

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова



На правах рукописи

Рахимова

РАХИМОВА
Ольга Викторовна

**Кинетика структурирования кремнезема
в водно-спиртовых растворах
алкоксидов кремния**

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2006

Диссертационная работа выполнена в Институте химии силикатов им.И.В.Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель кандидат химических наук
СЕМОВ Михаил Павлович

Официальные оппоненты доктор химических наук
ГОНЧУКОВА Наталия Олеговна

кандидат химических наук
АЛЕХИН Олег Серафимович

Ведущая организация Санкт-Петербургский
государственный университет

Защита диссертации состоится 24 января 2007 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д.002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Институте химии силикатов им.И.В.Гребенщикова РАН по адресу:

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, литер Б.

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

Автореферат разослан "22" декабря 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н. СЫЧЕВА Г.А.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена созданию кинетического аналитического метода определения степени структурированности кремнезема в водно-спиртовых растворах и его использованию для изучения кинетики гидролитической поликонденсации тетраалкоксисиланов.

Актуальность темы. В последние годы в современном материаловедении уделяется большое внимание развитию такого метода химического синтеза материалов, как золь-гель технология. Этот интерес объясняется возможностью создания принципиально новых материалов с заданным комплексом свойств, характерной особенностью которых является наноразмерный характер их структурных элементов, а также возможность получения уникальных органико-неорганических композиций. Кроме того, золь-гель метод обладает целым рядом преимуществ перед другими способами формирования неорганических материалов. К ним относятся возможность глубокой очистки исходных компонентов, проведение процесса синтеза продукта (например, монодисперсных аморфных порошков) при более низких температурах по сравнению с традиционными технологиями и возможность синтезировать новые вещества, получение которых другими способами невозможно (например, системы составов ZrO_2-SiO_2 , $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$).

Дальнейшее развитие и расширение областей применения этой современной технологии связано с углубленным изучением отдельных этапов золь-гель процесса, в особенности его начальных стадий, т.е. гидролиза алкоксисиланов с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза. Специфика любого исследования процессов, протекающих в рамках золь-гель метода, определяется его уникальным местом на стыке множества химических и материаловедческих дисциплин (физической, коллоидной, аналитической, органической и неорганической химии, а также неорганического материаловедения).

Исследование кинетики гидролитической поликонденсации на модельных системах, содержащих тетраалкоксисиланы, представляет несомненный интерес, так как в реакционной смеси происходит множество параллельно-последовательных частично обратимых реакций, в ходе которых возникают ассоциаты кремнезема самых разных размеров. Экспериментальные данные и расчеты на их основе позволяют оценить кинетические параметры исследуемых систем, что может быть использовано для прогнозирования процессов в реакционных смесях, имеющих прикладное значение.

Поскольку речь идет об исследованиях в области химической кинетики, требующих особо точного определения состава изучаемых систем, применение в физико-химических исследованиях методов аналитической химии особенно актуально.

Работа поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания Минобразования РФ в рамках Федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 г.г." Часть представленных в диссертации исследований выполнена по общей научной тематике института в рамках ФЦП "Интеграция"

A0146 и проекта 99-03-32764а Российского фонда фундаментальных исследований.

Работа выполнялась в рамках актуальных направлений исследований, проводящихся в Институте химии силикатов РАН, по темам утвержденного Президиумом РАН плана: “Изучение кинетики химических процессов в коллоидных системах методами химического и инструментального анализа” (1996-2000 гг.); “Применение и модификация классических методов химического анализа для исследования кинетики сложных реакций” (2001-2004 гг.); “Физико-химия создания композиционных и кварцовидных материалов на базе щелочборосиликатных ликвирующих стекол” (2004-2006 гг.)

Основной целью данной работы являлось создание кинетического спектрофотометрического метода определения структурированности кремнезема в водно-спиртовых растворах тетраалкоксисиланов, а также в системах на их основе с протекающей гидролитической поликонденсацией.

В связи с этим предполагалось решение двух основных задач. Результатом экспериментальной части работы должна была стать разработка аналитической методики определения содержания слабоструктурированных форм кремнезема в растворах с использованием реакции комплексообразования кремния с молибдатсодержащим реагентом и изучение с ее помощью процесса структурирования кремнезема в водно-спиртовых растворах тетраалкоксисиланов при различных условиях. На основе экспериментальных данных предполагалось создание расчетной модели в рамках кинетической схемы, представляющей многообразие существующих в системе молекулярных ассоциатов в терминах кинетически усредненных форм. Модель должна была позволить оценить степень структурированности кремнезема, определить характер распределения кремнезема по молекулярным формам и рассчитать кинетические характеристики процессов, протекающих в системе.

Новизна полученных результатов. В работе впервые проведено детальное спектрофотометрическое изучение реакции комплексообразования ряда алкоксисиланов с молибдатсодержащим реагентом, позволившее рассчитать константы скорости гидролиза алкоксисиланов и константу скорости образования кремнемолибденового комплекса в водно-спиртовых растворах, обнаружить особенности протекания этой реакции для тетраизопропоксисилана и установить отсутствие влияния борной кислоты на кинетику комплексообразования.

Спектрофотометрическая методика впервые применена для изучения динамических систем. Применение разработанного метода совместно с предложенной в работе кинетической моделью позволило проанализировать ход процесса гидролитической поликонденсации в водно-спиртовых растворах алкоксисиланов до и после гелеобразования с точки зрения временной эволюции различных ассоциатов кремнезема.

