



Тема 2

**Основи золь-гель синтезу гібридних
нанокомпозитів та особливості
отримання функціоналізованих
поліедральних олігосилсесквіоксанів**

Золь-гель метод. Основні поняття

«Золь-гель система»

«Золь-гель синтез»

«Золь-гель технологія»

Золі — ультрамікрогетерогенні дисперсні системи з рідким або газоподібним дисперсійним середовищем, розміри частинок яких лежать в інтервалі від 1 до 100 нм.

Золі займають проміжне положення між істинними розчинами та грубодисперсними системами (суспензіями, емульсіями). Між частинками переважають короткодійчі сили (Ван-дер-Ваальсові, Кулонівські).



ЗОЛЬ – КОЛОЇДНИЙ РОЗЧИН

**ГЕЛЬ – ЗОЛЬ З КОЛОЇДНИМИ
ЧАСТИНАМИ, ЯКІ
УТВОРЮЮТЬ ПРОСТОРОВУ
СІТКУ ЗВ'ЯЗКІВ**

Стадії золь-гель процесу

1-а стадія – отримання золю

Колоїдний золь

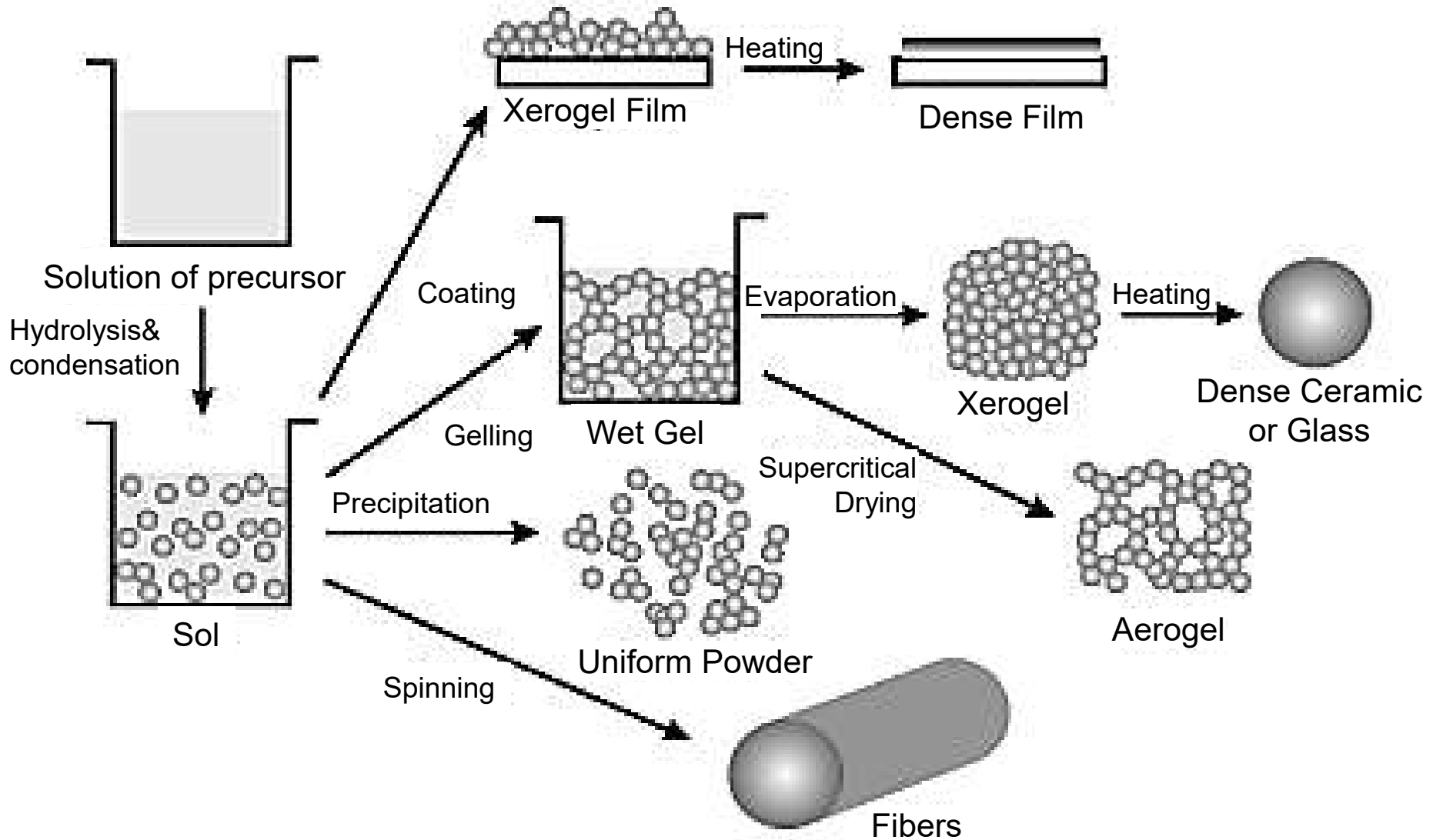
Полімерний золь

2-а стадія – утворення гелю

3-я стадія – сушка гелю

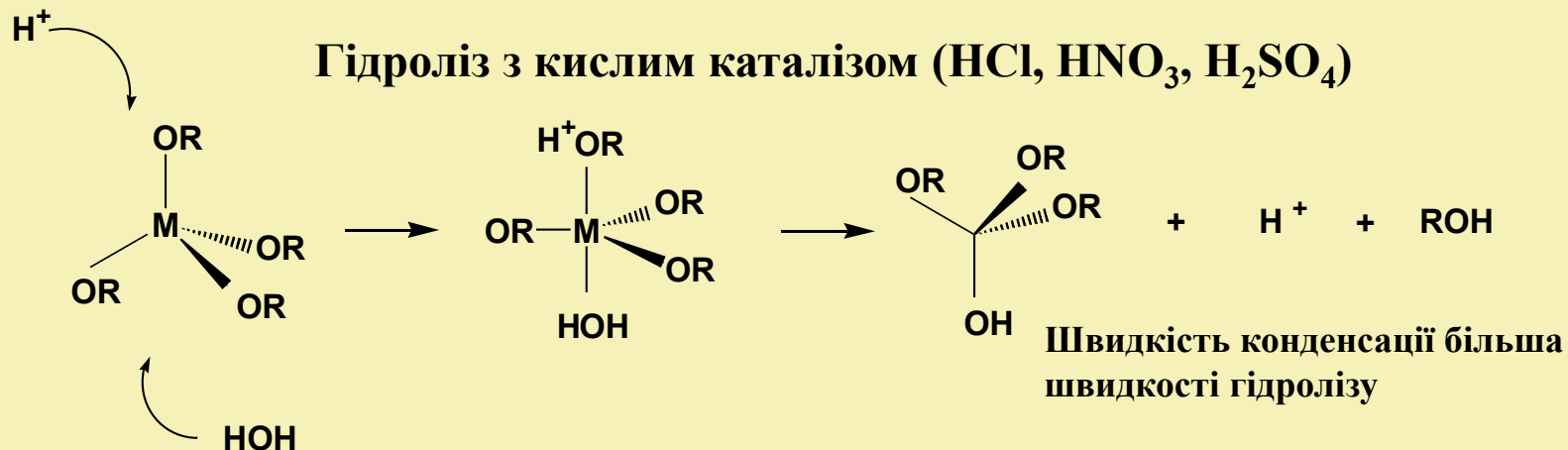
4-а стадія – випалення

Золь-гель метод

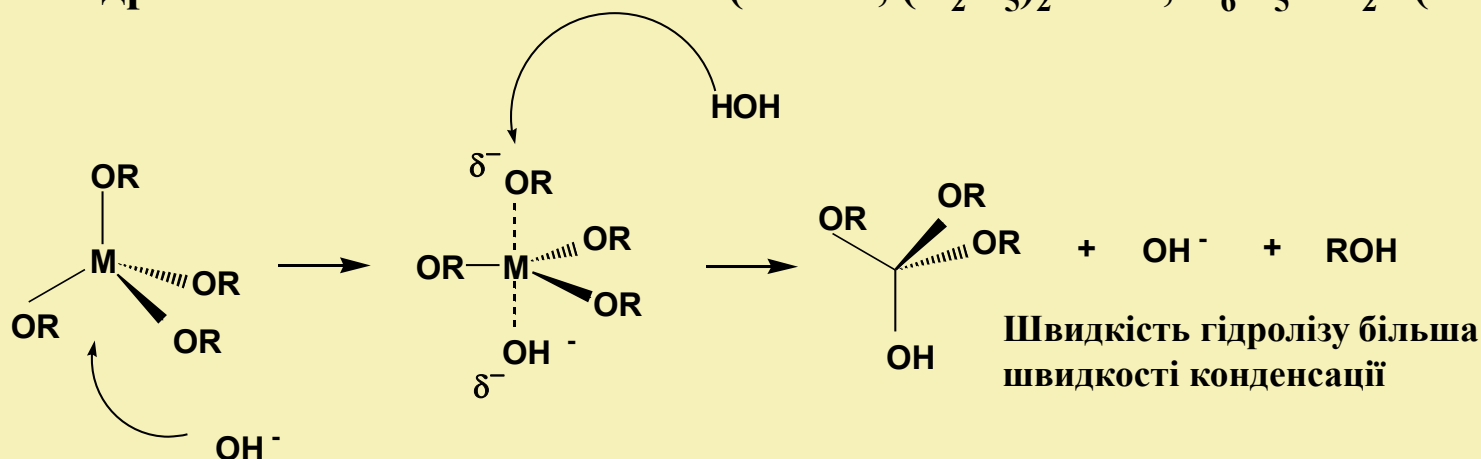


Гідроліз алкоксидних прекурсорів

Гідроліз з кислим каталізом (HCl , HNO_3 , H_2SO_4)



