтезу и структуре органо-неорганических гибридов. Представлены основные области использования материалов, полученных на их основе.

Вторая глава посвящена исследованию закономерностей гидролитической поликонденсации тетраалкоксисиланов в кислой среде.

Обобщены данные по влиянию различных факторов на процесс гидролиза тетраалкоксисиланов и поликонденсацию образующихся соединений. Показано, что решающее влияние на характер процессов золь-гель синтеза монолитного (не растрескивающегося при высушивании) кремнегеля оказывает кислотность среды. Так как оптимачьной для гидролиза является сильнокислая среда (pH < 1), а для конденсации практически нейтральная (pH 4 ÷ 5), было исследовано влияние изменения кислотности среды в процессе золь-гель синтеза на физико-химические параметры образующихся гелей. С этой целью в золь - гель систему вводили ряд органических амидов:



1(а-е)

1а: R = R' = H 1б: R = H, R' = CH_3

1в: R = H, R' = C_2H_5 1г: R = H, R' = i-C_3H_7

1д: R = CH_3, R' = H 1е: R = R' = CH_3

Эти амиды реагируют с ионами водорода, причём в зависимости от их строения реакция протекает с различной скоростью. Введение этих соединений в систему позволяет плавно изменять кислотность среды в процессе золь-гель синтеза, причём это изменение происходит с различными скоростями (рис. 1). Количество вводимого в систему амида незначительно и составляет 0,1 - 0,15 экв, при этом соляная кислота, используемая в качестве катализатора, добавлялась в количестве 0,1 экв на 1 моль тетраметоксисилана (ТМОС). Из всех синтезированных гелей только образцы, полученные в присутствии амидов 2 (в,г,е), ятяются монолитными и прозрачными.

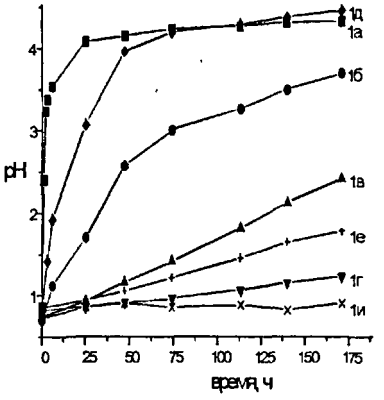


Рис. I. Изменение величины pH растворов амидов 1(а-е) во времени (ч.).

Сравнение физико-химических характеристик синтезированных гелей (табл.1), в которой указаны их времена гелеобразования (t), плотность (d) и пористость (W), показывает, что наибольшей плотностью, твердостью и наименьшей пористостью обладают гели, полученные в присутствии диэтилформамида (1в) и диметилацетамида (1е). Из этого следует, что в наибольшей степени процесс гидролитической поликонденсации проходил при таких условиях изменения кислотности среды во времени, которые обеспечиваются скоростью гидролиза именно этих амидов. Поэтому оптимальным для протекания процессов гидролиза ТМОС и поликонденсации образующихся продуктов реакции является изменение pH системы

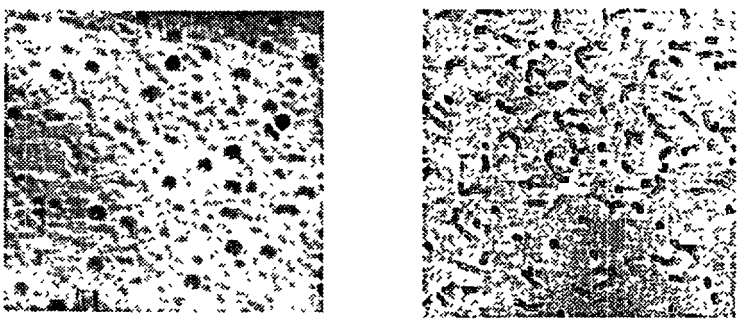
Таблица 1.Физико-химические характеристики полученных гелей

№ образцов	t ч.	%SiO_2	dкаж г/см^3	dист	Wоткр %	Wобщ %	Твердость (кг/мм^2)
2а	2.25	87	0.76	-	64	-	-
2б	9.80	83	1.11	2.13	43	48	55
2в	8.40	78	1.29	2.03	29	37	69
2г	7.85	72	1.18	2.16	38	45	34
2д	12.05	84	1.14	-	43	-	-
2е	8.45	80	1.43	2.22	27	35	112
2ж*	0.65	78	-	-	-	-	-
2з*	9.60	78	0.92	2.06	49	55	22
2и	6.60	88	1.04	2.27	51	54	53

** Гели получены в присутствии 1экв. формамида (2ж) и 1экв. диметилформамида (2з)*

за время гелеобразования от 0.7-0.9 до 1.8-2.5. Показано, что диэтилформамид (1в) и диметилацетамид (1е) являются более перспективными DCCA (drying control chemical additives) реагентами, чем используемые для этих целей формамид (1а) и диметилформамид (16). При этом доказано, что обычно вводимые количества DCCA реагентов - 1 - 3 экв (на один моль тетраалкокси-силана) являются избыточными и не должны превышать 0,1 — 0,2 экв.

Данные электронной микроскопии синтезированных гелей (2е) и (2и), представленные на рис. 2, наглядно демонстрируют более



2е 2и

Рис. 2. Электронные микрофотографии гелей 2е и 2и. Увеличение 60000^{x}

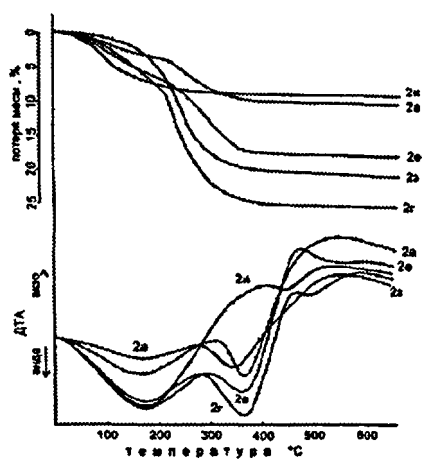


Рис. 3. Данные ТГ и ДТА гелей 2(а,г,е,и,з).

упорядоченную, однородную и менее рыхлую структуру геля (2е), полученного при введении в систему диметилацетамида (1е) по сравнении с гелем (2и), полученным без амида (рис. 2). 2 (а,г,е,и,з) (рис. 3). Все кривые ТГ и ДТА можно разбить на три области. Первые две - при температурах 100 - 200 и 250 - 400°С относятся к эндотермическим эффектам испарения остаточных растворителей — воды, метанола и этанола (первая область) и остатка неизрасходованного амида и образующихся аммониевых солей (вторая область). Выгоранию негидролизованных

метоксильных групп и остатков аммониевых солей соответствуют максимумы на экзотермических кривых ДТА в области 400 - 600°С. К сожалению, образующиеся соли аминов являются труднолетучими соединениями, и их полное удаление из матрицы геля требует ее нагревания до температур, при которых становится заметной термодеструкция органических соединений, сопровождающаяся образованием газообразных продуктов, разрушающих гель. Поэтому была исследована возможность максимально полного удаления всех органических примесей из матрицы геля до начала его высушивания. С этой целью образующийся в процессе золь-гель синтеза монолитный гель (2е) обрабатывался несколько раз при нагревании водой и метанолом. Изменение содержания органических примесей рассчитывалось каждый раз по количественному анализу дисперсионной среды методом Н ЯМР спектроскопии. Согласно данным рис. 4, уже шестикратная обработка водой и метанолом обеспечивает практически количественное удаление из него всех органических примесей. ,

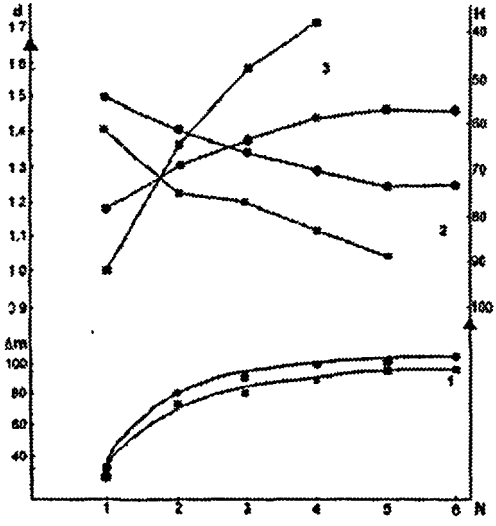


Рис. 4. Кривые изменения содержания органических примесей (кривые 1) в гелях ***I (1-6) (--●--) и II (1-6) (–■–),*** *плотности (кривые 2) и твердости (кривые 3), полученные при обработке геля 2е (точки Л на осях ординат) водой (I) и метанолом (II).*
Δm - количество примесей (в % от теоретического). Н - твердость образцов (кг/мм^2)
N - число обработок растворителями

Рассмотрим процессы происходящие при обработке сырого геля водой и метанолом. Исходный кремнегель содержит воду, метанол избыток непрореагировавшего диметилацетамида, а также образовавшуюся уксусную кислоту и хлористоводородную соль диметиламина. Раствор I (1) и идентичный ему раствор II (1) представляют собой дисперсионную среду, выделившуюся из матрицы геля 2 (е) в процессе синерезиса. Растворы I (2-6) и II (2-6) образуются, в основном, за счет диффузии примесей, содержащихся в матрице геля, в окружающий

растворитель. Поэтому суммарное количество органических примесей, удаляемых из матрицы геля, закономерно возрастает по мере увеличения числа обработок геля растворителями. Помимо вымывания примесей обработка образцов водой вызывает усиление процессов растворения - переосаждения SiO_2 в матрице сырого геля, что приводит к увеличению степени армирования частиц и повышению плотности и твердости гелей I (1-6) по сравнению с гелями II *(1-6).* Однако существующий механизм не позволяет объяснить столь резкого ухудшения физико-механических характеристик образцов II *(4-6),* полученных в результате обработки исходного геля I метанолом. Вероятно, помимо удаления органических примесей и избытка воды из матрицы сырого геля, метанол участвует в необратимых химических процессах, приводящих к разрушению скелета кремнегеля. Это подтверждается данными термоанализа некоторых из полученных гелей (рис. 5). Отсутствие экзотермического эффекта на дериватограмме геля I (6) в области 450-650°С подтверждает практически количественное удаление органических примесей при шестикратной обработке геля (2е) водой. При этом незначительная потеря массы $(\Delta m=2\text{-}3\%)$ может быть отнесена за счет постепенного испарения воды (либо сорбированной на поверхности пор, либо образующейся при конденсации силанольных групп). Наоборот, переход от геля I к гелю II (6) сопровождается незначительным увеличением Am в области 400-650°С. Наблюдаемое при этом существенное усиление интенсивности экзотермического эффекта можно отнести только за счет увеличения количества метоксильных групп, образующихся при многократной обработке геля (2е) метанолом. Действительно, сильно разветвленная поверхность матрицы скелета кремнегеля содержит значительное количество свободных силанольных групп, способных реагировать с метанолом благодаря склонности различных групп у атома кремния к