Экспериментально подтвержден вывод классической теории поликонденсации Флори-Штокмайера о возможности наличия низкомолекулярных ассоциатов кремнезема после точки гелеобразования.

Практическая ценность работы. Разработанный метод может быть предложен для определения степени структурированности кремнезема в объектах раз-

личного происхождения, а также использован для изучения кинетики конденсации в динамических системах.

Положения, выносимые на защиту:

- Разработан кинетический аналитический метод, позволяющий исследовать характер структурирования кремнезема в системах различного происхождения, в том числе и динамических.
- Предложена кинетическая схема процесса гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния в терминах усредненных молекулярных форм и на ее основе создана расчетная модель для оценки эволюции этих форм во времени.
- На основе экспериментальных данных и результатов расчетов проанализирован ход процесса гидролитической поликонденсации в водно-спиртовых растворах алкоксидов кремния на начальных стадиях и после гелеобразования.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997); XVI и XVII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998; Казань, 2002); VII Международной конференции “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов” (Санкт-Петербург, 1998); Международной конференции “Стеклообразное состояние и твердые электролиты” (Санкт-Петербург, 1999); XIX Международном конгрессе по стеклу (Эдинбург, 2001); Конференции “Аналитическая химия Сибири и Дальнего Востока” (Новосибирск, 2004). На основе полученных результатов под руководством автора выпускниками кафедры химической термодинамики и кинетики химического факультета СПбГУ защищено четыре дипломные работы.

Публикации и личный вклад автора. Материалы диссертации изложены в 11 публикациях, в том числе в четырех статьях и семи тезисах докладов.

Личный вклад автора заключается в разработке аналитической методики, подготовке экспериментальной базы, планировании и проведении экспериментов, разработке кинетической модели и участии в обсуждении результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, являющихся предметом защиты, списка литературы, содержащего 105 ссылок, и приложения, в котором приведены таблицы с экспериментальными данными. Материал изложен на 134 страницах, содержит 21 рисунок и 22 таблицы, включая Приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность поставленной задачи.

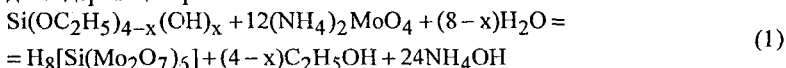
В Главе 1 приведен обзор литературы, состоящий из 3 разделов. В первом разделе дана краткая характеристика тетраалкоксисиланов как класса соединений. Во втором разделе рассмотрены современные представления о механизмах химических реакций, протекающих при гидролизе и конденсации алкоксидов кремния, а также перечислены факторы, влияющие на процесс гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния. Ими являются: тип катализатора, стерический и индуктивный эффекты, молярное соотношение $\text{Si:H}_2\text{O}$, природа растворителя, возможность протекания реакций трансэтерификации и ретроэтерификации.

фикации и возможное присутствие различных сополимеризующихся компонентов. Отмечена сложность реакционной системы, в которой протекает золь-гель процесс, препятствующая детальному его исследованию, что требует разработки обобщенных критериев его рассмотрения. В конце первой главы сформулирована постановка задачи исследования.

В **Главе 2** изложена методическая часть работы. В ней описаны объекты исследования, методика эксперимента и подготовительные процедуры для перехода к изучению заявленных систем.

Для объяснения методического подхода в первых разделах рассмотрена современная классификация форм структурирования кремнезема в водных растворах, описаны основные методы исследования структурированности кремнезема, а также процессы, протекающие при гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовых растворах.

Приведена краткая характеристика кремнемолибденовой гетерополиоксиды как наиболее распространенной аналитической формы определения кремния фотометрическими методами. Рассмотрено протекание т.н. "молибдатной реакции", представляющей собой процесс комплексообразования кремнезема с молибдатсодержащим реагентом:



Далее описана классическая спектрофотометрическая методика определения кремнезема в виде этого комплексного соединения, разработанная и используемая в ИХС РАН для определения содержания кремнезема в виде кремнемолибденовой ГПК в стеклах, особо чистых кварцевых стеклах, керамике. Подробно рассмотрена процедура подбора оптимальных условий проведения эксперимента, поскольку спектрофотометрический анализ водно-спиртовых растворов, содержащих алкоксиды кремния, не может быть выполнен прямо по изложенной выше классической методике, ибо в отличие от неорганических объектов в системах содержится спирт, а образование β -кремнемолибденовой ГПК возможно только после протекания реакции гидролиза. Рабочая длина волны (λ) для проведения спектрофотометрических измерений была выбрана с учетом области поглощения невозстановленных гетерополиоксидов, используемых реагентов и исходных соединений; концентрационного интервала, при котором соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бэра; типа спектрофотометра, материала и размера кювет.

В результате проведенных процедур была разработана методика эксперимента, которая отличается от классической порядком смешивания реагентов, использованием в качестве дополнительного растворителя этилового спирта, необходимого для получения гомогенного раствора при работе с тетраалкоксидными, и процедурой проведения спектрофотометрических измерений. Поскольку добавление молибдатсодержащего реагента замораживает процессы полимеризации, а молибдатная реакция проходит нацело со всеми слабоструктурированными формами кремнезема, разработанная методика применена для

исследования динамических систем (водно-спиртовых растворов алкоксидов кремния в различные моменты от начала гидролитической поликонденсации).