Гідроліз з основним каталізом (NaOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)



Рідше проводять нейтральний каталіз з використанням солей
 $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2, \text{NaF})$

Алкоксиди металів, використовувані для золь-гель процесу

<i>Alkyl</i>		<i>Alkoxy</i>	
methyl	•CH ₃	methoxy	•OCH ₃
ethyl	•CH ₂ CH ₃	ethoxy	•OCH ₂ CH ₃
<i>n</i> -propyl	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -propoxy	•O(CH ₂) ₂ CH ₃
<i>iso</i> -propyl	H ₃ C(•C)HCH ₃	<i>iso</i> -propoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₃
<i>n</i> -butyl	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -butoxy	•O(CH ₂) ₃ CH ₃
<i>sec</i> -butyl	H ₃ C(•C)HCH ₂ CH ₃	<i>sec</i> -butoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃
<i>iso</i> -butyl	•CH ₂ CH(CH ₃) ₂	<i>iso</i> -butoxy	•OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
<i>tert</i> -butyl	•C(CH ₃) ₃	<i>tert</i> -butoxy	•OC(CH ₃) ₃

Найбільш застосовуваними є алкоксиди кремнію (Si(OC₂H₅)₄), алюмінію (Al(OCN(CH₃)₂)₃), олова (Sn(OCN₂CH(CH₃)₂)₄), а також алкоксидів d-елементів в найвищому ступені окиснення, таких як цирконій (Zr(OCN(CH₃)₂)₄) і титан (Ti(OCN₂CH(CH₃)₂)).

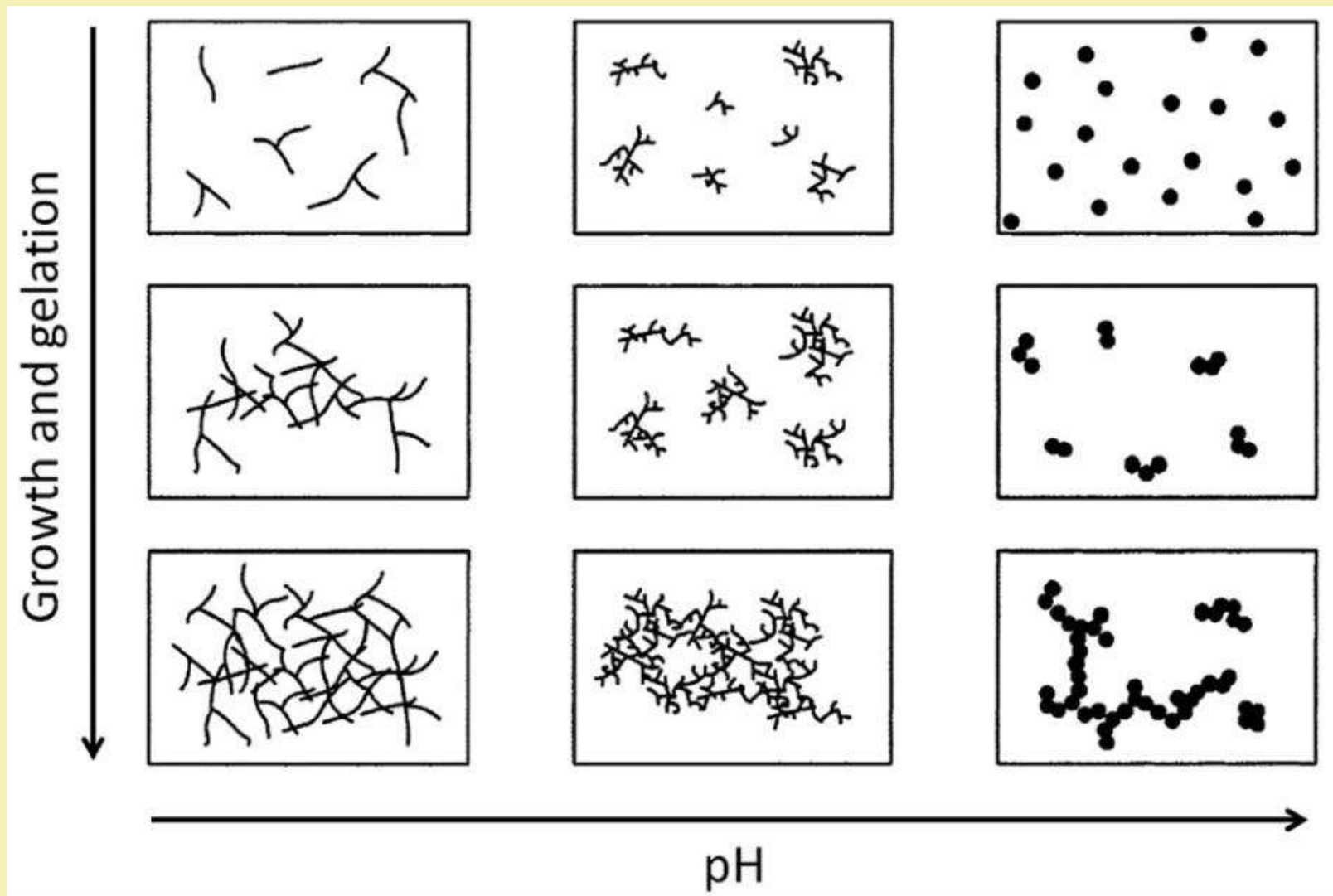
Рідше використовують хлориди даних металів.

Функціоналізовані алкоксиди металів

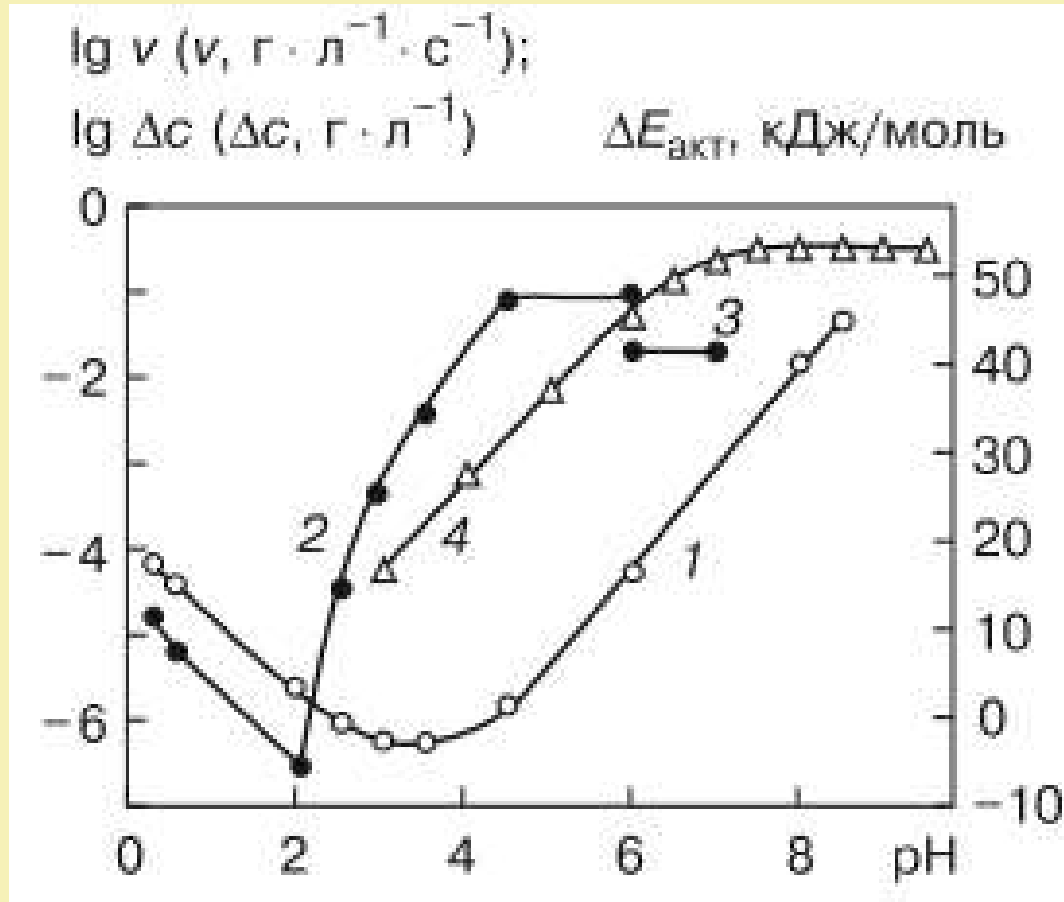
для золь-гель процесу

abbreviation	name	chemical struture
APMDES	aminopropyl methydiethoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
APMDMOS	(3-acryloxypropyl)methydimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
APTES (APTS, APTEOS, APrTEOS)	3-aminopropyltriethoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
APTMS (APTMOS, APrTMOS)	3-aminopropyltrimethoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
APTMS (APTMOS)	(3-acryloxypropyl)trimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
APTMS (APTMOS)	aminophenyltrimethoxysilane	$\text{H}_2\text{NPhSi}(\text{OCH}_3)_3$
TESPT	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
DDS	dimethyldichlorosilane	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
GPS (GPTS, GOTMS, GPTMOS, KH560)	3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
ICPTES	3-isocyanatopropyltriethoxysilane	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MMS	methacryloxymethyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MPS (MPTMS, MPTS, MAMSE, MATMS, MSMA, TPM, MEMO, KH570)	methacrylic acid 3-(trimethoxysilyl) propyl ester, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
MPTES	methacryloxypropyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MPTS	mercaptopropyl triethoxysilane	$\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MTES	methyltriethoxysilane	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
PTMS	phenyltrimethoxysilane	$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$
VTES	vinyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
VTS	vinyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$