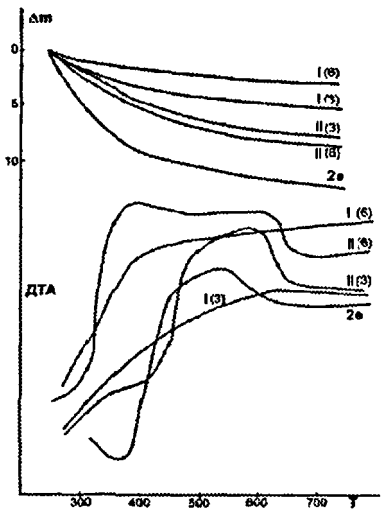


Рис.5. Кривые ТГиДТгелей (2е), 1(3,6)и11(3,6)

нуклеофильному замещению. При этом происходит реакция этерификации, причем обратная ей реакция гидролиза силоксановой связи подавляется за счет удаления воды из матрицы геля метанолом:

$$\equiv Si\text{-}OH + MeOH \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}OCH_3 + H_2O$$

Однако только частичной этерификацией свободных силанольных групп сырого геля (2е) при его многократной обработке метанолом нельзя объяснить столь резкое ухудшение механических свойств для гелей II (4-6). Очевидно, что метанол участвует и в реакции алкоголиза силоксановой связи, приводящей к частичному разрушению матрицы геля:

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + MeOH \longrightarrow \equiv Si\text{-}OCH_3 + HO\text{-}Si\equiv$$

Протеканию этой реакции, не характерной для органической химии в условиях слабокислой среды, благоприятствует, по-видимому, избыточная энергия на сильноразветвленной поверхности границы раздела фаз матрицы геля с дисперсионной средой. В отличии от монолитных образцов (2е) и I (1-6), гели II (4-6) рассыпаются уже при незначительной нагрузке.

Описанные процессы обработки гелей достаточно трудоемки. Поэтому большое значение приобретает поиск соединений, добавление которых в золь-гель систему, обеспечивало бы, с одной стороны, оптимальное протекание процессов гидролиза - поликонденсации, а с другой — их легкое удаление при высушивании. Решением этой проблемы явилась замена сильной неорганической кислоты, обычно вводимой в золь-гель систему в качестве катализатора, на трифторуксусную кислоту. При этом изменение кислотности среды в нужном направлении и отсутствие труднолетучих органических примесей в матрице геля достигалось за счет образования метилового эфира трифторуксусной кислоты:

$$CF_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CF_3COOCH_3 + H_2O$$

Образование этого соединения доказано анализом летучих продуктов золь-гель процесса методом ^1H ЯМР. На начальных этапах золь-гель синтеза при проведении процесса в герметически закрытых реакторах равновесие этой реакции сильно смещено влево, что обеспечивает сильно кислую среду $pH \approx 1$, благоприятную для протекания процесса гидролиза. В процессе испарения дисперсионной среды при высушивании матрицы геля равновесие данной реакции смещается вправо за счёт удаления малополярного легколетучего (Т кип. = 43.0-43.5°С) метилового эфира трифторуксусной кислоты. Тем самым, существенно понижается кислотность золь-гель системы, что благоприятствует процессу поликонденсации силанольных групп.

Как было показано в процессе исследования гидролитической поликонденсации ТМОС, существенное влияние на физико-химические

характеристики образующихся ксерогелей оказывает природа используемых растворителей (протонный - апротонный, полярный - неполярный). В табл. 2 приведены характеристики гелей (1-6), полученных в присутствии 0,1 экв. CF_3COOH в качестве катализатора и использовании уксусной кислоты (гель 1), трет-амилового спирта (2), пропанола (3), диоксана (4) и пропионитрила (5) в качестве растворителей.

Таблица 2. Физико-химические характеристики гелей (1-7)

№ образца	t ,ч, при 60°C	SiO_2 %	C %	F %	d каж. г·см $^{-3}$	$W_{откр.}$ %	$W_{общ}$ %	Твердость кг·мм $^{-2}$
1	1.95	89	0.35	0.015	1.48	15.3	35.6	103
2	4.05	88	0.97	0,14	1.11	45.5	51.6	36
3	5.7	82	6.82	0.07	1.23	30.6	46.7	58
4	15.5	79	0,42	0.1	1.53	9.0	24.0	86
5	5.5	87	1.69	0,19	1.30	16.3	43.6	98
6	2.05	89	0.38	0.38	1.47	26.2	36.1	87
7	5.70	89	0.57	---	1.12	41.0	47.5	49

Гель № 6, полученный в присутствии трифторуксусной кислоты (без растворителя), обладает существенно большей твердостью и плотностью по сравнению с гелем № 7, приготовленным в аналогичных условиях в присутствии HCl в качестве катализатора. Различия в их строении хорошо иллюстрируются данными электронной микроскопии (рис. 6). Упорядоченная и однородная структура геля № 6 резко контрастирует с рыхлой, каналообразной структурой геля № 7 . Однако проведение процесса в отсутствие растворителя весьма затруднено (в силу незначительной растворимости ТМОС в воде и необходимости продолжительной гомогенизации реакционной смеси), что является одной из основных причин использования растворителей в золь-гель синтезе

Использование диоксана — апротонного неполярного растворителя - приводит к получению растрескавшихся образцов с минимальным содержанием диоксида кремния. Высокие значения твердости и плотности должны быть отнесены за счет повышенного заполнения пор дисперсной средой, а не за счет прочности каркаса геля.

РТспользование спиртов в качестве растворителей в процессе золь-гель синтеза неэффективно. В случае образцов геля № 3 (растворитель —

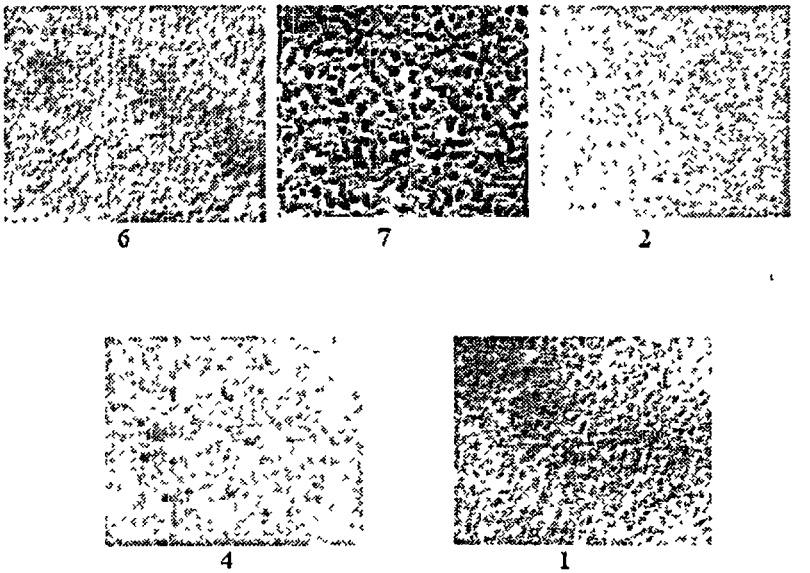


Рис. 6 Электронные микрофотографии гелей 6,2 (увеличение 43000^x) и гелей 7,4,1 (57000^x)

пропиловый спирт) повышенное содержание углерода в матрице геля можно объяснить протеканием процессов этерификации силанолов, образующихся при гидролизе ТМОС, и алкоголиза образующихся силоксановых связей. В случае применения трет-амилового спирта в качестве растворителя, эти реакции в силу егерических причин затруднены, однако твердость и плотность полученного геля остается пониженной, хотя его матрица имеют однородную структуру (рис. 6).

Применение уксусной кислоты и нитрила проиионовой кислоты в качестве растворителей в золь-гель процессах весьма перспективно. Гели, полученные с их использованием, характеризуются максимальными значениями плотности и твердости (табл. 2), а также однородной, мелкоиористой структурой (рис. 6. 1 для геля № 1, структура геля № 5 аналогична).

Необходимо отметить, что макропоры (диаметром от 10-15 им у геля № 1 до 40-50 им у геля № 7) не являются *пустыми. На* рис. 7 представлены изотермы адсорбции этанола на гелях, полученных без растворителя и с использованием в качестве растворителя уксусной

кислоты. Из этих данных можно оценить размер частиц высокодисперсной фазы, заполняющих макропоры гелей. На рис. 8 представлены кривые распределения объема пор по их радиусам. Для геля № 1 на изотерме (рис. 7) нет адсорбционного гистерезиса, поэтому размер пор (меньше 10 А) нельзя определить - на рис. 4 кривая 3 показана штрихами.

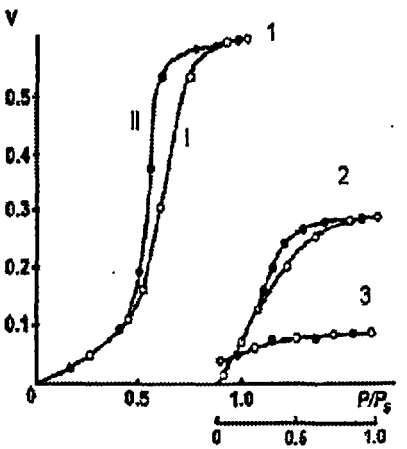


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции этанола на гелях №7 (1), 6 (2) и 1 (3). I - адсорбция, II - десорбция. V - объём пор в одном грамме образца (см^3/г). P/P$_s$ - отношение давление пара этанола к давлению его насыщенного пара

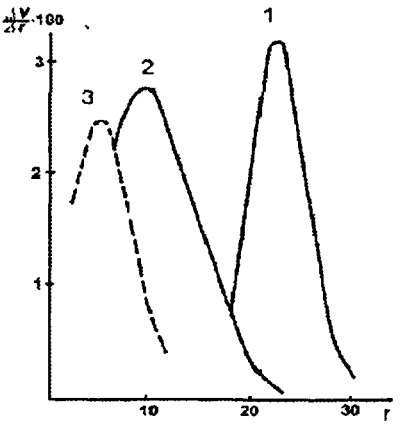


Рис. 8. Кривая распределения объёма пор V (см^3/г) по их радиусам r (А) для гелей №1 (3). 6 (2) и 7 (1)

Таким образом, макропоры полученных гелей заполнены еще более мелкодисперсным SiO_2. Образование двух типов пористости в матрицах кремниевых гелей требует дополнительных объяснений, хотя при исследовании структуры микропористых кремнеземных стекол подобное явление хорошо известно.