Получаемого в результате спектрофотометрического эксперимента набора точек (не менее 10) достаточно для построения на основе экспериментальных данных кинетических кривых и проведения необходимых расчетов.

По разработанной методике было исследовано протекание молибдатной реакции в трех видах систем:

1. В исходной смеси реагентов - растворах тетраалкоксисиланов (тетраметоксисилана (ТМОС), тетраэтоксисилана (ТЭОС) и тетраизопропоксисилана (ТиПОС)) с дополнительным изучением влияния различных концентраций борной кислоты на кинетику молибдатной реакции. Кинетические кривые сняты для четырех различных концентраций каждого алкоксида и трех концентраций борной кислоты.
2. На начальных стадиях протекания процесса гидролитической поликонденсации для ТМОС и ТЭОС при рН 2 и 6 и отношении Si:H₂O 1:4, 1:6 и 1:13. Для каждого состава снималось по шесть кинетических кривых при разных временах от начала гидролитической поликонденсации.
3. В растворах конденсирующегося ТЭОС около и после точки гелеобразования при тех же значениях рН и отношения Si:H₂O. Также снималось по шесть кинетических кривых для каждого состава.

В **Главе 3** приведены результаты экспериментов и проведено их обсуждение на основе кинетической модели изучаемых процессов.

Кинетическая схема процессов и расчетная модель. Гидролитическая поликонденсация – сложный многостадийный процесс, состоящий из большого числа параллельно-последовательных стадий, многие из которых обратимы. В ходе этого процесса образуются различные молекулярные формы кремнезема, число которых можно считать бесконечным. В результате, описание процесса адекватной кинетической схемой оказывается невозможным. Возникает задача представления временной эволюции структуры системы в терминах обобщенных (усредненных) форм и количественных характеристик.

При добавлении молибдата аммония процессы полимеризации кинетически замораживаются. При этом часть ассоциатов в присутствии молибдата разлагается с последующим образованием кремнемолибденового комплекса, такие ассоциаты называют слабоструктурированными формами кремнезема. Ассоциаты, которые в присутствии молибдата не разлагаются, называют сильноструктурированными формами кремнезема или «полимерами». Применяемая спектрофотометрическая методика позволяет определить суммарное количество слабоструктурированных форм кремнезема и рассчитать количество сильноструктурированных форм по разности общего количества исходного алкоксида и количества слабоструктурированных форм.

Среди слабоструктурированных форм кремнезема особо выделим три: мономеры, димеры и линейные тримеры (низкомолекулярные формы). Кинетика взаимодействия этих форм с молибдатным реагентом хорошо изучена, и для них известны константы скорости молибдатной реакции (1).

Таким образом, кинетическая схема изучаемых процессов может быть построена, исходя из наличия в системах следующих групп молекулярных форм кремнезема:

Негидролизованнные формы (обозначим их R) – ассоциаты, содержащие связи Si-O-R (R - алкил). Поскольку кинетика разрыва этой связи не зависит от размера содержащего ее ассоциата, в приближении «среднего поля» их можно считать мономерными молекулами алкоксисилана. Рассмотрение мономерной молекулы позволяет единым образом составить уравнения баланса вещества и установить количественные соотношения между ассоциатами в единицах грамм-атомов кремния.

Низкомолекулярные формы – мономеры (M), димеры (D) и тримеры (Tr). Выделение этих форм связано с возможностью непосредственной оценки их вклада в кинетику суммарного процесса.

Высокомолекулярные слабоструктурированные формы – олигомеры (Ol) – ассоциаты, разлагающиеся под действием молибдата аммония с образованием кремнемолибденовой ГПК.

Высокомолекулярные сильноструктурированные формы – полимеры (P) – ассоциаты, не разлагающиеся молибдатным реагентом с образованием ГПК.

Для количественного анализа кинетики образования β -кремнемолибденовой кислоты предлагается следующая кинетическая схема:



где β - β -кремнемолибденовая кислота, а величины, указанные над стрелками, представляют собой константы скорости соответствующих стадий. Все стадии считаются реакциями первого порядка.

Общую схему гидролиза алкоксидов кремния можно представить в виде уравнения:



Поскольку спектрофотометрический эксперимент проводится при больших разбавлениях, гидролиз алкоксида можно считать реакцией псевдопервого порядка:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_H [R], \quad (4)$$

где

$$k_H = 4k_h [\text{H}_2\text{O}]_0 \quad (5)$$

- константа скорости реакции псевдопервого порядка, а символами $[R]$ и $[H_2O]_0$ обозначены концентрация алкоксида и начальная концентрация воды.

Итоговое кинетическое уравнение для временной зависимости оптической плотности имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{A_\infty - A}{A_\infty} = & \exp(-k_M t) + \bar{X}_R \frac{k_M}{k_M - k_H} [\exp(-k_H t) - \exp(-k_M t)] + \\ & \bar{X}_D \frac{k_M}{k_M - k_D} [\exp(-k_D t) - \exp(-k_M t)] + \\ & \bar{X}_{Tr} \frac{k_M}{k_M - k_{Tr}} [\exp(-k_{Tr} t) - \exp(-k_M t)] + \\ & \bar{X}_{Ol} \frac{k_M}{k_M - k_{Ol}} [\exp(-k_{Ol} t) - \exp(-k_M t)] \end{aligned} \quad (6)$$

Где \bar{X}_i – относительные весовые доли различных слабоструктурированных форм в исследуемой системе в момент начала молибдатной реакции. Уравнение (6) используется для расчета весовых долей слабоструктурированных форм кремнезема, а также величин k_{Ol} . Количество полимеров в системе определяется по разности между общим содержанием кремнезема, определяемым классическим аналитическим способом, и суммарным содержанием слабоструктурированного кремнезема в данный момент времени, после чего рассчитываются абсолютные весовые доли всех ассоциатов X_i .