Вплив рН на протікання золь-гель процесу

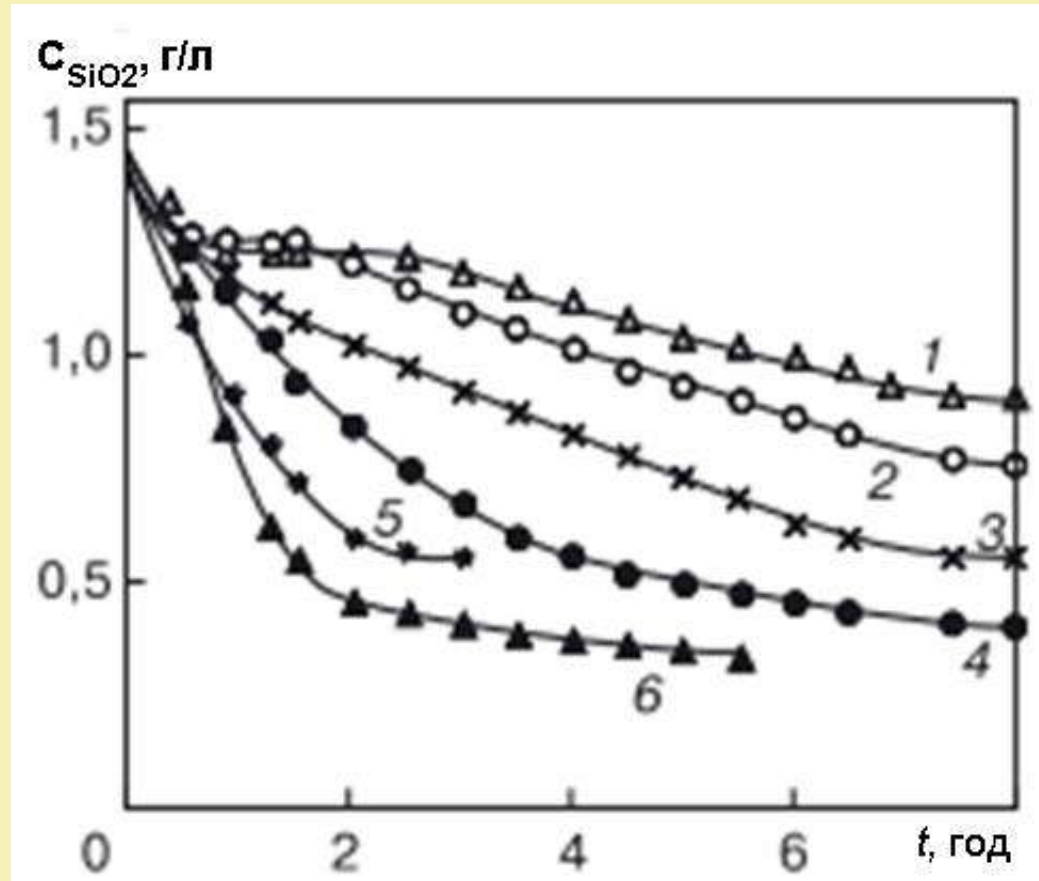


Кінетика поліконденсації



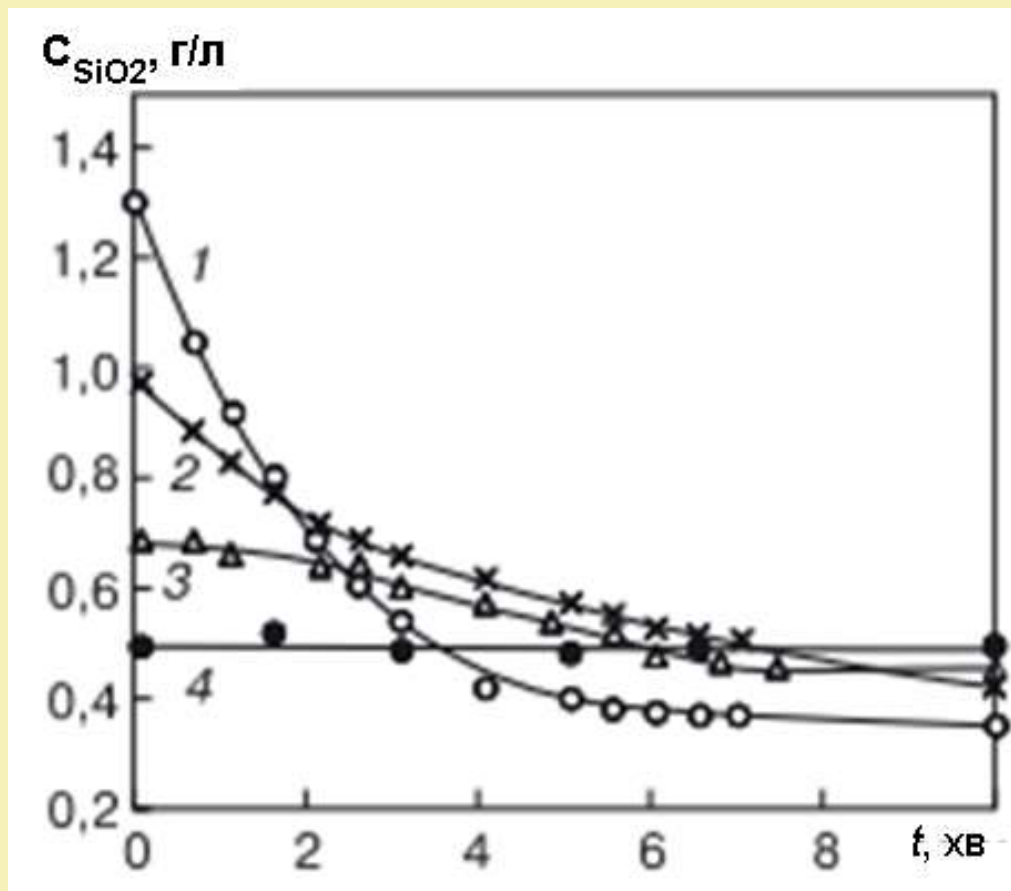
Вплив рН на різні параметри процесу поліконденсації ($c_{\text{SiO}_2} = 1.45$ г/л; 293 К): швидкість v (1), енергію активації ΔE (2 – без перемішування, 3 – в умовах перемішування та буферного середовища); різницю «активної» (термодинамічної) концентрації мономеру Δc в об'ємі розчину та поверхневому шарі частинок (4)

Вплив температури на протікання золь-гель процесу



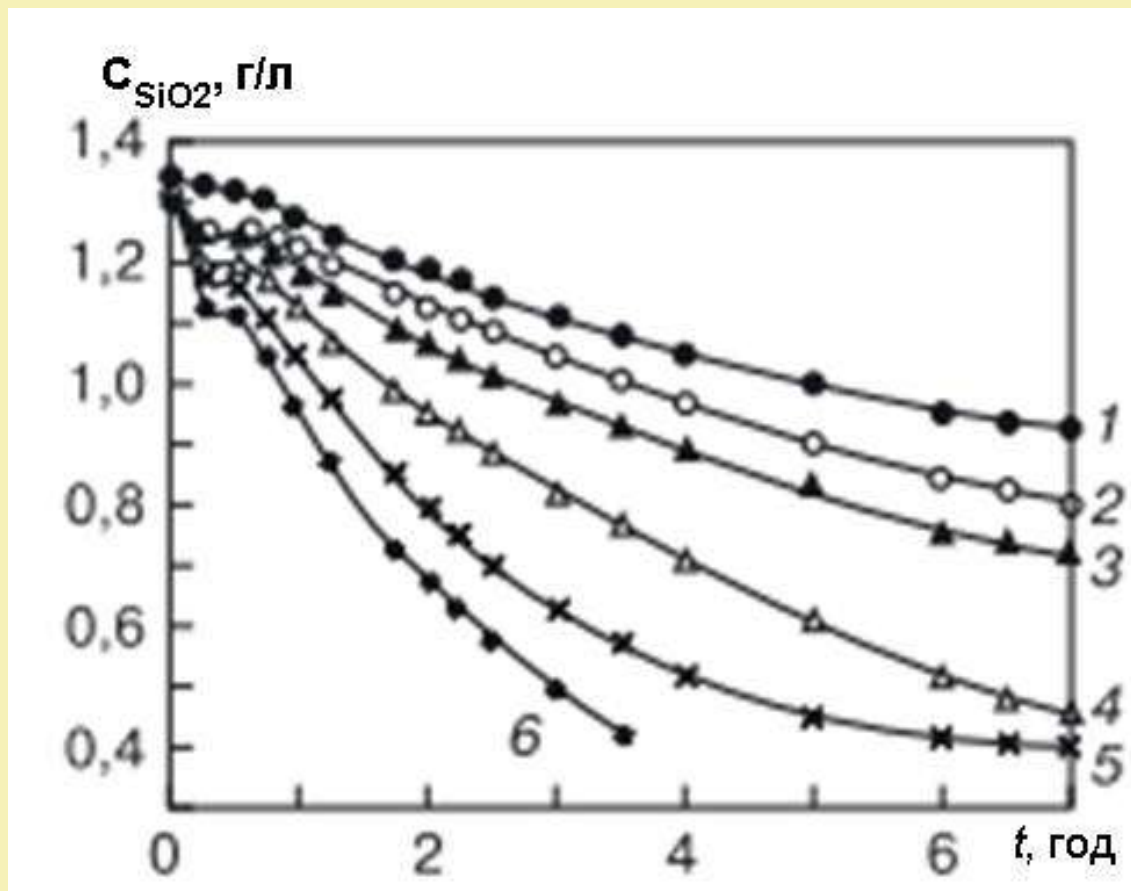
Вплив температури на кінетику зміни концентрації кремнієвої кислоти:
1 – 20°C; 2 – 30°C; 3 – 40°C; 4 – 60°C; 5 – 80°C; 6 – 90°C
($c_{\text{SiO}_2}=1,45$ г/л; $\text{pH}_{\text{исх}} = 4,75$)