Хорошие результаты, полученные при проведении золь-гель процесса в присутствии трифторуксусной кислоты в качестве катализатора и уксусной кислоты в качестве растворителя, привели к необходимости более подробного исследования этого растворителя применительно к золь-гель синтезу. В частности, была продемонстрирована возможность дальнейшего упрощения золь-гель системы и проведение золь-гель синтеза в трёхкомпонентной системе - ТМОС, уксусная кислота, вода.

Характеристики ксерогелей, полученных в системе, содержащей 1экв ТМОС и 4 экв воды в присутствии различных количеств CH_3COOH, представлены в табл. 3. В таблице указано количество CH_3COOH (X), (t)-время гелеобразования. Все полученные образцы монолитны и прозрачны. Как видно из представленных характеристик, оптимальным является введение в золь-гель систему 0,2 — 0,5 экв

Таблица 3. Физико-химические характеристики полученных гелей

№	X, экв.	t, час при 60°С	SiO_2	C	d каж. г· см$^{-1}$	Wоткр.	Wобщ	твердость кг · мм$^{-2}$
			%			%		
1	0,2	1.15	83.5	1.10	1.39	30.9	39.6	82.4
2	0,5	1.25	82	1.05	1.45	30.6	36.7	83.5
3	0,7	1.25	81.5	1.65	1.39	31.6	39.5	83.5
4	1	1.35	81	3.38	1.37	32.0	40.5	80.3
5	2	1.45	80	4.15	1.29	36.6	43.8	51.3
6	3	1.50	79.5	1.46	1.16	40.5	49.7	33.2
7	4	1.60	78.5	1.85	1.01	46.7	55.08	22.6
8	1	1.95	89	0.35	1.48	15.3	35.6	103

Гель № 8 получен в присутствии 0,1 экв CF3COOH

уксусной кислоты.

Причина такой эффективности заключается в протекании реакции

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$$

с последующим удалением летучего метилацетата из матрицы геля. Вместе с тем, сама АсОН является малолетучим соединением, поэтому увеличение ее концентрации в системе свыше 0.5 - 1 экв приводит к резкому ухудшению физико-химических свойств (гели № 5 - № 7) (табл. 3). При этом содержание SiO_2 в матрице геля падает, несмотря на уменьшение в ней общего содержания углерода и количества негидролизованных метоксильных групп. *Об* этом свидетельствуют данные термогравиметрического анализа и результаты анализа кремнегеля на углерод (табл. 3). Происходящее при этом резкое падение твердости и плотности образцов можно объяснить, сравнивая их электронные микрофотографии, представленные на рис. 9. Плотная, равномерная структура геля № 8 (и похожая на нее структура геля № 4

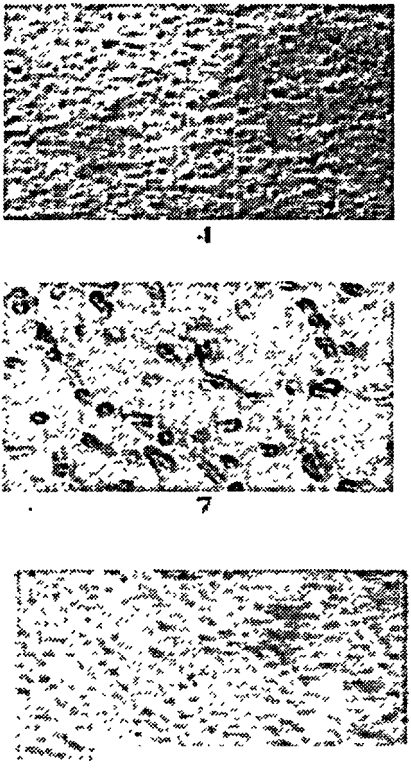


Рис. 9. Эектронные микрофотографии гелей: ЛЬ 4 , ЛЬ 7 и ЛЬ 8. Увеличение 80000[x]

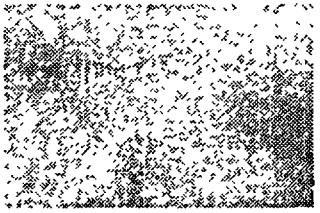
со средним размером видимых пор порядка 80-120 Å) , становится существенно более рыхлой, каналообразной, (размер видимых пор порядка 180 - 220 Å) при переходе к гелю №7.

Мы исследовали спекание полученных ксерогелей в кварцевое стекло. В качестве объекта исследования были выбраны образцы монолитного мелкопористого ксерогеля SiO_2 (средний размер пор < 1 нм), полученного в системе ТМОС - пропионитрил - вода трифторуксусная кислота и высушенного при 150 °С. Для исследования процесса перехода гель - стекло синтезированную серию гелей (1а) нагревали со скоростью 10°С/ч, при этом отбирались пробы при различных температурах. Плотность (d) и микротвердость (Н) полученных при этом образцов 1 (а-е) представлены ниже. Из сравнения приведенных данных видно, что переход ксерогель -

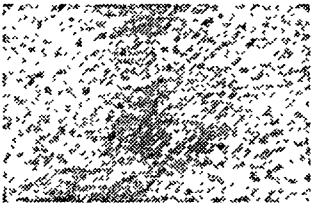
№ образца	1а	1б	1в	1г	1д	1е
Т °С	150	300	600	800	1000	1100
d г/см^3	1.48	1.53	1.59	1.91	2.05	2.15
Н кг/мм^2	98	86	156	294	460	690

стекло происходит в интервале 1000 - 1100 °С. Причины таких аномально высоких температур, необходимых для перехода гель - стекло, можно объяснить, сравнивая электронные микрофотографии синтезированных образцов 1 (а, в, г, е). Из представленных рисунков видно, что первоначальная структура у геля (1а), в которой поры практически не просматриваются, превращается при 600 - 800 °С

в хорошо сформированный пористый гель 1 (в -г). Поры (диаметр ≈ 160 -200 Å) у геля (1г), очевидно, схлонываются только при температуре выше 1000 °С, давая определенную структуру кварцевого стекла. Подобное поведение геля (1а) при нагревании можно объяснить, предположив существование в матрице геля двух типов пористых частиц

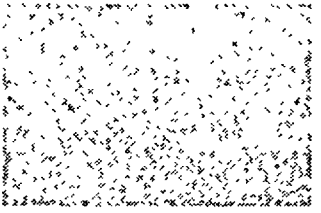


1а



1в

1г



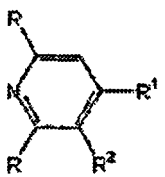
1е

Рис. 10. Электронные микрофотографии гелей 1(а,в,г,е), увеличение 60000[x].

различного размера. Вероятно, что мелкодисперсные частицы заполняют поры более крупных частиц. При этом появление видимых пор при 600 °С гель (1в) соответствует спеканию этих мелкодисперсных частиц, и при 800 °С гель (1д) образуется структура с хорошо сформированными пустыми порами ($Ø_{ср}$ ≈ 160-200 Å). Для сжатия этих крупных пор необходима более высокая температура, поэтому структура кварцевого стекла образуется в интервале 1000 - 1100 °С. Таким образом, высушивание геля (1а) экспресс методом, за несколько суток, приводит к образованию нанонеоднородного материала, в отличие

от постепенного многомесячного высушивания геля (2) при комнатной температуре. При таком продолжительном высушивании в течение 6-18 месяцев образец постепенно сжимается до плотности ~ 1.90 г/см^3 , и при последующем нагревании плавно спекается с образованием кварцевого стекла уже при 750 - 850 °С.

В третьей главе рассмотрены закономерности гидролитической поликонденсации ТМОС в щелочной среде. До сих пор единственным неорганическим основанием, используемым в золь-гель технологии синтеза кремнегеля в щелочных условиях, являлся аммиак (в присутствии гидроксидов щелочных металлов образуются смешанные силикатные системы). Нами предложен новый класс щелочных катализаторов, открывающий дополнительные возможности при проведении золь-гель процесса синтеза кремнегеля. При этом в зависимости от концентрации ТМОС были синтезированы как наноразмерные монодисперсные частицы SiO_2, так и монолитные образцы ксерогелей. Для работы был выбран ряд химически и термически стабильных ароматических:



(1 – 5)

(1) R = R^1 = R^2 = H

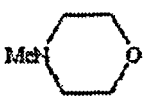
(2) R = R^2 = H, R^1 = Me

(3) R = H, R^1 = Me, R^2 = Et

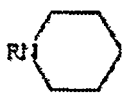
(4) R = Me, R^1 = R^2 = H

(5) R = R^2 = H, R^1 = NMe$_2$

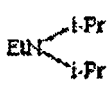
и алифатических аминов:



(6)



R = H (7)
R = Me (8)



(9)

Выбор органических аминов, использованных в качестве катализаторов, определяется их различной основностью, рассчитываемой по константам ионизации их сопряжённых кислот **pK_a**:

$$:NR_3 + H_2O \rightleftharpoons HN^+R_3 + OH^-$$

В зависимости от строения амина **pK_a** сопряжённой кислоты меняется от 5,2 для пиридина (1) до 11,3 для пиперидина (7). Для сравнения, **pK_a** аммиака 9,25. Соотношение использованных компонентов (мольная доля) ТМОС-вода-этанол = 1:25:100. Всего было исследовано 9 золь-гель систем, их номера соответствуют номеру использованного амина.

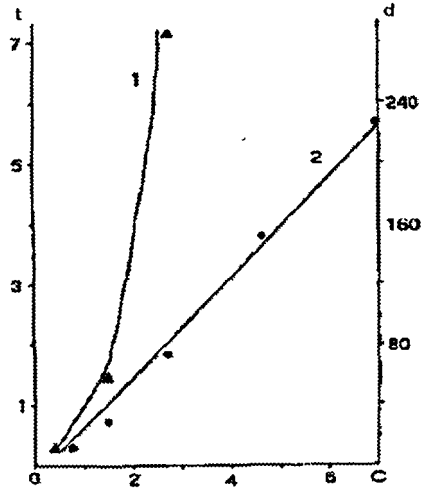


Рис.11. Зависимость среднего размера частиц d, нм (кривая 2) и времени гечеобразования t, сутхи (кривая 2) от концентрации С, моль^{1} амина (4) в золь-гель системах 5 (а-е)

При проведении золь-гель процесса гидролиза ТМОС и поликонденсации образующихся соединений в при- • сутствии 4-(диметиламино)-пиридина (5) в качестве катализатора, pK_a сопряжённой кислоты 9,70, наблюдается практически линейный рост размера получаемых частиц от концентрации амина (рис. 11). При этом, если при концентрации амина 0.35 моль·л$^{-1}$ размер частиц находится на пределе определения (< 10 нм), то при концентрации 7 экв составляет 210-240 нм. Так как образующиеся в щелочной среде частицы заряжены отрицательно и взаимно отталкиваются их рост происходит по конденсационному механизму за счет растворения более мелких частиц. Эти более мелкие частицы имеют не совсем правильную сферическую форму - с острыми выступами и шероховатостями - как показано на электронных микрофотографиях синтезированных частиц, представленных на рис. 12 (a,b). Именно эти выступы и шероховатости обладают избыточной поверхностной энергией и на тих происходит разрыв связей Si - O - Si в первую очередь. Поэтому, по мере роста, частицы SiO_2 приобретают более правильную сферическую форму (рис. 12 c,d). Процессы растворения - конденсации с образованием ансамбля сферических частиц и гелеобразование по полимерному механизму конкурируют между собой. Преимущественное протекание того или иного процесса определяется концентрацией основания. Нагревание золь-гель системы (5Ь) в течении 30 минут не увеличивает размера частиц, а лишь приближает точку гелеобразования. Таким образом, малые количества катализатора не обеспечивают высокой скорости