Уравнение (6) вместе с уравнениями баланса массы было использовано для оценки весовых долей ассоциатов кремнезема в различные моменты от начала гидролитической поликонденсации. Расчет производился методами нелинейной регрессии с использованием величин констант скорости гидролиза и молибдатной реакции, определенных нами (таблица 1), и констант скорости диссоциации димеров и тримеров, определенных по литературным данным. Расчет проводился для каждой экспериментально полученной кинетической кривой.

Кинетика образования β -кремнемолибденовой кислоты при взаимодействии алкоксидов кремния с молибдатом аммония. В этом случае кинетическая схема (2) существенно упрощается и сводится к последовательной реакции 1-го порядка:



Для которой решение прямой задачи кинетики, как известно, имеет вид:

$$\frac{A_\infty - A}{A_\infty} = \frac{k_M}{k_M - k_H} e^{-k_H t} - \frac{k_H}{k_M - k_H} e^{-k_M t} \quad (8)$$

Результаты эксперимента представляют собой серии кинетических кривых, являющихся зависимостью величины оптической плотности от времени протекания молибдатной реакции. Предельное значение оптической плотности

соответствует полному превращению мономерных форм кремнезема в β -кремнемолибденовую ГПК (рис.1).

Установлено, что скорость комплексобразования для ТМОС и ТЭОС монотонно возрастает с ростом концентрации кремния. В случае ТиПОС на кинетических кривых наблюдается две области насыщения, причем этот эффект выражен тем сильнее, чем выше концентрация алкоксида. Это может быть связано с тем, что не все связи Si-O-R в молекуле алкоксида эквивалентны относительно предлагаемого механизма реакции, но имеется, по крайней мере, два типа частиц, различающихся по химической активности относительно стадии гидролиза. Возможно, это различие связано с конформационными особенностями структуры ТиПОС, выражающимися в наличии двух относительно стабильных конформационных изомеров. В связи с тем, что механизм молибдатной реакции в случае ТиПОС усложнен и не вписывается в схему (2)-(3), в дальнейшем этот алкоксид не использовался для изучения кинетики гидролитической поликонденсации.

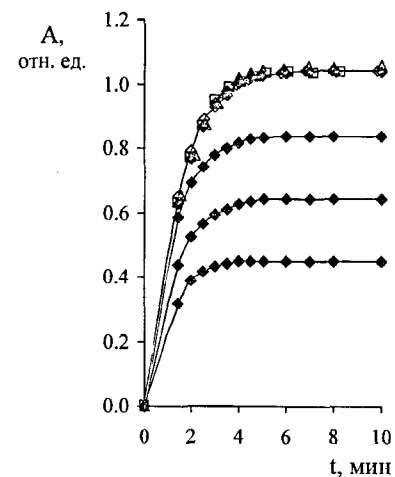
В таблице 1 представлены результаты расчетов по уравнению (8) кинетических характеристик гидролиза и молибдатной реакции для ТМОС и ТЭОС. Полученные значения k_M согласуются с приводимой в литературе величиной $2,6 \text{ мин}^{-1}$. Пересчет k_H по формуле (5) дает следующие значения k_H при pH = 1: $0,0071 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с}\cdot[\text{H}^+])$ (ТМОС) и $0,0046 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с}\cdot[\text{H}^+])$ (ТЭОС). Вторая из этих величин вполне согласуется с приводимым в литературе значением $0,0051 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с}\cdot[\text{H}^+])$.

Таблица 1. Константы скорости гидролиза ТМОС и ТЭОС и константы скорости молибдатной реакции.

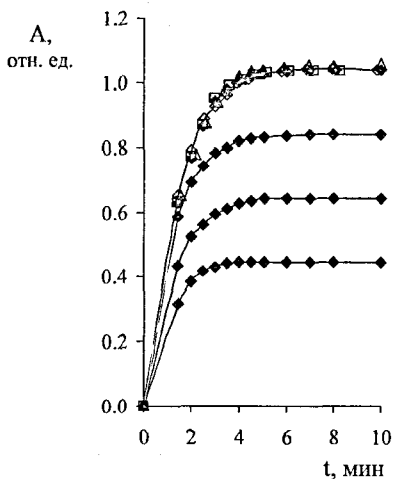
	$k_H, \text{ мин.}^{-1}$	$k_M, \text{ мин.}^{-1}$
ТМОС	1,52	2,71
ТЭОС	1,00	2,77

Изучение кинетики молибдатной реакции в растворах ТМОС, ТЭОС и ТиПОС в присутствии борной кислоты показало, что ее добавление в условиях образования β -кремнемолибденовой кислоты не влияет на ход кинетических кривых и не приводит ни к изменению механизма молибдатной реакции, ни к образованию оптически активных соединений бора. Это открывает широкие возможности применения предлагаемого метода для исследования боросиликатных систем на основе разделения концентрационных вкладов кремния и бора.