Вплив концентрації мономеру на протікання золь-гель процесу



Кінетика зміни концентрації мономеру в розчинах кремнієвої кислоти з різною вихідною концентрацією, г/л:
1 – 1,5; 2 – 1,5; 3 – 0,7; 4 – 0,5
($pH_{исх} = 8,2$; 293 K)

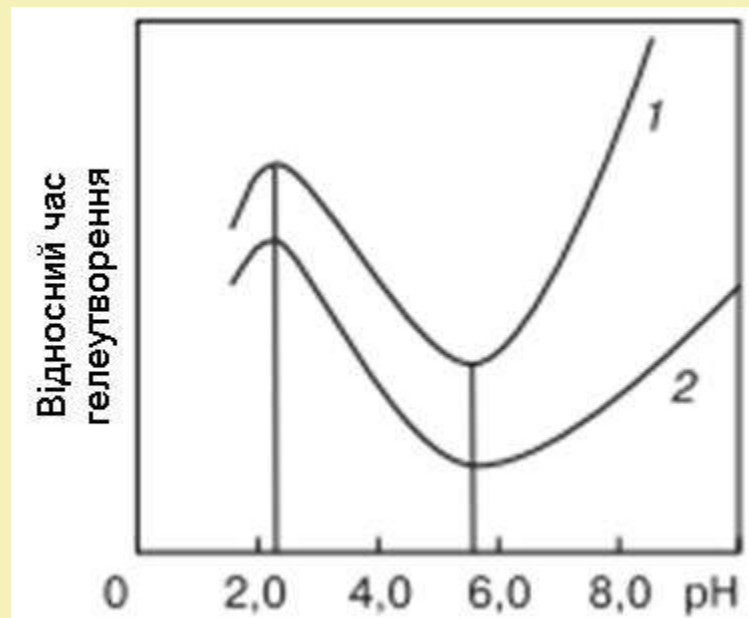
Вплив присутності солі на протікання золь-гель процесу



Кінетичні криві зміни концентрації кремнієвої кислоти при вихідному рН 4,8 та концентрації NaCl, М:

1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,2; 4 – 0,6; 5 – 1,0; 6 – 1,5
($C_{\text{SiO}_2}=1,45$ г/л; 303 К)

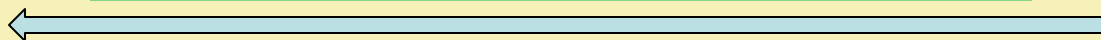
Вплив рН та присутності солі на процес гелеутворення



Вплив рН на відносний час гелеутворення в золях кремнезема:

1 – при відсутності електролітів; 2 – в присутності електролітів

Швидкість гелеутворення



pH ≈ 2,0



pH ≈ 3,0-5,0

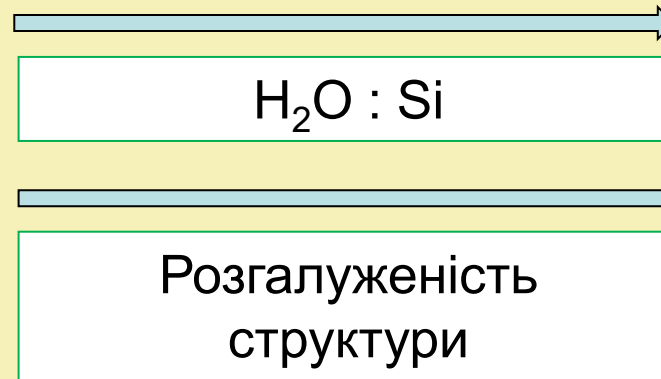


pH ≥ 6,0

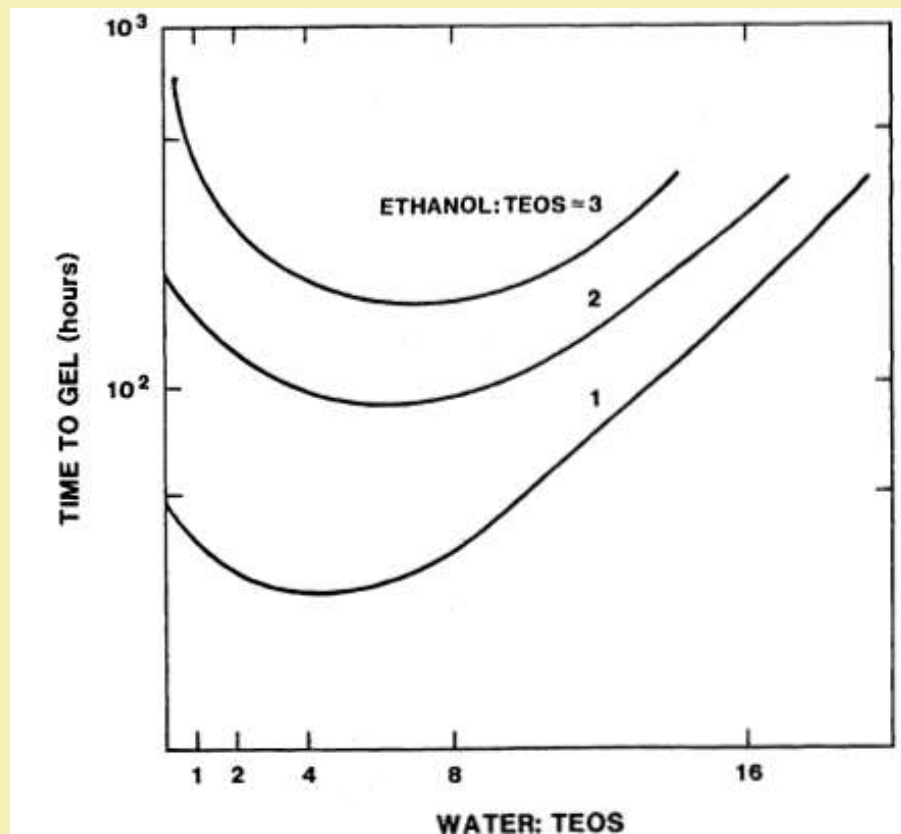


Вплив кількості води на золь-гель процес та структуру продуктів конденсації

Кислотний
каталіз



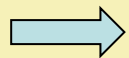
Основний
каталіз



Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / London: Academic Press., Inc., 1990, 908 p.

Вплив розчинника на золь-гель процес

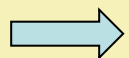
$\text{pH} > 7$



OH^-

Апротонні розчинники не здатні утворювати водневі зв'язки, а тому підсилюють нуклеофільність OH^-

$\text{pH} < 7$



H^+

Протонні розчинники утворюють водневі зв'язки, а тому підсилюють електрофільність H^+

Physical Properties of Typical Solvents.

	MW	bp	ρ	n_D	ϵ	η	μ
Protic							
{ water H_2O	18.01	100.00	1.000	1.333	78.5	10.1	1.84
{ methanol CH_3OH	32.04	64.5	0.791	1.329	32.6	5.4	1.70
{ ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	78.3	0.785	1.361	24.3	10.8	1.69
{ 2-ethoxyethanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90.12	135	0.93	1.408	—	—	2.08
{ formamide CH_3ON	45.04	193	1.129	1.448	110	33.0	3.7
Aprotic							
{ dimethylformamide $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	73.10	152	0.945	1.430	36.7	7.96	3.86
{ dioxane 1,4 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.12	102	1.034	1.422	2.21	10.87	0
{ tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.12	66	0.889	1.405	7.3	—	1.63

bp: °C.

ρ : g/cm³ at 20°C.

n_D : 20°.

Dielectric constant, ϵ : at 25°C.

η : millipoise.

Dipole moment, μ : debyes.

Знижують активність каталізаторів

Сприяють реакції переетерифікації

Збільшують в'язкість системи, що сприяє зменшенню швидкості гідролізу

Полярність розчинника

Інтенсивність взаємодії між сусідніми частинками золю

Золь-гель синтез в гетерогенних середовищах

Переваги:

- точне варіювання розмірів, морфології та форми неорганічних наночастинок;
- отримання наночастинок типу «неорганічне ядро – органічна оболонка» або «полімерне ядро – неорганічна оболонка»;
- отримання мезопористих матеріалів з контрольованими розмірами та формою пор