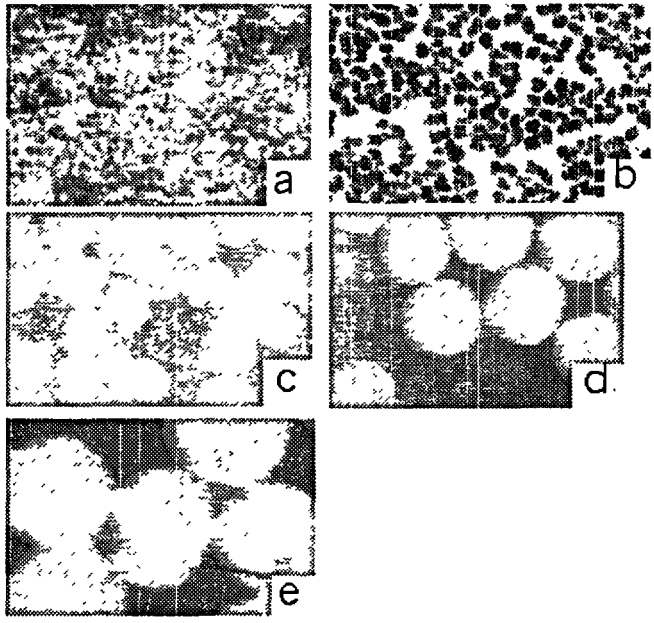


Рис. 12. Электронные микрофотографии частиц в золь-гель системах: 5(а-е) . Увеличение 100000

разрыва и образования Si - O - Si связей, что приводит к получению ансамбля частиц с малым диаметром и склонных к поликонденсации с включением дисперсионной среды и образованию гелей. Наоборот, большие концентрации катализатора (7 экв, рис. 12е) приводят к образованию очень больших частиц. В этом случае золь теряет устойчивость в силу процесса седиментации с последующей коагуляцией. При концентрации катализатора ~ 2.5 моль·л $^{-1}$ золи полученных частиц сохраняют стабильность в течение многих суток (рис. 12c,d).

Необходимо особо отметить высокую скорость протекания всех описанных процессов образования наночастиц в золь-гель системах 5 (а-е). Фотографии, представленные на рис. 12, получены сразу после завершения реакции, т.е. буквально через несколько минут после начала

процесса гидролиза ТМОС и поликонденсации образующихся соединений. Подобная скорость обеспечивается высокой основностью и нуклсофильностью использованного основания - 4-(диметиламино)-пиридина. В случае золь-гель процесса, катализируемого менее сильными основаниями аналогичного строения - аминами (1-4), скорость всех процессов значительно снижается. Необходимо не менее 4-х часов при 70 °С для получения едва различимых частиц SiO_2 в случае золь-гель процесса в присутствии 4-метилпиридина (2) (pK_a 6,02). Частицы SiO_2, образующиеся за такой же период времени в присутствии 3-этил-4-метилпиридина (3) (pK_a 6,46) имеют несколько больший диаметр. При использовании в качестве основания наименее основного амина - пиридина, золь-гель систему выдерживали при 70 °С в течение 8 часов, а потом еще 8 суток при комнатной температуре. Только тогда мы смогли обнаружить частицы. Подобное поведение золь-гель систем (1-3) вполне объяснимо с точки зрения возрастания основности использованных в них аминов. Однако, в случае золь-гель системы , в которой катализатором служит 2,6-диметилпиридин (4), (pK_a 6,77) четырехчасовое нагревание не приводит к появлению видимых частиц, хотя основность данного соединения существенно выше, чем у аминов (1-3). Таким образом, механизм образования наночастиц SiO_2 в присутствии органического амина должен включать стадию атаки свободной электронной парой атома азота по атому кремния. В случае, когда эта электронная пара менее доступна, как, например, в амине (4) из-за стерических препятствий двух метильных групп, золь-гель процесс затрудняется. Т.е., в данном случае, протекание золь-гель процесса обуславливается не основностью, а нуклеофильностыо катализатора.

Очевидно, что подобное утверждение справедливо и при использовании в качестве катализатора сильных оснований - аминов (5-9). Ряд электронных микрофотографий полученных при этом частиц SiO_2 (концентрация амина составляла 1,4 моль·л$^{-1}$) представлен на рис. 13. В случае N-метилморфолина (6) диаметр частиц SiO_2 ~ 10 нм , они едва различимы в электронный микроскоп. По мере увеличения основности амина размер частиц SiO_2 возрастает в ряду N-метилморфолин (6) < 4-(диметиламино)пиридин (5) ≈ N-метилпиперидин (8) << пиперидин (7). Однако, при переходе к стерически затрудненному основанию с пониженной нуклеофилыостыо - этилдиизопроииламину (9), размер получаемых частиц (рис. 3г) резко падает, несмотря на его большую основность.

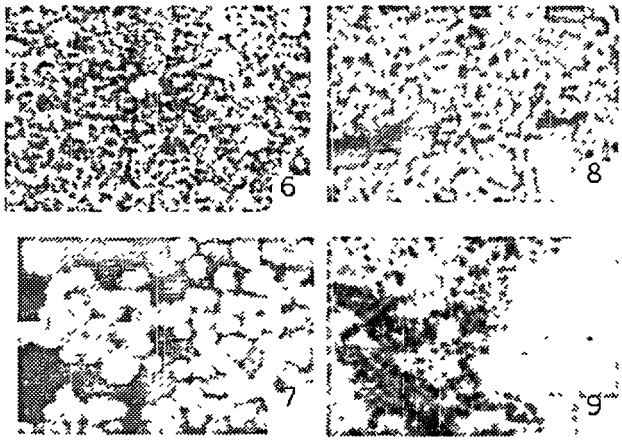
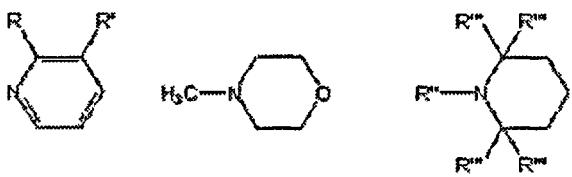


Рис. 13. Электронные микрофотографии частиц в золь-гель системах: (6а), (8б), (7в) и (9г). Увеличение 100000[x]

При проведении золь-гель процесса в условиях ограниченного количества растворителя (этанол, 1 экв) и воды (4 экв) на 1 моль ТМОС возможен синтез монолитного ксерогеля SiO_2 в щелочной среде. В этом случае использовали *следующие* амины:



(1а) R = H R' = F
(1б) R = R' = H
(1в) R = CH_3 R' = H

(1г)

(1д) R'' = CH_3 R''' = H
(1е) R'' = C_2H_5 R''' = CH_3

Характеристики синтезированных ксерогелей представлены в табл. 4. Только образцы 2 (а, б) являлись монолитными и прозрачными, гели 2 (в,г) опалесцировали и были частично растресканными. При проведении золь-гель процесса в присутствии сильных оснований (pK_a 9,97 и 11,13 соответственно) даже сильное охлаждение исходной системы и уменьшение количества катализатора до 0,01 экв (по сравнению с 0,1 экв в случае аминов 1(а - д) не позволило провести золь-гель синтез в гомогенных условиях.

Таблица 4. Физико-химические характеристики полученных гелей

Золь-гель система	t ,ч	SiO_2 %	C %	pK_a	d каж., г·см $^{-3}$	Woткр., %	Твердость, (кг·мм $^{-2}$)
2а	0.77	88	2.05	3,0	1.07	46.8	32.6
2б	0.18	89.5	3.35	5,25	0.73	63.2	11.1
2в	0.13	90	4.55	6,0	0.66	66.7	15.7
2г	0.02	92	1.75	7,41	-	-	9.4
2д	< 0.01	91	1.45	9,97	0.58	71.3	9.2
2е	< 0.01	91	2.70	11,13	0.65	67.9	15.4
2ж*	< 0.01	94	1.0	9,25	-	-	10.0

Образец получен в присутствии 0,01 экв. аммиака

Из предегавленных данных видно, что по мере увеличения основности используемых в качестве катализатора аминов, происходит падение плотности и твердости синтезированных образцов при увеличении их пористости. При этом содержание SiO_2 в матрице геля изменяется в обратной зависимости, т.е. возрастает, при одновременном сокращении времени гелеобразования золь-гель системы (t). Подобное изменение t при переходе от образца (2а) к образцам 2 (д-ж), даже при существенном снижении концентрации амина, легко объяснимо увеличением скоростей реакций гидролиза связи $Si\text{-}OCH_3$ и конденсации образующихся силанолов в силоксапы. Нарушение монолитности полученных кссрогелей по мере увеличения основности аминов, использованных в качестве катализаторов можно объяснить рассматривая их электронные

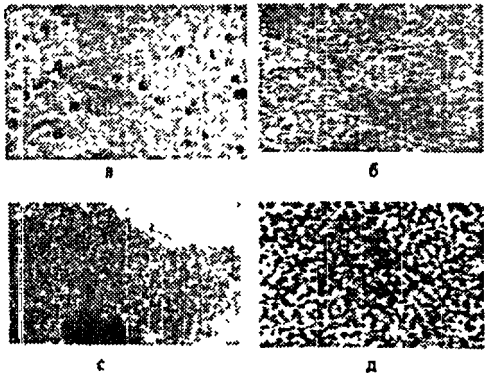


Рис. 14. Электронные микрофотографии гелей 2(а, б, с, д) -увеличение 70000х.