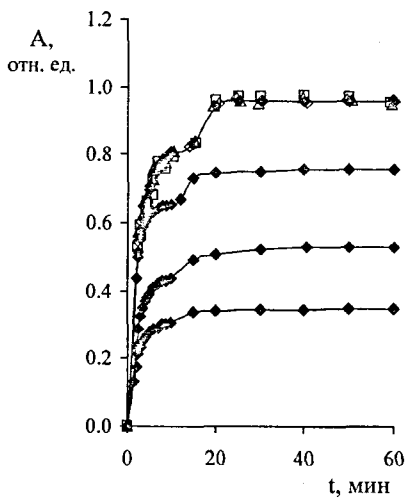
Таким образом, предложенная методика дает возможность определения как константы скорости молибдатной реакции, так и константы скорости гидролиза алкоксидов кремния, причем константа скорости гидролиза алкоксидов с применением молибдатной реакции в данной работе определена впервые.



ТМОС



ТЭОС



ТiПОС

- ◆ Различные концентрации кремния в стандартных растворах алкоксидов
- B:Si = 2,5
- △ B:Si = 10
- ◇ B:Si = 26

Рис.1. Временные зависимости оптической плотности при взаимодействии растворов алкоксидов с молибдатом аммония

Кинетика начальных стадий гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния. По кинетическим кривым, полученным в ходе эксперимента, можно судить об относительной скорости процесса комплексообразования при различных временах от начала поликонденсации. Большая скорость комплексообразования свидетельствует о преобладании в системе меньших по размеру ассоциатов, которые быстрее распадаются с образованием мономеров. Все кинетические кривые имеют вид, аналогичный кривым на рис. 1.

Сравнение данных, полученных при разных значениях pH , показывает, что во всех случаях наблюдается инверсия скорости процесса комплексообразования при изменении pH от 2 (катализируемая поликонденсация) до 6 (некатализируемая поликонденсация). По мере развития катализируемой поликонденсации скорость комплексообразования уменьшается, что говорит о том, что катализируемая поликонденсация протекает с последовательным ростом размеров ассоциатов. Для некатализируемой поликонденсации ($pH=6$) картина противоположная – по мере развития поликонденсации слабоструктурированный кремнезем находится в виде все более мелких ассоциатов (в исследованном в данной работе временном интервале) и скорость комплексообразования увеличивается. Это связано с тем, что в этом случае возрастает роль обратных реакций – гидролиза и алкоголиза, которые препятствуют росту полимерной цепи и приводят к распаду ассоциатов на более мелкие и возникновению менее устойчивых образований.

При катализируемой конденсации увеличение соотношения $Si:H_2O$ от 1:4 до 1:13 в случае ТМОС приводит к значительному замедлению молибдатной реакции. Это означает, что по мере разбавления системы возрастает количество высокомолекулярных слабоструктурированных ассоциатов (олигомеров). В случае ТЭОС увеличение числа ассоциатов протекает тем медленнее, чем выше разбавление. В случае ТМОС разбавление способствует ускорению гидролиза (в исследованном нами интервале разбавлений), в то время как для ТЭОС при $Si:H_2O=1:13$ инициируется протекание обратных реакций. При некатализируемой поликонденсации как для ТЭОС, так и для ТМОС нельзя говорить о заметном влиянии разбавления на скорость процесса. Протекание обратных реакций, играющих в этих условиях заметную роль, при отсутствии катализаторов менее подвержено влиянию количества воды.

Сопоставление результатов экспериментов с расчетами по формуле (6), представленными на рис. 2 и 3, показывает, что некатализируемая гидролитическая поликонденсация в растворах ТЭОС протекает медленнее, чем в растворах ТМОС, но идет с образованием более устойчивых ассоциатов при меньших разбавлениях. В случае катализируемой поликонденсации ($pH=2$) наблюдается устойчивый рост количества полимеров, тем больший, чем выше разбавление. Образование полимеров более ярко выражено у ТМОС, нежели у ТЭОС; они образуются раньше и к двум часам от начала конденсации присутствуют в большем, чем у ТЭОС, количестве.

В случае катализируемой конденсации заметно образование ассоциатов уже в начальные моменты реакции (в течение первых пяти минут). При этом у ТМОС преобладают олигомеры, число которых проходит через максимум в ок-

рестности 20 минут от начала процесса и далее постепенно падает на фоне роста числа полимеров. При увеличении разбавления до 1:13 число полимеров возрастает. При малых разбавлениях после 30 минут возрастает число мономеров, при разбавлении же 1:13 их почти нет. Вероятно при малых разбавлениях сшивки олигомеров с образованием полимеров сопровождается отщеплением мономерных частиц.

В растворах ТЭОС при малых разбавлениях заметно образование тримеров, при разбавлении 1:13 – димеров. При разбавлении 1:6 наблюдается особенность - заметно образование олигомеров, то есть процесс поликонденсации идет быстрее. Образование полимеров почти незаметно при разбавлении 1:13 и растет по мере увеличения разбавления.

При рассмотрении влияния разбавления на процессы ассоциации следует иметь в виду двоякую роль воды. С одной стороны, при малых разбавлениях рост ее количества ускоряет гидролиз и конденсацию. При очень больших разбавлениях вода начинает препятствовать протеканию процесса, уменьшая концентрацию его участников. По-видимому, разбавление 1:6 для ТЭОС соответствует области, в которой сочетание этих факторов оптимально для конденсации. В растворах ТМОС увеличение разбавления до 1:13 еще не препятствует конденсации.