Шляхи реалізації

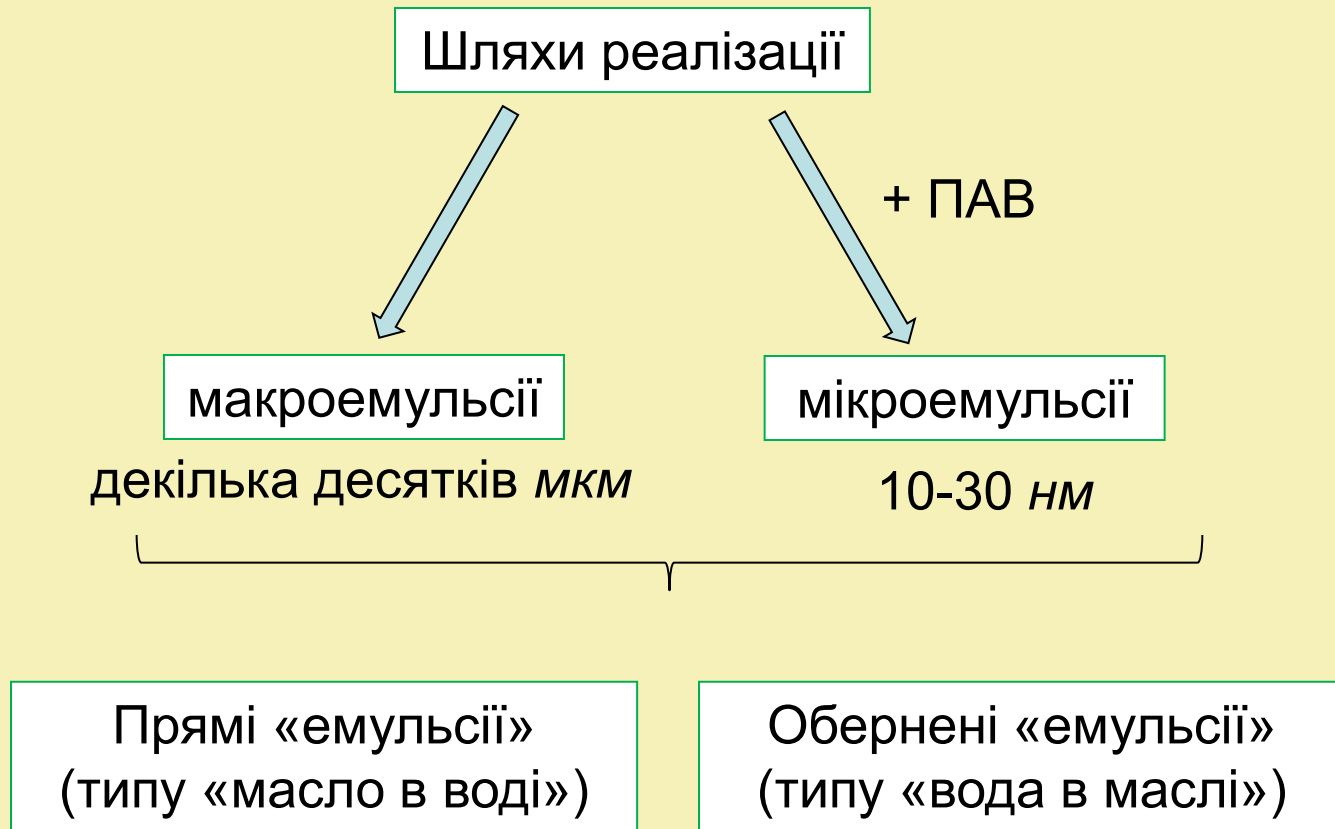
Синтез в мікрогетерогенних середовищах

Отримання наночастинок типу «ядро-оболонка»

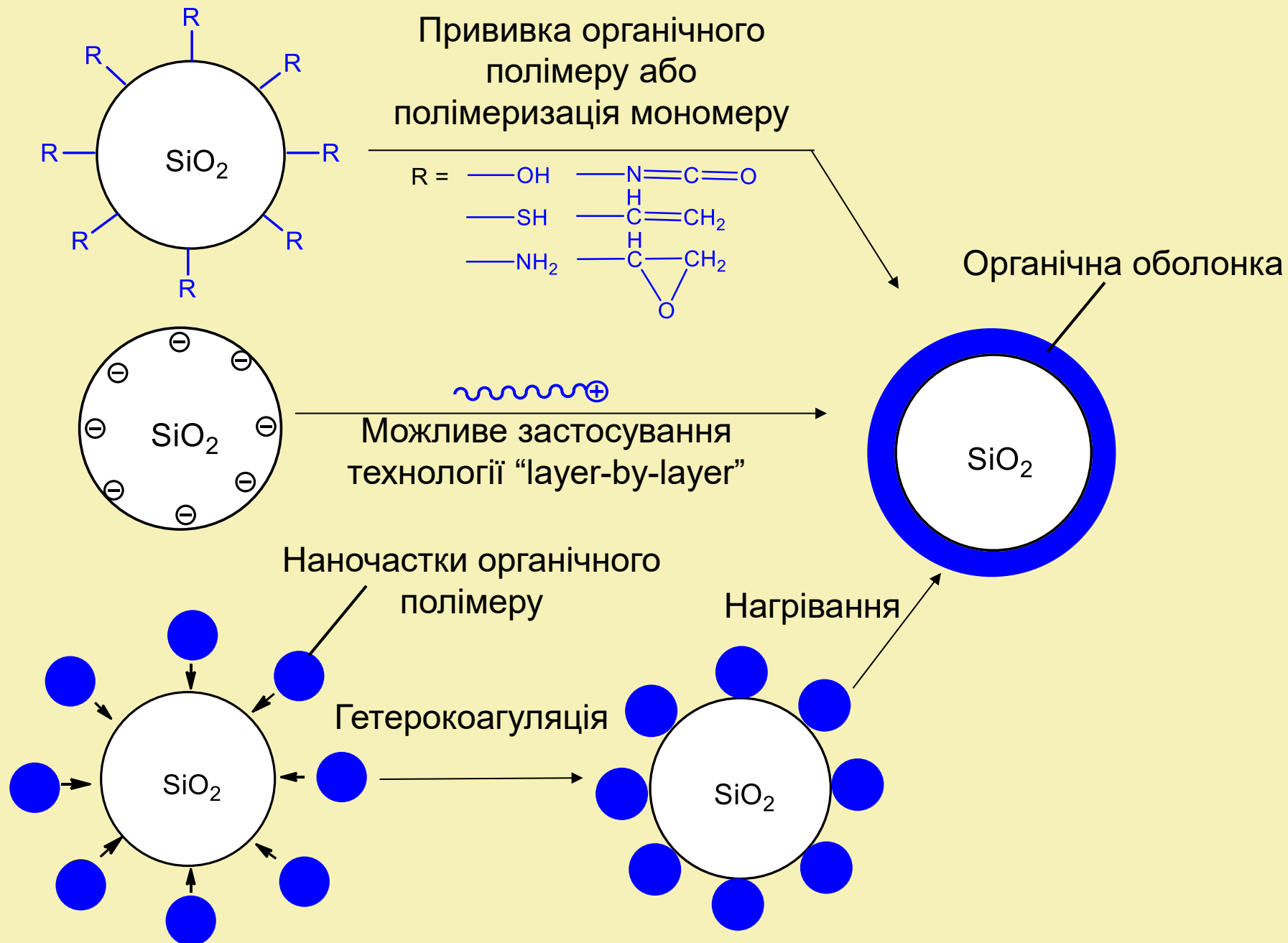
Прививка або адсорбція полімеру на поверхні неорганічних наночастинок на основі функціоналізованих алкоксидів

Гетерокоагуляція

Золь-гель синтез в мікрогетерогенних середовищах

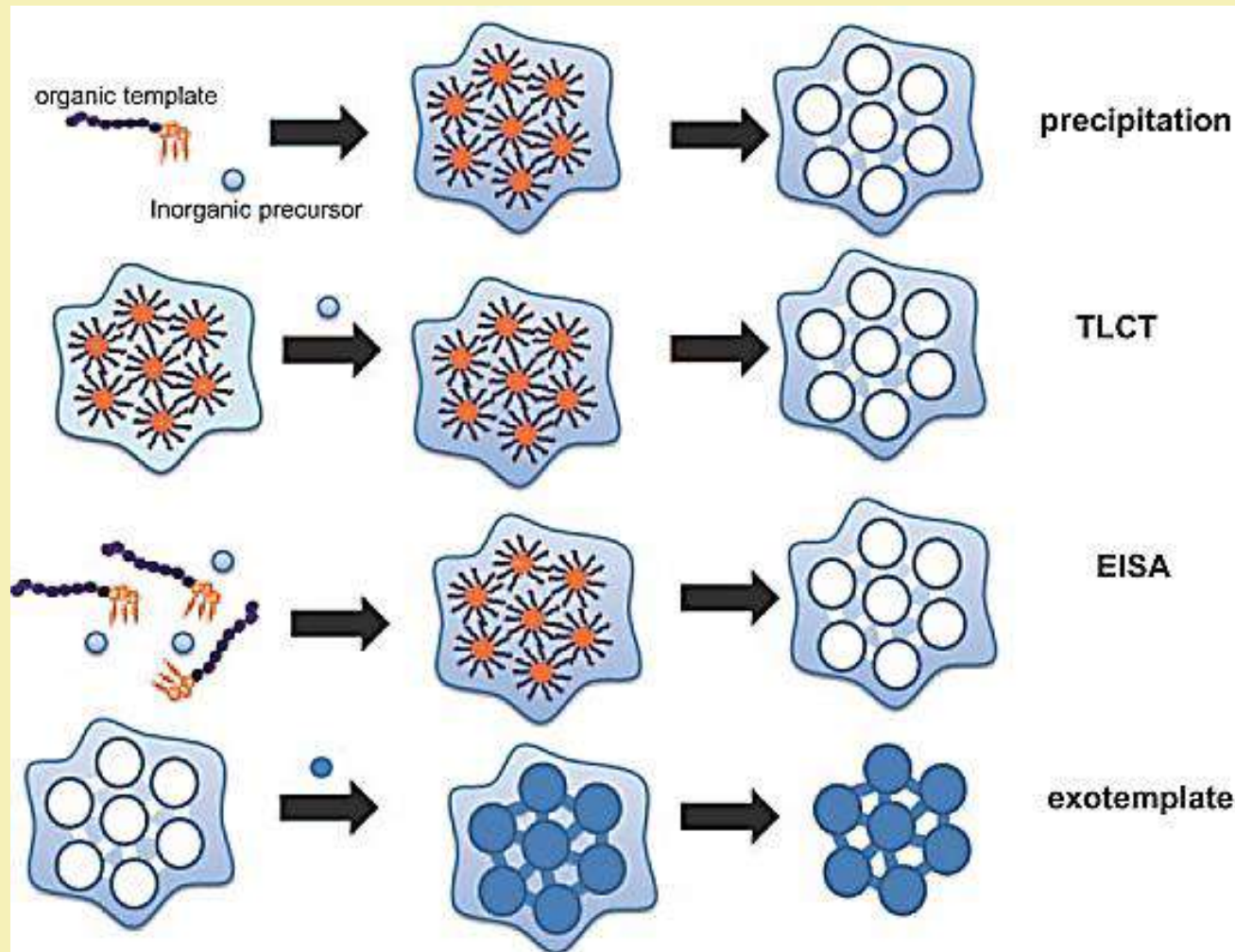


Отримання наночастинок типу «ядро-оболонка»