микрофотографии (рис. 14). Из них видно, как монолитная структура геля (2а), (в общем-то, характерная для золь-гель процесса в кислой среде) контрастирует с ячеистой структурой геля (2б) и еще более рыхлой структурой гелей (2д) и (2е). Еще более очевидными указанные различия становятся при сравнении результатов, полученных при исследо-вании микропористости ряда синтезированных образцов (рис. 15). Эти данные показывают чет-кую зависимость распреде-ления пор по размерам от основности катализатора для различных золь-гель систем. (Для сравнения приведены данные для золь-гель процесса в присутствии уксусной кислоты в качестве катализатора- кривая 1 на рис. 15). Очевидно, что гель (2а) образуется по полимерному механизму, характерному для процессов, происходящих в кислой среде, гели 2(г-ж) - по корпускулярному, при котором возможность укрупнения частиц SiO_2 определяется протеканием реакции гидролиза силоксановой связи. Механизм образования гелей (2б) и (2в) носит промежуточный характер, при котором частично сохраняются Si-0-Si связи между отдельными частицами, что и обусловливает монолитность синтезированных гелей (2)б и (2в). При этом количество этих **Si-0-Si** связей невелико. Следствием этого является низкая плотность и твердость синтезированных монолитов. Использование в золь-гель процессе стерически затрудненного основания с низкой нуклеофильностью - амина (1е) - не приводит к существенным изменениям в параметрах полученного геля (2е), в отличие от золь-гель процесса гидролиза ТМОС и поликонденсации образующихся соединений в условиях сильного разбавления ТМОС водой и спиртом.

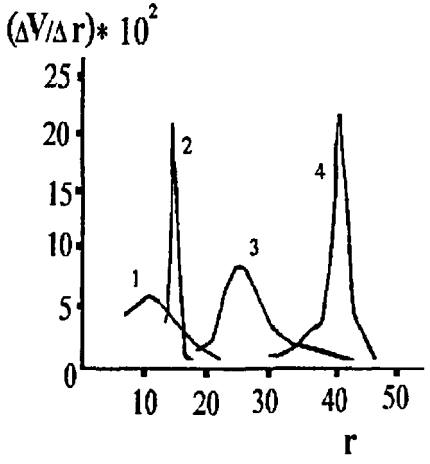


Рис. 15. Кривые распределения объема пор по их радиусам для гелей 2(а, б, д), (кривые 2-4 соответственно). Кривая 1 - для золь-гель процесса в кислой среде (уксусная кислота).r - радиус пор (А), V - объём пор в одном грамме образца (ач³ г⁻¹)

Четвёртая глава посвящена синтезу кремнегеля сольволитической поликонденсацией тетраалкоксисиланов, т.е. исследованию

возможностей образования матрицы SiO_2 в отсутствие воды. Актуальность подобного исследования обусловлена возможностью синтеза таких органо-неорганических гибридов, в которых органический компонент не растворим в воде или в других полярных растворителях. Для синтеза подобных кремнегелей были использованы методы гетерофункциональной конденсации алкоксидов кремния под действием органических кислот (муравьюй, уксусной, хлоруксусной, пропионовой, масляной). Оказалось, что для получения монолитного (не растрескивающегося при высушивании) ксерогеля SiO_2 оптимальным реагентом является уксусная кислота (во всех остальных случаях матрица геля содержала слишком много органических примесей). Для исследования процесса гелеобразования ТМОС под действием уксусной кислоты был приготовлен ряд двухкомпонентных растворов в системе ТМОС (1 экв) - AcOH (4, 6 или 8 экв, образцы 1-3 соответственно). Как видно из данных табл. 5, увеличение содержания уксусной кислоты в золь-гель системе приводит к ухудшению физико - механических свойств синтезированных образцов (аналогичные закономерности наблюдались в случае золь - гель процесса в системе ТМОС - вода - AcOH, стр. 15).

Таблица 5. Физико-химические характеристики гелей 1-3

№ образца	t, час при 70°C	SiO_2	C	d каж. г·см$^{-1}$	Wоткр.	Wобщ.	твердость кг·мм$^{-2}$
		%			%		
1	60	77.5	4.46	1.25	28.0	38.2	34.0
2	45	77	1.53	1.07	45.8	53.48	15.1
3	44	77.5	1.10	0.97	50.7	57.83	11.6

Механизм золь-гель процесса достаточно сложен. Очевидно только, что на первой стадии процесса происходит конденсация алкоксисилана с уксусной кислотой:

$$Si(OMe)_4 + AcOH \rightarrow (MeO)_3SiOAc + MeOH$$

Образующийся метиловый спирт может вступать либо в дальнейшую реакцию с ацетоксисиланом, либо этерифицировать уксусную кислоту, причем выделяющаяся при этом вода приводит также к образованию силанолов за счет реакции гидролиза. Протекание этих химических процессов доказано нами добаатением в исходную золь-гель систему в одном случае метилового спирта, а в другом - уксусного ангидрида. Добавление метилового спирта приводит к значительному уменьшению времени гелеобразования, тогда как введение уксусного ангидрида

(количественно реагирующего с метанолом) ингибирует золь-гель процесс.

Представленные на рис. 16 электронные микрофотографии гелей (1) и (3), наглядно иллюстрируют однородную пористую структуру полученных образцов - более плотную у геля (1) (средний диаметр пор 12-15 нм) по сравнению с гелем (3) (35—45 нм).

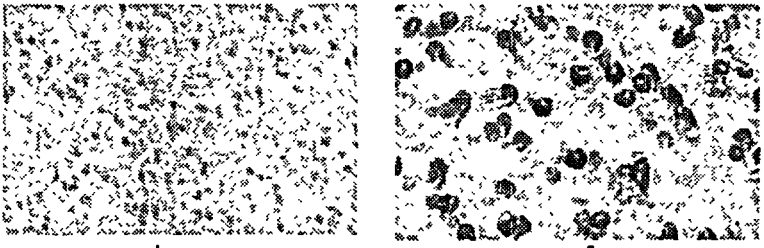


Рис. 16. Электронные микрофотографии гелей (1) и (3). Увеличение 80000[x]

Нами был предложен принципиально новый, высокотемпературный метод золь - гель синтеза кремнегеля с использованием в качестве катализатора метоксиуксусной кислоты. Применение этого реагента позволяет существенено увеличить температуру синтеза, а его большая кислотность (по сравнению с уксусной кислотой) - уменьшить время золь-гель процесса. Использование этого реагента открывает новые перспективы получения органо-неорганических гибридов, в которых компоненты системы сильно различаются по полярности. С применением этого катализатора был проведён золь-гель процесс в системе тетраэтоксисилан (1 экв.) - триметилбензол (2 экв.) - метоксиуксусная кислота (4 экв.) полипропилен (M_w 96400 г· моль$^{-1}$; M_n 7300 г· моль$^{-1}$) (количество полимера (в граммах) равно количеству тетраэтоксисилана в расчете на SiO_2) при 150 °С. Протекание золь - гель процесса иллюстрируется фотографиями, представленными на рис. 17 (пробы наносились на вращающуюся кремневую подложку при 140 °С). Время гелеобразования для указанного золь - гать процесса - 95 минут.

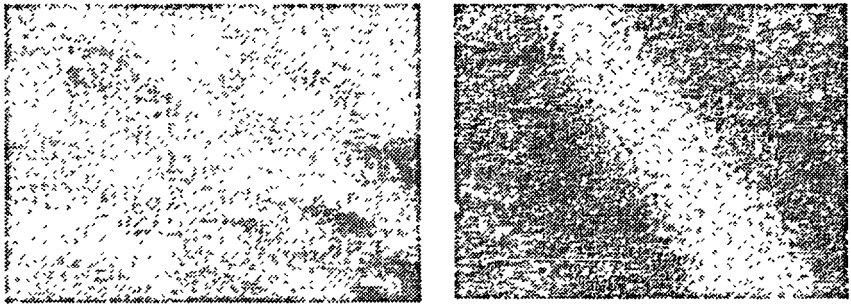


Рис. 17. Результаты золь-гель процесса в системе полипропилен- - SiO_2. Увеличение: в 1 см - 7 мкм. Левый образец получен через 2 минуты после начала золь-гель процесса. Правый - через 90 минут после начала золь-гель процесса.

В пятом главе полученные ранее результаты были применены для синтеза органо - неорганических гибридов. В качестве органического компонента системы использовались как малополярные органические молекулы с различным молекулярным весом, так и сильно полярные комплексы ряда переходных металлов с гетероциклическими лигандами. При этом образование композита было реализовано как за счёт ван-дер-ваальсовых, гидрофобно-гидрофильных взаимодействий между компонентами системы, так и за счёт химического связывания органического компонента с неорганической матрицей SiO_2.

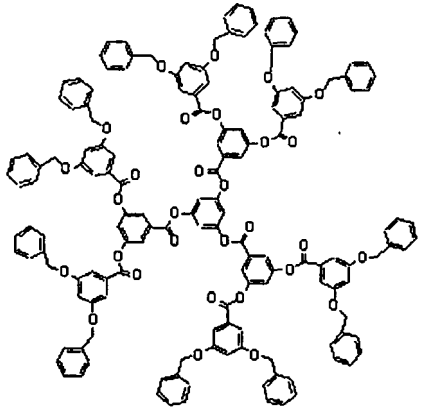


Рис. 18а. Дендример второй генерации (1) $C_{153}H_{114}O_{30}$; М. вес 2430,74.

Для исследования возможности синтеза гибридов, образованных за счёт межмолекулярного связывания компонентов в качестве органической составляющей системы были выбраны молекулы ароматических сложноэфирных деидримеров второй (1) (рис. 18а) и третьей (2) (рис. 186) генераций, синтезированных из флороглюцина, и 3,5-дибензил-оксибензойной кислоты. Монодисиерсность и сферическая архитектура каркаса делает подобные молекулы незаменимыми модельными соединениями для исследования характера

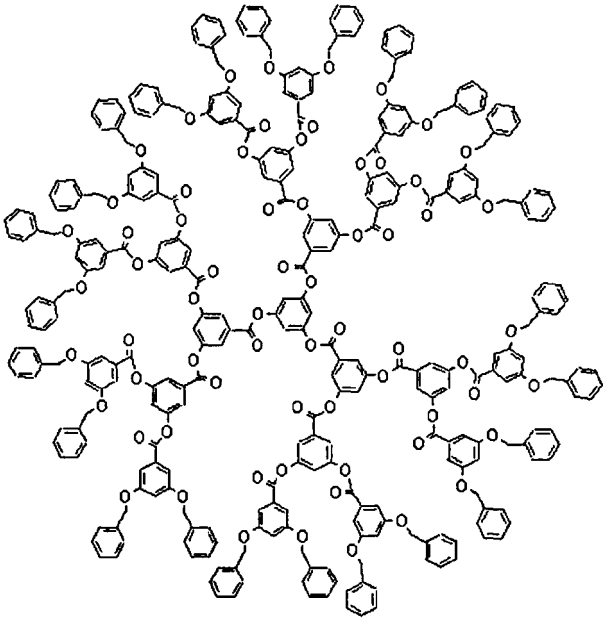


Рис. 18б. Дендример третьей генерации (2)

$C_{321}H_{234}O_{66}$; М. вес 5147,25у.е.