Существенное различие поведения ТМОС и ТЭОС при временах реакции больше 5 минут должно быть связано с особенностями стадии гидролиза этих алкоксидов. В наших расчетах при временах реакции более 5 минут негидролизованые формы практически не обнаружены (в пределах погрешности расчета). Это означает, что при быстром гидролизе обоих алкоксидов, протекающем в течение первых пяти минут, в случае ТМОС происходит быстрое образование более крупных ассоциатов, чем в случае ТЭОС, ибо гидролиз ТМОС протекает быстрее.

При *некатализируемой конденсации* (рН=6) для обоих алкоксидов полимеры в заметных количествах образуются только при разбавлении 1:4. Образование олигомеров отмечается только у ТМОС при разбавлении 1:4, причем максимум их образования лежит в пределах до 5 минут от начала реакции, а после 5 минут их число быстро уменьшается на фоне роста долей как полимеров, так и низкомолекулярных ассоциатов. Можно предположить, что олигомеры вступают в реакции с образованием не только мономеров, но и других низкомолекулярных ассоциатов.

В растворах ТМОС при разбавлении 1:6 наблюдаются мономеры и тримеры, при разбавлении 1:13 – мономеры и димеры, причем происходит уменьшение доли ассоциатов и рост доли мономеров. Это связано с протеканием обратных реакций. При этих разбавлениях в растворах ТЭОС при временах 0-20 минут образуются мономеры и тримеры, уменьшение количества которых сопровождается ростом доли димеров.

В дальнейшем доля димеров уменьшается и сопровождается симбатным ростом доли мономеров. Таким образом, возникшие вследствие быстрого гидролиза ассоциаты в течение длительного времени после 5 минут от начала реакции постепенно распадаются за счет обратных реакций. Возможно, при вре-

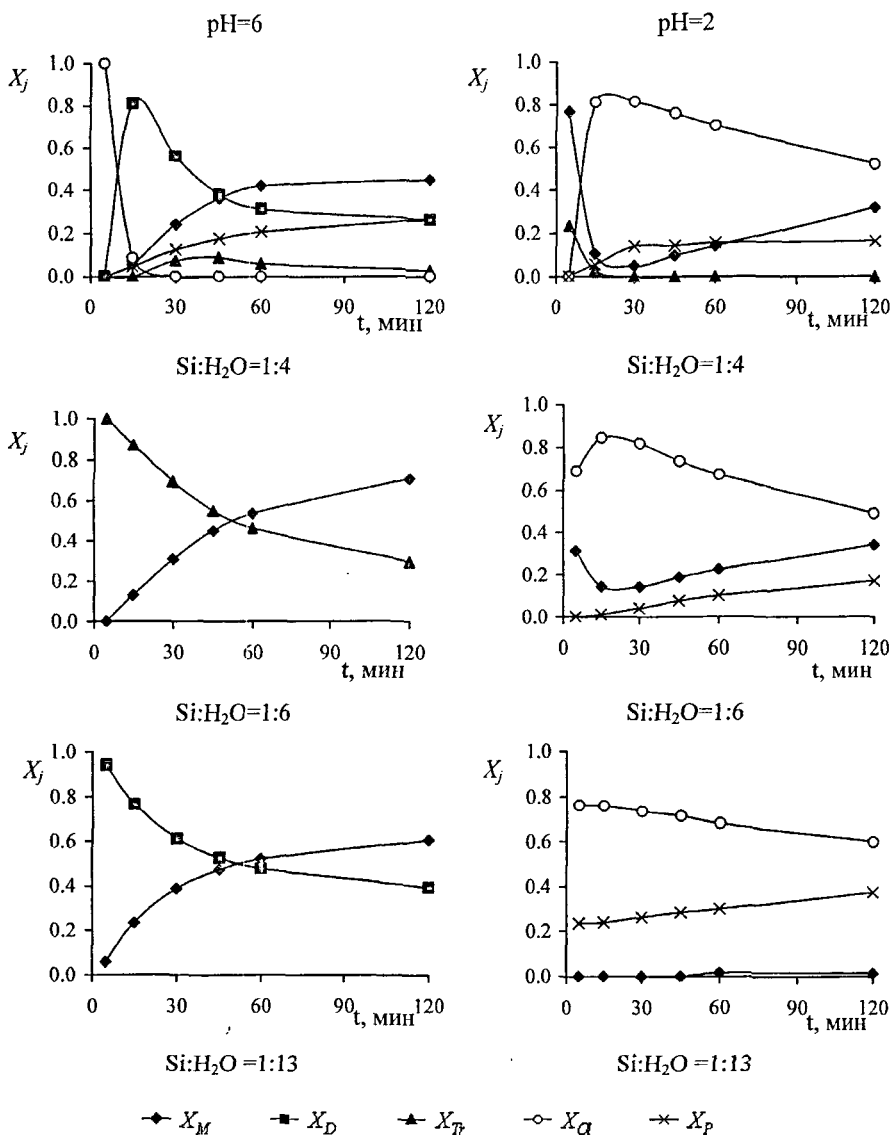


Рис. 2. Распределение кремнезема по молекулярным формам в ходе гидролитической поликонденсации ТМОС