Темплатний підхід в золь-гель синтез

Даний підхід дозволяє отримання пористих гібридних матеріалів з регульованими формою та розмірами (макро-, нано- та мезопорами) пор

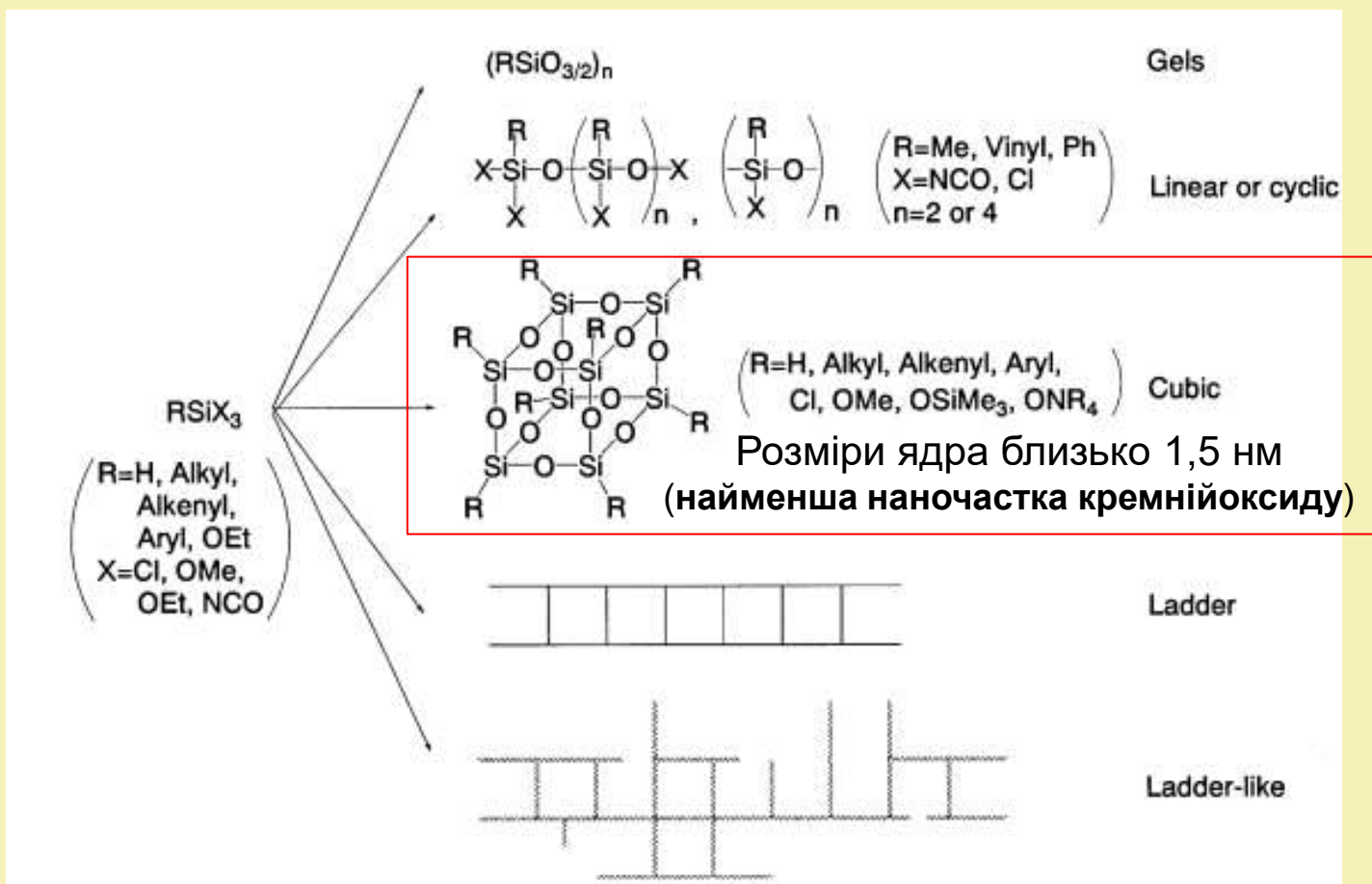


Як темплати використовуються ПАРи та солі. Видалення темплатів здійснюють екстрацією або термообробкою (відпалюванням)

Kim C.S. Hybrid and hierarchical composite materials Chapter 2. Organic-inorganic polymer hybrids: Synthetic strategies and applications / C.S. Kim, C. Randow, T. Sano. - Switzerland: Springer International Publishing, 2015, P.11-63.

Fig. 2.7 Synthetic pathways leading to the generation of mesoporous inorganic materials: The direct precipitation, the true liquid crystal templating (*TLCT*), the evaporation-induced self-assembly (*EISA*), and the exotemplating route

Синтез поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (ПОСС)



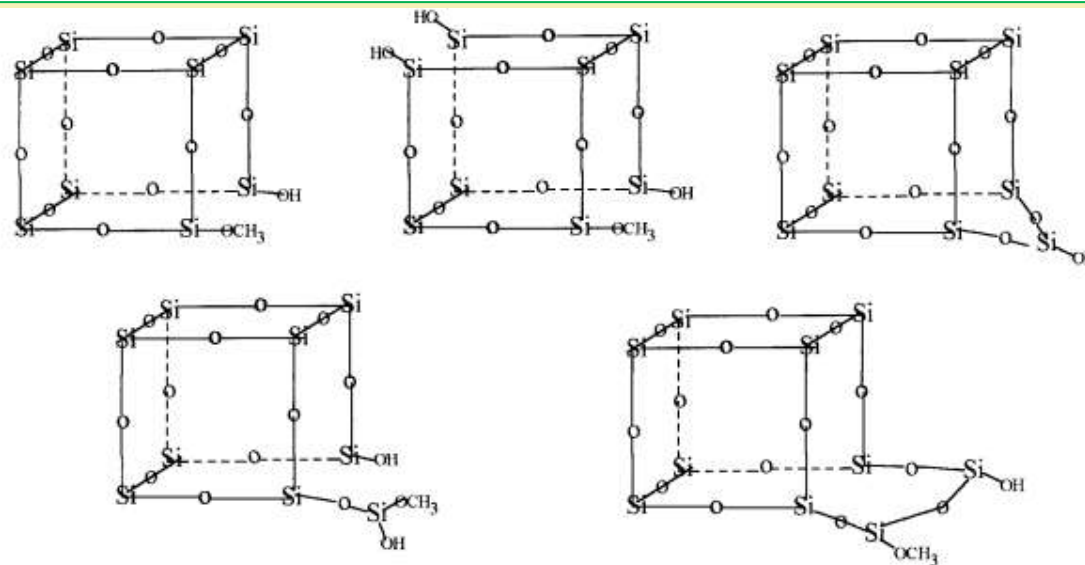
Формуванню ПОСС
сприяє надлишок
води та
використання
лужного
каталізатору

R =

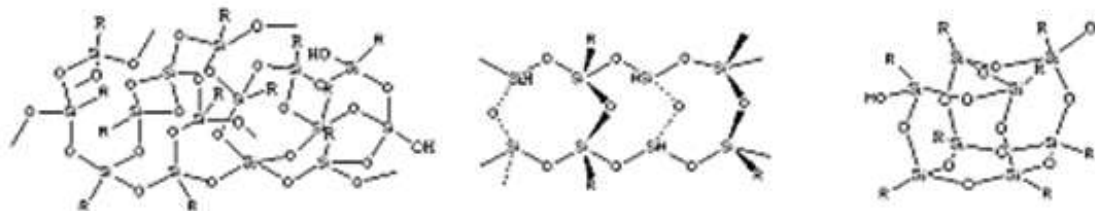
- органічний nereакційноздатний замісник для покращеної розчинності в розчинниках або компатибілізації з полімерною матрицею нанокompозиту;
- функціональний замісник з певною хімічною (реакційноздатні, в тому числі полімеризаційноздатні) та фізичною (йонні, оптичноактивні групи, замісники з магнітними властивостями і т.д.) функцією

Синтез полієдральних олігомерних силсесквіоксанів (ПОСС)

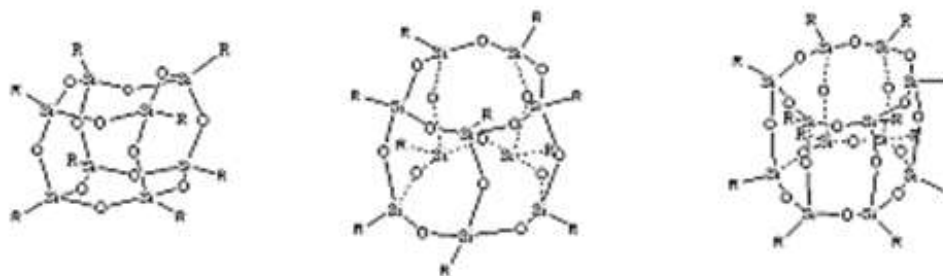
При синтезі ПОСС формуються також частково конденсовані структури та повністю конденсовані структури різної будови, за якими в літературі закріпилась назва “POSS-M” (ПОСС-суміш)