межфазного взаимодействия компонентов в нано структурах. При этом наличие бензольных колец во внутренней сфере дендримеров, по сравнению с обычно используемыми полиамидоаминами, обеспечивает увеличение жёсткости и сферичности молекул. Синтез композитов был проведён методом сольволитической поликонденсации тетраэтоксисилана под действием уксусной кислоты, при этом использовались растворы дендримеров в толуоле. Всего было синтезировано четыре гибрида - 1(а,б), 2(а,б), с содержанием 7,5% дендримеров (1а, 2а) и 15% дендримеров (1б, 2б). Для сравнения в аналогичных условиях был приготовлен гель 3, не содержащий органического компонента. Характеристики синтезированных образцов представлены в табл. 6

Таблица 6. Физико-химические характеристики композитов 1 (а, б), 2(а, б) и геля (3).

Образец	SiO_2%	$d_{каж.}$ г/см	$W_{откр.}$%	Твердость кг/мм^2
1а	70	1.36	29.5	53.5
1б	69	0.95	52.5	12.0
2а	68	1.26	30.5	25.0
2б	67	–	–	–
3	77	1.20	34.0	23.0

Представленные данные могут быть интерпретированы следующим образом. В образце (2б) (полностью растрескавшемся при высушивании), и, в меньшей степени, в образце (1б), компоненты, очевидно, находятся в виде механической смеси, причем наличие органического компонента препятствует успешному протеканию золь-гель процесса, на что указывает резкое понижение плотности, твердости и увеличение пористости по сравнению с гелем (3). Наоборот, повышение плотности при уменьшении пористости и увеличении твердости монолитных образцов (1а) и (2а) свидетельствует об образовании органо-неорганического гибрида. Реализацию подобной структуры можно объяснить наличием определенных физических взаимодействий органического компонента с трехмерной матрицей SiO_2. Рассмотрение кривых ТГ и ДТА образцов (1а) , (2а) и (3) (рис. 19) подтверждает указанное предположение. Область 100- 250°С соответствует интенсивной потере массы образцами за счет испарения остаточных летучих продуктов золь-гель процесса (метанол, избыток уксусной кислоты, метилацетат, вода и т.д.) с характерными экстремумами на кривых ДТА. Интересно отметить, что эти экстремумы для композитов (1а) и (2а) сдвинуты на 20°С в сторону более высоких температур по сравнению с гелем (3). Область в интервале 300-650°С отвечает процессу выгорания негидролизованных метоксильных групп и термодеструкции органического компонента. Необходимо подчеркнуть, что экзотермические пики кривых ДТА в случае композитов (1а) и (2а) сильно смещены в сторону высоких температур по сравнению с гелем (3). Важно отметить, что

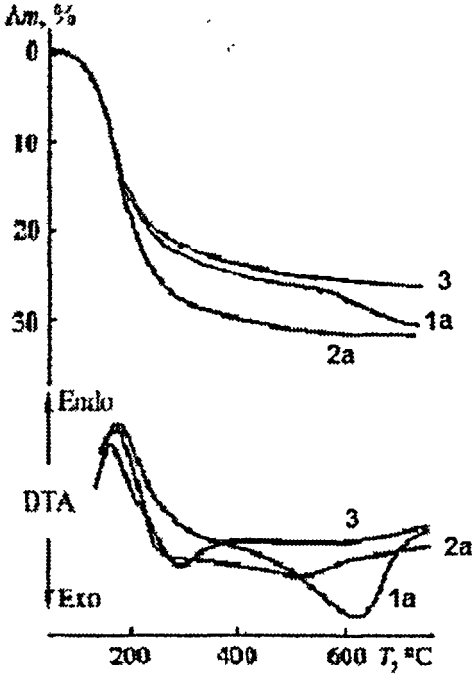


Рис. 19. Кривые ТГ и ДТА для композиций (1а), (2а) и геля (3).
m - потеря массы (%).
Т - температура (°С).

экзотермический максимум кривой ДТА для композита (1а) (при 630°С) имеет ярко выраженный характер, а кривая TG для него имеет точку перегиба в области 500 — 600 °С. Очевидно, что оба органических компонента имеют аналогичное строение и состоят из одинаковых фрагментов. Поэтому их термодеструкция при нагревании (а об испарении при таком молекулярном весе вряд ли можно говорить) должна протекать сходными путями при близких температурах. Поэтому такое значительное увеличение твердости у композита (1а) по сравнению с (2а) при резком увеличении температуры термодеструкции однозначно свидетельствует о значительном удерживании органического компонента этого композита в матрице SiO2. Очевидно, что подобное удерживание может осуществляться только за счет гидрофильно-гидрофобных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Существенное увеличение энергии такого взаимодействия при образовании нанокомпозита (1а) по сравнению с (2а) можно объяснить, рассматривая структуру синтезированных образцов. На рис. 20 представлена микрофотография геля (3). Структуры гибридов (1а) и (2а) очень похожи на структуру геля (3), однако при всей внешней схожести - диаметр видимых пор составляет 22-26 нм, причем количество каналообразных пор у гибрида (1а) как будто бы даже больше, - их микроструктура различна. Известно, что поры, образующиеся при золь-гель синтезе SiO2 матрицы из ТМОС, не пустые и заполнены частицами высокодисперсной фазы, размер которых можно оценить исходя из кривой распределения пор по размерам в геле (3), представленной на рис. 21. Очевидно, что размер молекулы дендримера (1) позволяет попасть этим молекулам в поры матрицы геля. Очевидно также, что комплементарность размеров органического компонента в композите (1) и пор неорганической матрицы и обеспечивает значительную энергию их межмолекулярного взаимодействия. В гибриде (2а) размер молекулы дендримера (2) существенно выше (3 - 5 нм), и энергия межмолекулярного взаимодействия

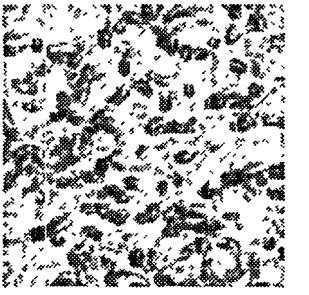


Рис. 20. Микрофотография геля 3. Увеличение 90000.

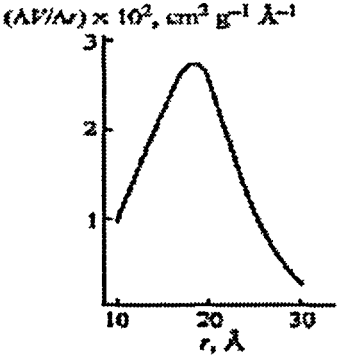


Рис. 21. *Кривая распределения пор по размерам в геле (3)*

компонентов системы лишь незначительно компенсирует потерю энергии системой при образовании матрицы SiO_2 в неоптимальных условиях.

Органический компонент в наногибриде может быть представлен не только органическими, но и комплексными соединениями. Нами был получен ряд гибридных структур, в которых в матрице SiO_2 были распределены комплексы меди и рутения.

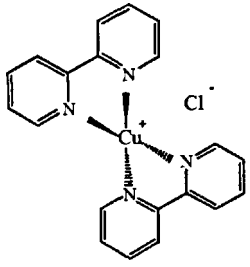


Рис. 22. Комплекс Cu+ с 2,2'-дипиридилом

Для исследования был синтезирован комплекс Cu^+ с 2,2'-дипиридилом (рис. 22). Был приготовлен ряд наногибридов содержащих 1, 5, 10, 15 и 20 % этого комплекса. Все композиты с содержанием комплекса до 15% включительно были монолитны и прозрачны. Их характеристики представлены в табл. 7. Очевидно, что увеличение плотности и твердости у образца 1(в) по сравнению с гелем (2), хотя и не очень значительное, свидетельствует о наличии определенного физического взаимодействия органического компонента с матрицей SiO_2.

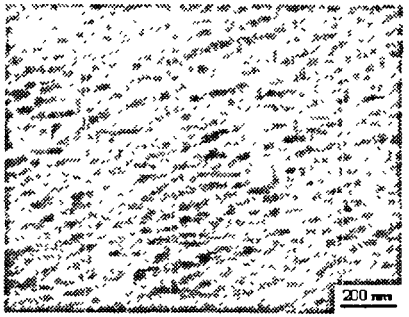
Таблица 7. Физико-химические характеристики полученных систем

Образец	% $[Cu(bipy)_2]Cl$	% SiO_2	Твердость, кг/мм^2	Плотность, г/см^3	$W_{откр}$ %	$W_{общ}$ %
2 *	-	87	65,2	1,39	29,9	39,5
1а	1	86	65,5	1.39	30,1	39,5
1б	5	82	68,4	1,39	31,3	39,2
1в	10	78	69,2	1,41	31,0	38,7
1г	15	76	63,0	1,36	32,1	40,6
1д	20	70	-	-	-	-

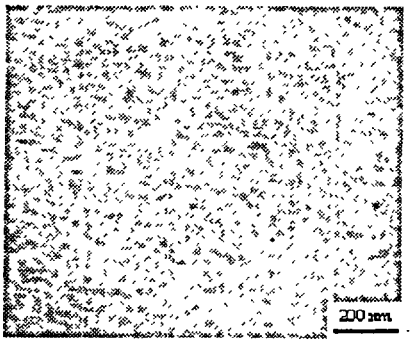
** Образец (2) относится к гелю SiO_2*

Из данных кривых ТГ и ДТА образцов 1(а-г) и геля (2), и результатов табл. 7 , видно, что оптимальная структура композита достигается при, концентрации органического компонента 5 и 10 %. Увеличение концентрации органического комплекса до 15% приводит к уменьшению плотности и твердости композита, а 20% концентрация $[Cu(bipy)_2]Cl$ ведёт к резкому падению твердости и плотности композита (1д) и потери им монолитности. Подобное изменение свойств синтезированных органно-неорганических гибридов можно объяснить,

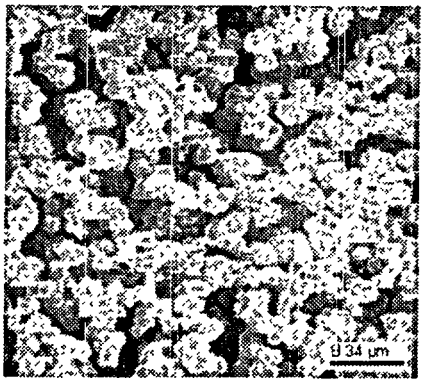
рассматривая их микрофотографии, представленные на рис. 23. Структура образца (1в) похожа на структуру геля (2) - диаметр пор 100-170 Å, хотя и существенно более упорядочена, очевидно, за счет образования нанокомпозита. Наоборот, структура композита (1д) значительно более рыхлая и канатообразиая. На рис. 24 представлена кривая распределения пор по размерам, полученная при исследовании микропористости геля 2.



гель 2



композит 1 в



композит 1 д

Рис. 23. Электронные микрофотографии геля (2) и композитов 1(в,д).