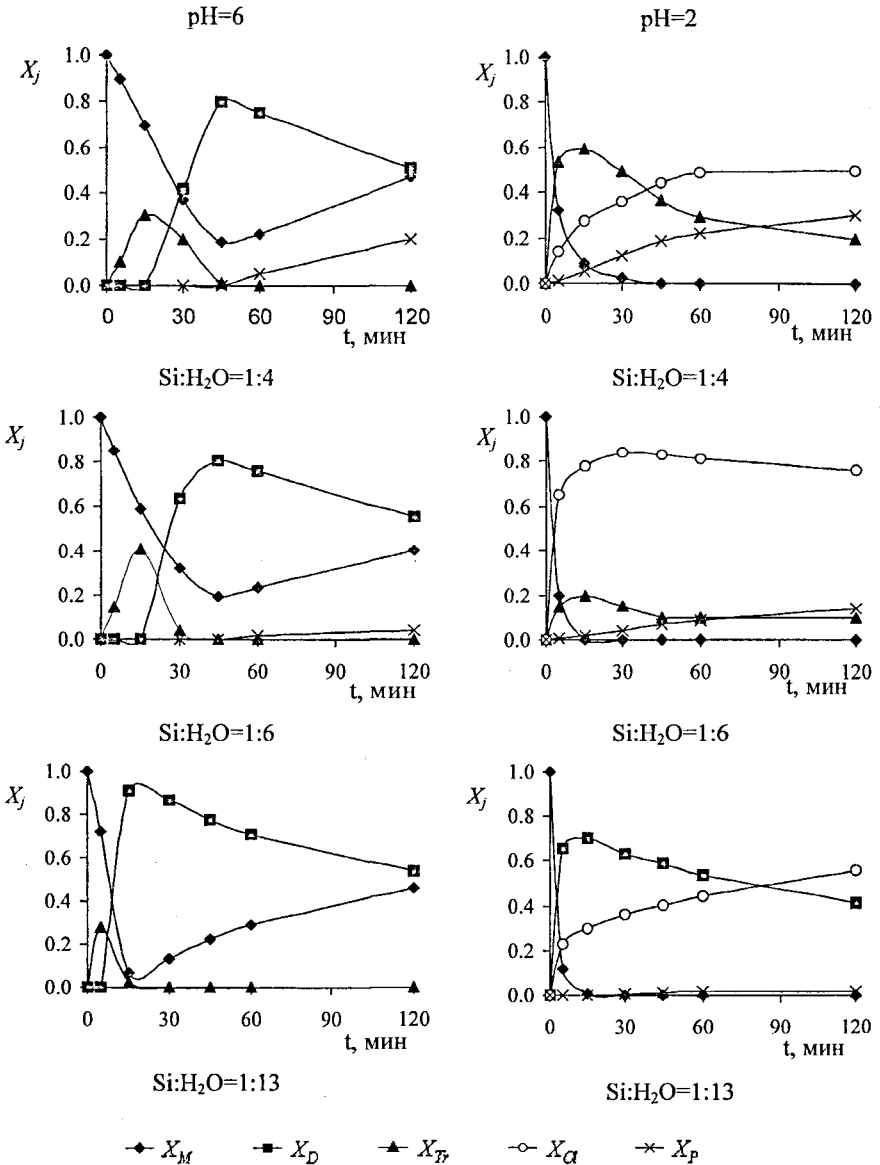


Рис. 3. Распределение кремнезема по молекулярным формам в ходе гидролитической поликонденсации ТЭОС

менах меньше 5 минут образуются и более крупные олигомеры, но в результате обратных реакций они также быстро распадаются.

Результаты расчетов позволяют оценить средние размеры олигомеров для катализируемой поликонденсации. На рис.4 приведена величина N , характеризующая отношение времени жизни олигомера к времени жизни силоксановой связи, что можно считать условным размером олигомера.

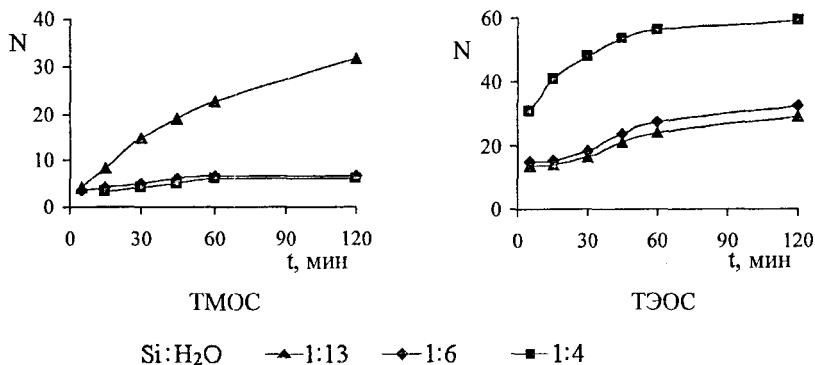


Рис.4 Рост условного размера олигомеров в ходе катализируемой поликонденсации

Кинетика поликонденсации в растворах тетраэтоксисилана после точки гелеобразования. Изучение кинетики поликонденсации алкоксидов после точки гелеобразования дает возможность решать задачи об устойчивости гелей и их структурированности и оптимизировать условия дальнейшей обработки гелей для получения конечных продуктов синтеза.

В качестве объектов исследования были выбраны водно-спиртовые растворы ТЭОС при двух значениях $\text{pH}=6$ и 2 и различной степени разбавления как наиболее распространенного и всесторонне изученного, широко применяемого при промышленном золь-гель синтезе силикатных материалов алкоксисилана.

В зависимости от свойств системы (pH , отношение $\text{Si:H}_2\text{O}$) после 3-6 суток после точки гелеобразования во всех исследованных растворах молибдатная реакция протекает слабо, а в отдельных случаях ($\text{pH} = 2$, $\text{Si:H}_2\text{O} = 1:4$, $1:13$) молибдатная реакция вообще не протекает после точки гелеобразования.