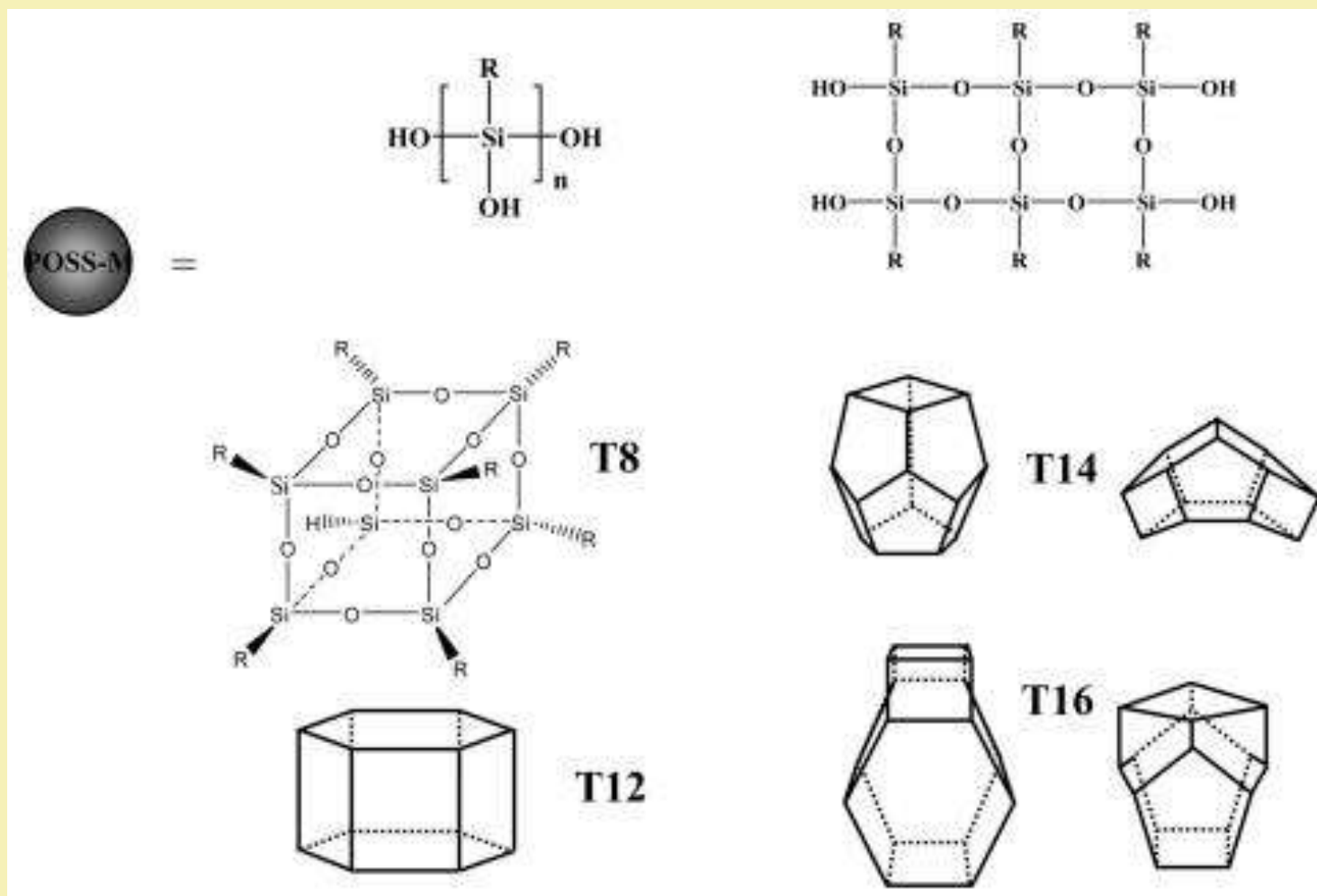
*Macromolecules. –
2001. – Vol. 34. - P.
6904-6914*



*J. Macromol. Sci.
Polymer Rev. – 2009. –
V.49. – P. 25-63*



Синтез поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (ПОСС)



Функціоналізовані органо-неорганічні золь-гель матеріали

Тип I

Золь гібридних наночастинок

+

Функціональна добавка:

*Кислоти, солі, комплекси, барвники,
нанонаповнювачі (похідні ПОСС,
карбонанотрубки, шаруваті силікати)*

*(електричні, магнітні, оптичні
властивості)*

Тип II

**Золь гібридних
наночастинок, органічна
складова яких містить
функціональну групу в
своєму складі**

Гель

Готовий виріб

Органо-неорганічних протонообмінні мембрани (ПОМ) отримані золь-гель методом

Тип органічної складової та її ММ

Мономерний

Алкоксисилільний
мономерний
H-donor

золь-гель

ПОМ

Олігомерний

Олігомерний
алкоксисилільний
прекурсор

+

H-donor

золь-гель

ПОМ

Полімерний

Іономер

+

Me(OAlk)_n

Нейоногенний
полімер

+

H-donor

+

Me(OAlk)_n

золь-гель

Формування
полімерної
складової в
процесі золь-
гель синтезу

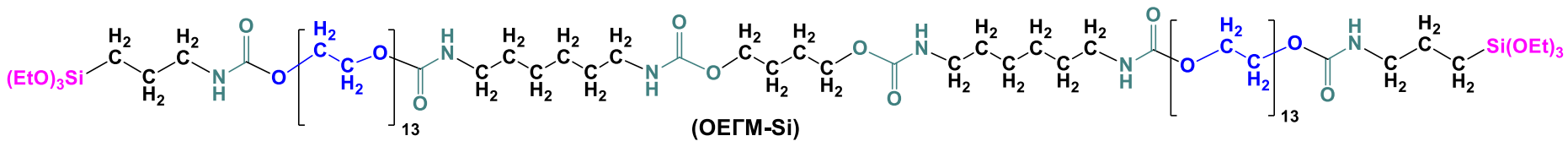
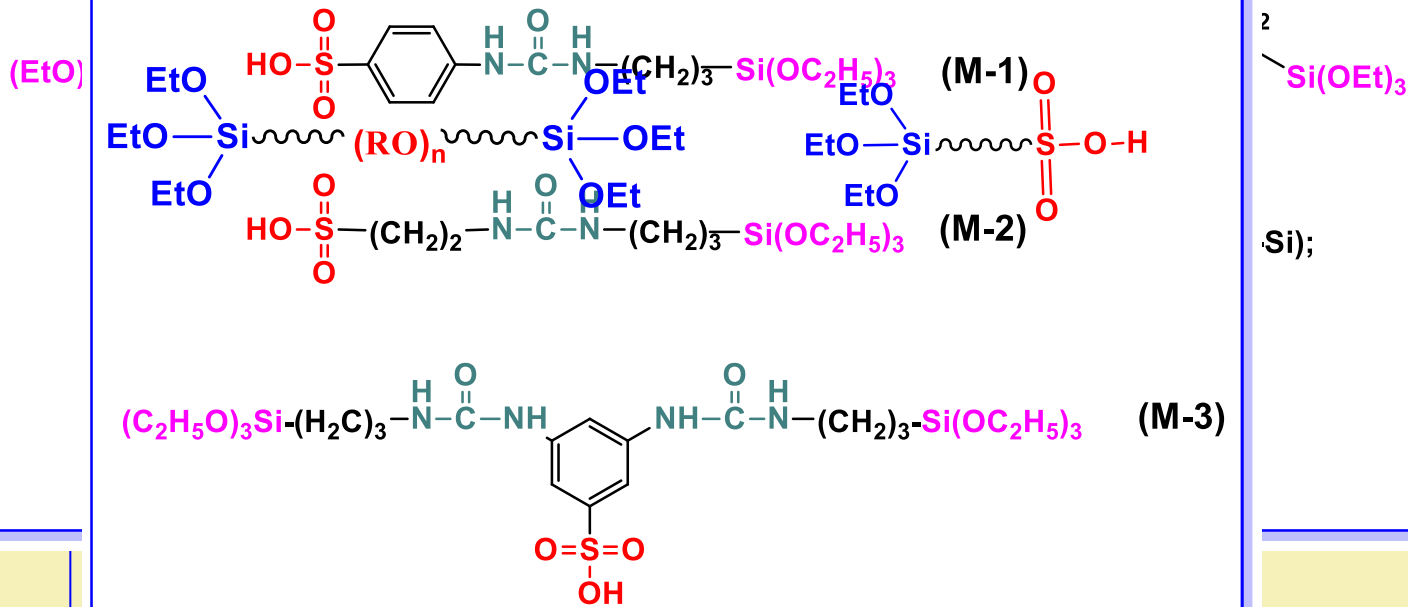
золь-гель

ПОМ

Запропоновано підхід до створення гібридних органо-неорганічних ПОМ золь-гель методом з безводним механізмом провідності, який базується на синтезі та використанні при отриманні ПОМ сульфокислотних протонодонорів мономерного та олігомерного типу різної хімічної будови, здатних та не здатних до золь-гель перетворень, та плівкотвірних олігоетервмісних сегментованих діалкоксисилільних прекурсорів, здатних до самоорганізації в процесі золь-гель синтезу за рахунок уретанових та сечовинних фрагментів в їх складі з формуванням впорядкованих протонопровідних каналів.