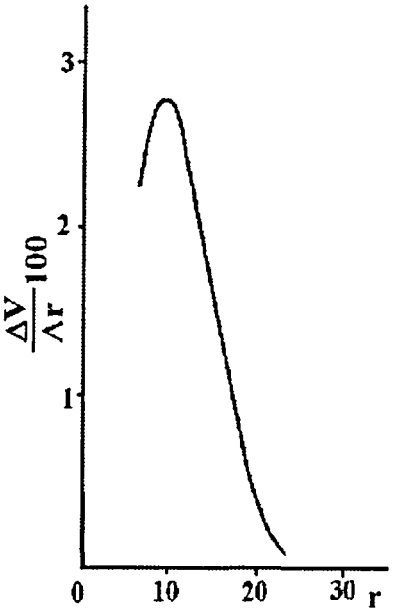


Рис. 24. Кривая распределения пор по размерам в геле (2), r –размер пор (Å), V – объём пор в одном грамме образца ($см^3 г^{-1}$)

Очевидно, что оптимальное содержание комплекса $[Cu(bipy)_2]Cl$, ориентировочный размер молекул которой составляет 1-1,5 нм ограничено размером и количеством этих пор в матрице SiO_2 В случае 10% концентрации органического компонента мы имеем оптимальную структуру композита, а ее увеличение до 20% приводит к резкому ухудшению механических свойств и растрескиванию образцов за счет образования матрицы SiO_2 в неоптимальных условиях.

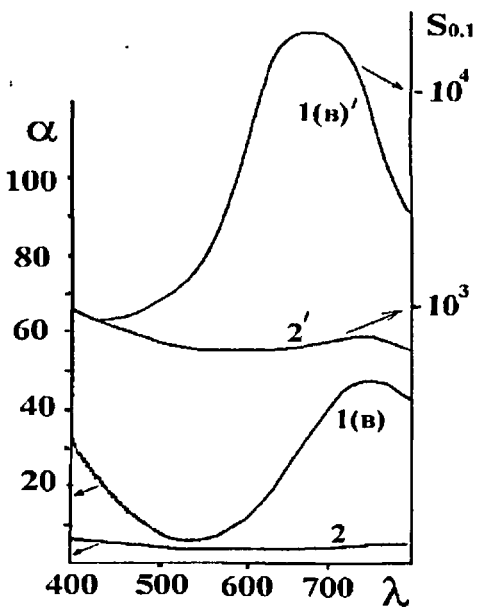


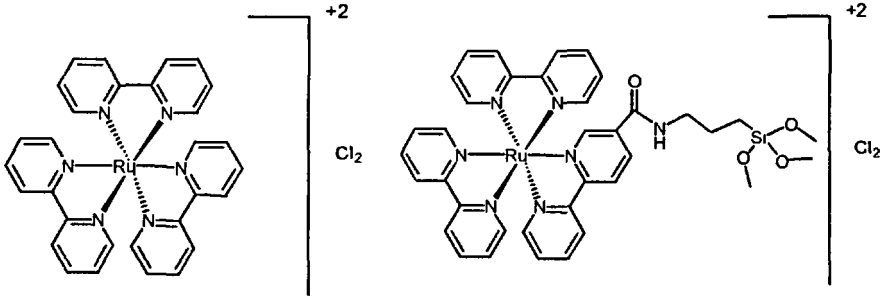
Рис. 25. Спектры поглощения I(в) и 2, и светочувствительности 1(в)' и 2' композита (1в) и исходного геля (2).
Т - процент пропускания λ - длина волны, нм
$S_{0\,1}$ - светочувствительность, см²/Дж

Спектры поглощения и светочуз ствительности пленок на стеклянных подложках, полученных с использованием гибрида, содержащего 10 % органического комплекса меди (1в), представлены на рис. 25. Очевидно, что сама матрица не поглощает свет в области 400-800 нм и не обладает никакой светочувствительностью (значение $S_{0\,1} << 10^3$ см/Дж, на уровне фона). Наногибрид (1в), с оптимальным содержанием комплекса меди, обладает значительной светочувствительностью, превышающей 10^4 см²/Дж в области 600-700 нм, при этом квантовый выход фотогенерации носителей заряда η в указанной области составляет не менее 0.05. Соответствующее значение η при использовании органической (в частности полиимидной) матрицы составляет порядка 0.02 - 0.03, $S_{0\,1}$ порядка 10^4 см²/Дж, к тому же сама органическая матрица обладает определенной светочувствительностью, что затрудняет исследование эффекта.

В рассмотренных примерах органические и неорганические компоненты системы связаны между собой за счет слабых физических - ван-дер-ваальсовых и гидрофобно - гидрофильных взаимодействий.

Библ...
С.Петербург
09 300 лет

Очевидно, что магистральный путь развития направления органо-неорганических гибридов заключается в синтезе таких нано композитов, в которых органические и неорганические компоненты системы будут химически связаны между собой. В этом случае окажется возможным повысить концентрацию органического компонента в системе (т.е. концентрацию металла) и существенно увеличить толщины плёнок, что позволит кардинально улучшить фотофизические свойства материала.
Именно с этой целью мы приступили к синтезу гибридов в системе трис-(бипиридильный) комплекс Ru^{2+} - SiO2 , образованных за счёт как межмолекулярного так и химического связывания компонентов системы между собой. Для этого были синтезированы два комплекса рутения, структуры которых представлены на рис. 26:



I II

Рис. 26. трис- (2,2' - бипиридильные) комплексы Ru^{2-}

С участием комплекса I были синтезированы монолитные наногибриды в системе Ru^{2+} - SiO_2. В качестве катализатора золь-гель процесса выступала трифторуксусная кислота, а растворителя - уксусная кислота. В зависимости от концентрацирт комплекса рутения - 1,5, 10, 15 и 20% был получен ряд композитов с номерами (1—5) соответственно.

Все полученные гибриды (I-V) являются монолитными прозрачными цилиндрами с постепенно углубляющейся окраской от жёлтой у образца (1) до красно-коричневой у образца (5). Необходимо подчеркнуть, что по сравнению с гелем SiO_2 , образование гибридов (1-5) сопровождается постепенным увеличением плотности от 1.34 г/см^3 (у геля SiO_2) до 1.68 г/см^3 (у композита 5) и микротвёрдости образцов от 98 кг/мм до 165 кг/мм^2, соответственно. При этом согласно данным кривых ТГ и ДТА композитов (I - V) (рис. 27) общее содержание SiO_2 и летучих примесей в матрице кремнегеля остаётся неизменным, т.е. введение

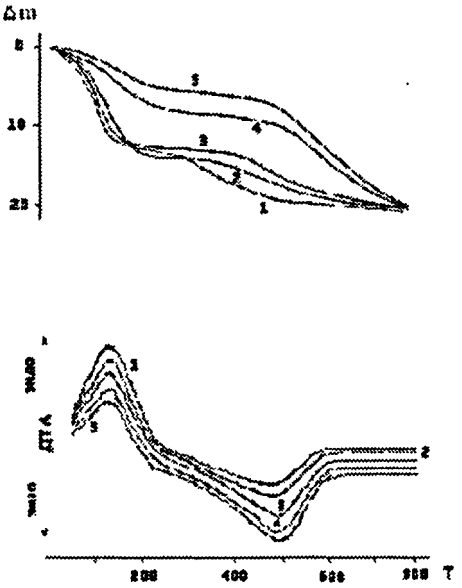


Рис. 27. Кривые ТГ и ДТА (1-5) для композитов (I-V) соответственно.
Δm - потеря массы (%), Т - температура (°С).

органического компонента в систему сопровождается вытеснением части воды и метанола, сорбированных матрицей (в отличие от системы $[CuL_2]^+ - SiO_2$). На рис. 28 представлены изотермы адсорбции десорбции этанола на композитах (1,2,4). Из этих кривых можно рассчитать изменение удельной поверхности пор (S) и их радиус (г) в полученных, гибридах, представленное ниже. Очевидно, что по мере увеличения содержания органического компонента в гибриде происходит уменьшение размера и площади пор матрицы SiO_2 и при концентрации ≥ 10-15 % матрица

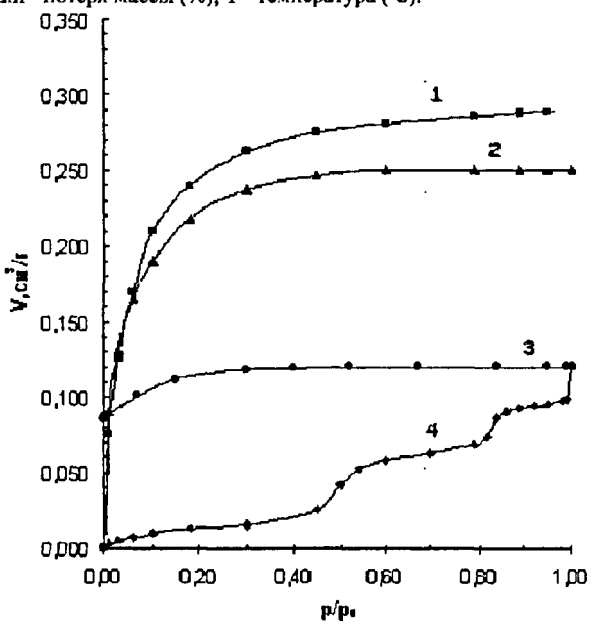


Рис. 28. Изотермы адсорбгщи-десорбции этанола при 18 "Сна композитах (1) (кривая!), (2) (кривая 2) и (3)(кри-Ваяя 4 - адсорбция, кривая 3 - десорбция). V - объём пор в 1 г образца ($см^3/г$), p/p_s - отношение давления паров этанола к давлению насыщенн го пара.