Расчет по уравнению (6) показывает, что при $\text{pH} = 6$ после гелеобразования в системе существует некоторое количество мономеров. Таким образом, для некатализируемой поликонденсации экспериментально подтверждено предсказание классической теории Флори-Штокмайера о возможности существования в конденсирующейся системе низкомолекулярных ассоциатов кремнезема.

ВЫВОДЫ

1. С целью изучения состояния кремнезема в водно-спиртовых растворах тетраалкоксисиланов разработана модификация спектрофотометрического метода определения содержания кремния в водных растворах в виде кремнемолибденового комплекса. На ее основе разработан аналитико-кинетический метод изучения сложных реакций, протекающих в ходе гидролитической поликонденсации тетраалкоксисиланов.
2. Показана возможность применения разработанного метода для изучения кинетики комплексообразования в водно-спиртовых растворах тетраалкоксисиланов, в том числе содержащих борную кислоту, а также гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния (ТМОС, ТЭОС) на начальной стадии и после точки гелеобразования при различной кислотности и разбавлении.
3. На основании экспериментальных данных рассчитаны константы скорости образования кремнемолибденового комплекса в водно-спиртовых растворах ТМОС и ТЭОС и впервые молибдатным методом определены константы скорости гидролиза алкоксидов. Обнаружены особенности протекания комплексообразования для ТиПОС. Установлено отсутствие влияния борной кислоты на кинетику комплексообразования.
4. Предложена кинетическая схема процессов гидролиза алкоксисиланов и поликонденсации продуктов гидролиза, представляемых как мономеры, димеры, тримеры, олигомеры и полимеры. Кинетическая модель дает возможность оценки весовых долей различных ассоциатов кремнезема в различные моменты от начала гидролиза, а также определения кинетических характеристик этих процессов.
5. Изучено влияние pH и разбавления на процесс структурирования кремнезема на начальных стадиях гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния. Отмечена временная инверсия скорости процесса комплексообразования при изменении pH от 2 (катализируемая поликонденсация) до 6 (некатализируемая поликонденсация). Оценена эволюция размеров олигомеров в ходе катализируемой поликонденсации. Проанализировано различие в структурировании кремнезема для ТЭОС и ТМОС.
6. Получено экспериментальное подтверждение справедливости вывода классической теории Флори-Штокмайера о возможности наличия низкомолекулярных ассоциатов кремнезема в конденсирующихся системах после точки гелеобразования.

Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Rakhimova O.V., Syomov M.P. Kinetics of Complex Chemical Reactions Studied by the Methods of Analytical Chemistry // International Congress on Analytical Chemistry: Abstracts. Moscow. 1997. V. 2. O-35.
2. Рахимова О.В., Сёмов М.П. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений – М. 1998. Т. 1. С. 257–258.
3. Рахимова О.В., Сёмов М.П. Гидролитическая поликонденсация алкоксидов кремния в водно-спиртовых растворах с добавками борной кислоты // VII Межд. конф. “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов”: Тез. докл. (18-21 марта 1998 года, Санкт-Петербург). – СПб. 1998. С. 202.
4. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Сёмов М.П., Шильникова М.А. Кинетика взаимодействия алкоксидов кремния с молибдатом аммония // Докл. РАН. Серия “Химия”. 1998. Т. 360. № 2. С. 220–223.
5. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Сёмов М.П., Шильникова М.А. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса. I. Метод изучения кинетики гидролиза алкоксидов кремния // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 2. С. 113–121.
6. Рахимова О.В., Цыганова Т.А., Антропова Т.В., Костырева Т.Г. Кинетика структурирования кремнезема в растворах, полученных при кислотной проработке однофазных щелочно-боросиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 4. С. 474–483.
7. Rakhimova O.V., Tsyganova T.A., Antropova T.V. Spectrophotometry as a means to study leaching of sodium borosilicate glasses // Int. Conf. on “Glassy state and Solid Electrolytes”: Abstracts. (Saint-Petersburg State Univ., 17–19 May 1999). – Saint-Petersburg. 1999. P. 28.
8. Рахимова О.В., Цыганова Т.А., Антропова Т.В., Костырева Т.Г. Спектрофотометрическое определение молекулярных форм кремнезема в растворе в процессе выщелачивания натриевоборосиликатного стекла // Физ. и хим. стекла. – 2000. – Т.26. №3. – С.436–441.
9. T.A.Tsyganova, T.V.Antropova, O.V.Rakhimova, & I.A.Drozdova. Features of leaching of phase separated alkali borosilicate glasses in acid salt solutions // Proc. XIX Int. Congr. Glass: Abstracts – Edinburgh, 1–6 July 2001 Glass Technol. 2002. 43C. 343–6.
10. Рахимова О.В., Сёмов М.П., Рахимов Г.В. Кинетика гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния в присутствии соединений бора // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений – Казань. 2003. Т. 1. С. 257–258.
11. Рахимова О.В., Рахимов В.И., Цыганова Т.А., Антропова Т.В. Применение спектрофотометрии для изучения процесса выщелачивания щелочоборосиликатных стекол // VII Конф. “Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004”: Тез. докл. – Новосибирск. 2004. СД-1-131.

Подписано в печать 19.12.06. Формат 60*84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1,13.
Тираж 100 экз. Заказ 198.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5