ПОМ I типу

ПОМ з ковалентно зв'язаними з неорганічною складовою сульфокислотними фрагментами

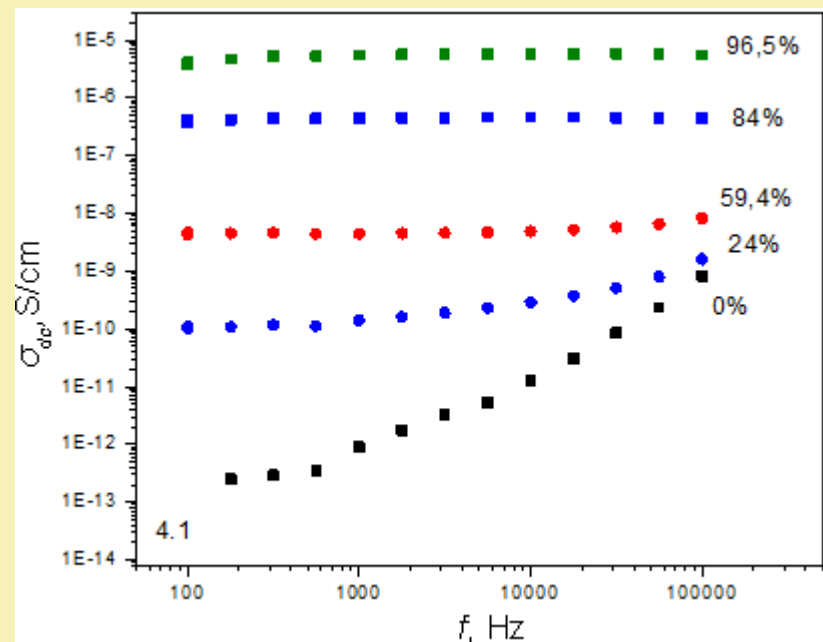


Основні фізико-хімічні властивості гібридних ПОМ

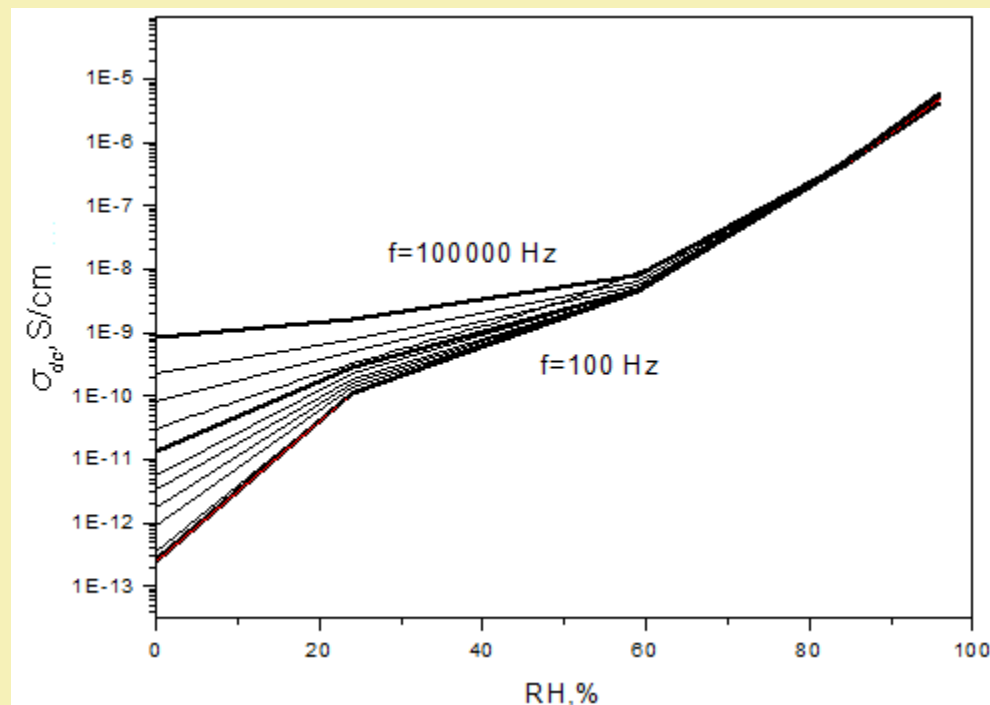
ПОМ	Олігомерний прекурсор		Мономерний протонодонор	T _g , °C	COE, мекв/г	σ _{dc} , См/см (100°C)
	Шифр	%мас.	Шифр			
ОЕГ-Si/M-1(20)	ОЕГ-Si	80	М-1	68	0,39	3,53·10 ⁻⁶
ОЕГ-Si/M-1(40)	ОЕГ-Si	60	М-1	69	0,57	1,05·10 ⁻⁵
ОЕГ-Si/M-2(20)	ОЕГ-Si	80	М-2	80	0,57	4,17·10 ⁻⁶
ОЕГ-Si/M-2(40)	ОЕГ-Si	60	М-2	93	0,76	2,04·10 ⁻⁶
ОЕГ-Si/M-3(20)	ОЕГ-Si	80	М-3	86	0,31	5,37·10 ⁻⁸
ОТГ-Si/M-1(20)	ОТГ-Si	80	М-1	-67	0,36	3,71·10 ⁻⁹
ОТГ-Si/M-2(20)	ОТГ-Si	80	М-2	-68	0,42	1,0·10 ⁻⁹
ОТГ-Si/M-2(40)	ОТГ-Si	60	М-2	-69	0,51	3,0·10 ⁻¹⁰
ОЕГМ-Si/M-1(20)	ОЕГМ-Si	80	М-1	-19	0,34	1,10·10 ⁻⁶
ОЕГМ-Si/M-1(40)	ОЕГМ-Si	60	М-1	-19	0,60	1,17·10 ⁻⁷



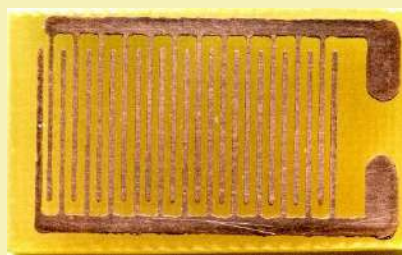
Сенсорні характеристики розроблених матеріалів



Частотні залежності йонної провідності резистивного сенсору на основі розробленого матеріалу при різних значеннях відносної вологості, отримані при 293 K для зразку **ОЕГ-Si-50POSS-100SO₃H**

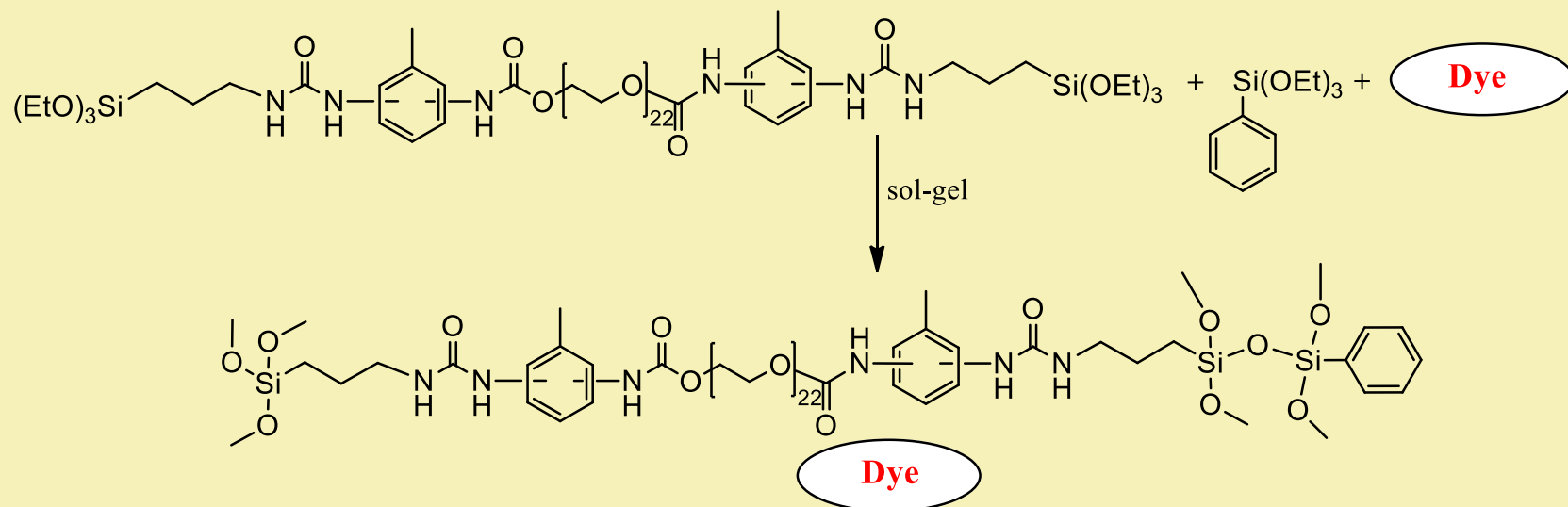


Калібровочний графік сенсора вологості на основі зразку **ОЕГ-Si-50POSS-100SO₃H** (ізочастотні залежності йонної провідності сенсорного датчика від відносної вологості, отримані при фіксованих частотах в досліджуваному діапазоні)

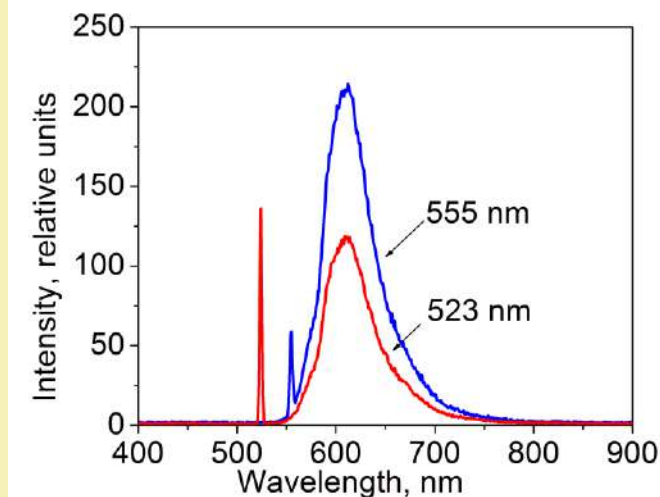


Підкладка сенсора вологості

Гібридні органо-неорганічні оптично активні наноматеріали



Dye - поліметиновий барвник №1П
синтезовано в Інституті органічної хімії НАН
України



Спектр флуоресценції
синтезованого матеріалу

Дякую за увагу!