становится монолитной:

№ композита	1	2	4
S , $м^2/г^{-1}$	500	440	30
r , нм	0,8	0,7	-

Для синтеза наногибридов, органический и неорганический компоненты которых связаны между собой химической связью, был использован трис- (2,2' - бипиридильныс) комплекс Ru^{2+} (П) (рис. 26). Его использование для синтеза монолитного композита не даёт особого преимущества по сравнению с гибридами, синтезированными в присутствии комплекса (I). Однако, в случае получения плёнок на стеклянных (кварцевых) подложках, образование химической связи между органическим и неорганическим компонентами системы за счёт совместной гидролитической поликонденсации мстоксисилильных групп комплекса (II) и ТМОС однозначно обеспечивает увеличение их толщины и стабильности. На рис. 29 представлен УФ спектр подобных плёнок на кварцевых подложках, а на рис. 30 представлены спектры люминесценции этого композита, высушенного при различных температурах. Кривая 1 на обоих рисунках соответствует пленке,

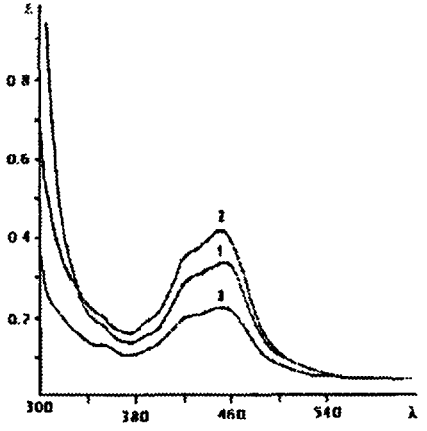


Рис. 29. УФ спектр тонкой плёнки композита с комплексом (I!) на кварцевом стекле. Кривая 3 - спектр раствора комплекса (I) в этаноле

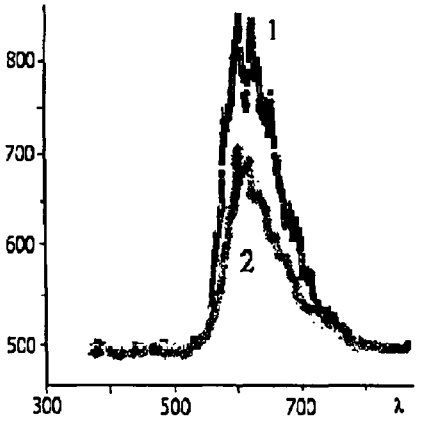


Рис. 30. Спектр люминесценции тонкой плёнки композита с комплексом (II)

термообработанной при температуре 300°С, кривая 2 - при 500°С. Спектры люминесценции измерены при возбуждении светом азотного лазера с длиной волны 337 нм и длительностью импульса 6 - 8 не. Регистрация осуществлялась при T=300°K в течение времени послесвечения 1 мке после импульса возбуждения.

Максимум люминесценции для Ru^{2+} - 610 нм. Для плёнки описанного ранее композита, содержащего $Cu(bipy)_2]Cl$, этот максимум находится при 430 нм. При этом интенсивность люминесценции комплекса Ru^{2+} более чем в 10 раз выше, чем у комплекса меди Cu^{+}.

Выводы

1. Изучены возможности использования золь-гель процесса на основе тетраметоксисилана для формирования монолитного (не растрескивающегося при высушивании), механически прочного кремнегеля.
2. Доказано, что основное назначение ДССА реагентов (drying control chemical additives) заключается не в регулировании процесса высушивания матрицы геля, а в изменении кислотности среды по мере протекания золь-гель процесса. При этом оптимальным является постепенное изменение pH системы в процессе золь-гель синтеза от 0,7 - 0,9 до 1,8 - 2,5. Подобное изменение pH обеспечивается введением в золь-гель систему диэтилформамида или диметилацетамида, которые рекомендуются в качестве новых перспективных реагентов DCCA
3. Предложен принципиально новый катализатор золь-гель процесса - трифторуксусная кислота. Это позволяет синтезировать монолитный гать SiO_2, содержащий минимальное количество органических примесей,
4. Показана возможность проведения традиционного золь-гель процесса в системе ТМОС - растворитель - вода - катализатор с использованием уксусной кислоты в качестве растворителя, катализатора и реагента золь гель процесса.
5. Разработан высокотемпературный метод золь-гель синтеза, без применения воды или полярных растворителей (спиртов). При этом метоксиуксусная кислота используется в качестве растворителя, катализатора и реагента. Этот метод позволяет получать органо-неорганические гибриды из нерастворимых в полярных системах органических компонентов, в том числе и высокомолекулярных.
6. Предложен принципиально новый метод синтеза пористых ксерогелей SiO_2 с использованием аминов в качестве катализаторов золь-гель процесса, при этом размер пор контролируется

. основностью используемого при этом амина и стерической доступностью нуклеофильного центра.

7. Разработан препаративный метод синтеза монодисперсных частиц SiO2 наномерного размера, обладающий хорошей воспроизводимостью результатов и простым аппаратурным оформлением.
8. Золь-гель методом синтезированы органо-неорганические гибриды на основе тетраметоксисилана и ароматического дендримера. Их свойства определяются исключительно гидрофильно-гидрофобными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между кремнегелем и дендримером. Энергия такого взаимодействи определяется размером молекул дендримера и его концентрацией и может быть весьма существенна.
9. Впервые синтезированы стабильные наногибридные комплексы рутения с кремнегелем, в которых органический и неорганический компоненты химически связаны. Использование неорганической матрицы SiO_2 существенно улучшает оптические и физикомеханические свойства синтезируемых флуоресцентных материалов и их термостабильность. Такие наногибриды обладают устойчивой интенсивной флуоресценцией в области 610 нм.

Список публикаций

1. Шульц М.М., Химич Н.Н. Рахимов В.И., Столяр С В. Влияние кислотности среды на процесс образования монолитного кремниевого Геля из тетраметоксисилана (ТМОС) // ДАН. 1995. Т. 344, № 1. С. 69-71
2. Химич Н.Н., Столяр С В. Влияние кислотности среды на процесс образования монолитного кремниевого геля из тетраметоксисилана золь-гель методом//ЖПХ. 1998. Т.71,№ 10. С 1590- 1595.
3. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Семов М.П., Химич Н.Н., Шильникова М.А. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса I. Метод изучения кинетики гидролиза алкоксидов кремния // ФХС 1999. Т. 25, №2. С 233-241.
4. Химич Н.Н., Вензель Б.И., Дроздова И.А., Суслова Л.Я. Трифторуксусная кислота - новый, эффективный катализатор органического золь - гель процесса // ДАН. 1999. Т. 366, № 3. С. 361-363.
5. Столяр СВ., Химич Н.Н. Температурная зависимость линейного размера образцов монолитного кремнеземного геля, полученного золь-гель синтезом из тетраметоксисилана // ФХС 1999. Т. 25, № 5. С. 619-621.

6. ХИМИЧ Н.Н., Вензель Б.И., Коптелова ЛА. Получение монолитного кремниевого геля в безводной среде // ДАН. 2002. Т. 385, № 6. С. 790-792.
7. Химич Н.Н., Коптелова Л.А., Столяр СВ., Исследование возможности удаления органических примесей из монолитного кремниевого геля, полученного органическим золь - гель методом // ЖПХ. 1999. Т. 72, Вып. 7. С. 1078-1081.
8. Study of regularities of monolithic silica gel formation using organic sol-gel processing. N. Khimich, L. Koptelova, L. Suslova. Abstracts of the 11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels. Aband Terme, Italy, 2001. P. 46.
9. Synthesis and structure of nanocomposites in the system: aromatic ester dendrimer - SiO_2, G.N. Khimich, L.A. Koptelova, N.N. Khimich, Abstracts of the 4th International Symposium of Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. StPetergsburg, Russia, 2002. P. 237.
Ю.Химич Н.Н., Вензель Б.И., Дроздова И.А., Коптелова Л.А.. Трифторуксусная кислота - новый эффективный катализатор золь-гель процесса образования монолитного кремниевого геля // ЖПХ. 2002. Т.75, Вып. 7. С. 1125-1130.
II.Синтез, структура и фотофизические свойства нанокомпозитов в системе «органический комплекс меди - SiO_2». Н.Н. Химич, Л.А. Коптелова , МЛ. Гойхман . VIII Всероссийская конференция по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2002 г. С. 51.
12.Polymeric monolithic layers for screening of affinity interactions. E. N. Rakhmatullina, G. N. Khimich, T. V. Gupalova, N. N. Khimich, T. B. Tennikova T.B. Abstracts of the 3nd International Symposium on Separations in Bioscience (SBS'03), May 14-20, 2003. Moscow, Russia, Book of Abstracts.
13.Химич Н.Н., Коптелова Л.А., Химич Г.Н. Синтез и структура нанокомпозитов в системе ароматический сложноэфирный дендример-SiO_2 // ЖПХ 2003. Т. 76. Вып. 3. С.457-462.
14.Nanocomposites in the system of aromatic ester dendrimer - SiO_2. Synthesis and structure. N.N. Khimich, G.N. Khimich. Abstracts of the XII International Workshop on Sol-Gel science and technology. Sydney, Australia, 2003. P.164.
15.Химнч Н.Н., Звягильская Ю.В., Жуков А.Н., Усьяров О.Г. Золь-гель синтез дисперсных наиочастиц SiO_2 в присутствии органических аминов // ЖПХ. 2003. Вып. 6. С. 904-908.
16.Sol-Gel synthesis of monodisperse SiO_2 nanoparticles through hydrolysis of tetramethoxysilane by organic amines. N.N. Khimich, A.N. Zhykov, Y.V. Zviagilskaya. Abstracts of the XII International Workshop on Sol-Gel science and technology. Sydney, Australia, 2003. P.163.

П.Химич Н.Н., Александрова Е.Л., Гойхман В.Я., Коптелова Л.Л. Синтез, структура и фотофизические свойства нанокомиозитов в системе "органический комплекс $Cи^{+}$ - SiO_2 // ФХС. 2003. Т. 29, № 4. С. 555-561.

18.Химич Н.Н. Исследование возможности низкотемпературного спекания монолитного кремниевого геля в кварцевое стекло // ФХС. 2003. Т. 29, № 5. С. 711-713.

19.Химич Н.Н., Коптелова Л.А., Доронина Л.А., Дроздова И.А. Синтез монолитного кремниевого геля в щелочной среде.//ЖПХ. 2003. Т. 76, Вып. 12. С. 1956- 1960.

2О.Химич Н.Н. Зависимость размера пор кремниевого геля от кислотности среды // ФХС. 2003. Т. 29, № 6. С. 826.

21.Acetic acid as an effective reagent, solvent, and catalyst for the organic Sol-Gel processing. N.N. Khimich, L.A. Koptelova, LA. Drozdova. Abstracts of the XII International Workshop on Sol-Gel science and technology. Sydney, Australia, 2003, P.165.

22.Nanocomposits in the system of organic complex Ru^{2+} - SiO_2 - a new class of metallopolymers . N. Khimich, M. Siomov, G. Khimich. Abstracts of 18 ш Bratislava International Conference on Modified Polymers (ModPol 2003), Stara Lesna, The High Tatras, Oktober 5-8,2003. P-28.

23.Химич Н.Н. К вопросу о высушивании монолитного кремниевого геля// ФХС. 2004. Т. 30, № 1. С. 146 -148.

24.Химич Н.Н., Вензель Б.И., Коптелова Л.А. Уксусная кислота в золь-гель процессе гидролитической поликонденсации тетраметоксисилана (ТМОС) // ЖПХ. 2004. Т. 77, № 2. С. 294 - 298.

25. Химич Н.Н., Сёмов М.П., Чепик Л.Ф. Нанокомпозиты в системе органический комплекс Ru^{2+}-Si02 - новый класс металлополимерных комплексов // ДАН. 2004. Т. 394, № 5. С. 636-638.

ЛР № 040815 от 22 05.97.

Подписано к печати 05.03.2004 г. Формат бумаги 60Х84 1/16. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 2 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 3184.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

6317