

ZOL-GEL TEXNOLOGIYASI ASOSIDA «SMART» NANOGIBRID MATERIALLAR TAYYORLASH

A.M.Nasimov, X.Sh.Tashpulatov, Sh.Mirzayev

Samarqand davlat universiteti

E-mail: xurshiduz@rambler.ru

Annotatsiya. Ushbu maqolada zol-gel texnologiyasidan foydalanib “smart” nanogibrid materiallar tayyorlash bayon qilingan. Unda bunday materiallar tayyorlash usullari va optimal sharoitlari keltirilgan. Olingan materiallarning xossalari molekulyar masshtabda tahlil qilingan va xossalarning kelib chiqishi izohlangan. Bunday materiallar kelajakda materiallar kimyosida muhim ahamiyatga ega bo‘lishi mumkinligi asoslangan.

Kalit so‘zlar: zol, gel, kondensatsiya, material, gidroliz, alkoksid.

Preparation “Smart” nanohybrid materials using sol-gel technology

Abstract. In this article is discussed “Smart” material preparation using sol-gel technology. Here the preparation methods and optimal conditions are also given. Characterization of final materials was carried out in molecular scale and properties explained. Such kind of materials might find an importance in materials chemistry.

Keywords: sol, gel, condensation, material, hydrolysis, alkoxide.

Подготовка «smart» наногибридных материалов с использованием золь-гель-технологии

Аннотация. В этой статье обсуждается подготовка «умного» материала с использованием золь-гель-технологии. Здесь также приведены методы подготовки и оптимальные условия. Характеристика конечных материалов проводилась в молекулярном масштабе и объяснялась свойствами. Такие материалы могут оказаться важными в химии материалов.

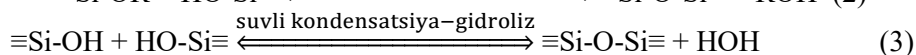
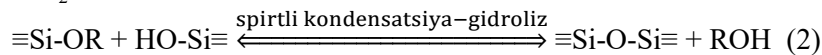
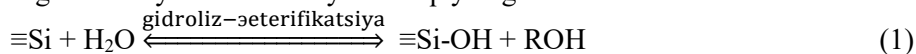
Ключевые слова: золь, гель, конденсация, материал, гидролиз, алкоксид.

Keyingi vaqtlarda zol-gel texnologiyasi ham ko‘pchilik tadqiqotchilarni o‘ziga jalb qilmoqda va bashoratlarga ko‘ra bu yo‘nalish eng istiqbolli yo‘nalish hisoblanadi.

Zol-gel jarayoni anorganik alkoksidlarni suyuq fazadan qattiq fazaga o‘tishini anglatadi. Bu anorganik boshlang‘ich moddalardan yuqori temperaturada olinadigan odatdagi shishaga qaraganda yaxshi va toza shisha hamda keramikani past temperaturada hosil qilishni bildiradi[1]. Zol-gel jarayonning eng e‘tiborli jihati odatdagi usullar bilan molekulyar masshtabdagi kompozitsion materiallarni olib bo‘lmasligidir. Zol-gel usuli shishalar, optik tolalar, maxsus qoplamalar, ultra-toza kukunlar va multifunksional materiallar kabi mahsulotlarni tayyorlashda keng qo‘llanilib kelmoqda[2-4]. Bu jarayon shaffof va g‘ovak matritsaga organik va anorganik molekulalarni birlashtirish imkonini beradi[5-9].

Zol-gel jarayoni juda harakatchan bo‘lib, tegishli suyuq zol- (ko‘proq kolloid) fazadan qattiq gel-fazaga o‘tishini anglatadi. Bu jarayon metall alkoksidlarning gidrolizidan boshlanib, kondensatsiya va polimerlanish bilan davom etadi va zol-gel jarayoniga olib keladi.

Bunda boradigan reaksiyalarni umumiy holda quyidagicha tasvirlash mumkin:



Metall alkoksidlari suv bilan oson reaksiyaga kirishganligi uchun eng ko‘p qo‘llaniladiganlari alkoksilanlar - tetrametoksisilan(TMOS) va tetraetoksisilikat(TEOS) dir. Zol-gel jarayonida alyuminatlar, titanatlar va boratlar ham TEOS bilan birgalikda ishlatilishi mumkin[10]. Bu jarayon ancha murakkab, chunki bog‘lanmagan zanjir oraliqlarga ega shisha hosil bo‘lishiga olib keladigan boshqa zol-gel o‘tishlar mavjud[11,12].

Funksional guruh darajasida bu uchta reaksiya, ya‘ni gidroliz, spirtli kondensatsiya va suvli kondensatsiya zol-gel jarayonini tasvirlashda foydalaniladi. Lekin ayni zol-gel anorganik zanjirning bu xususiyat va xossalari bir qancha omillarga bog‘liq. Bu omillarga gidroliz va kondensatsiya reaksiyalari tezligi, suv-alkoksid molyar nisbati (*R*), erituvchi turi, katalizator tabiati va konsentratsiyasi, *rN*, harorat, quritish vaqti va sharoitlari kiradi. Omillarning ta‘sirini boshqargan holda esa zol-geldan tayyorlangan anorganik zanjirning xossalari keng ko‘lamda o‘zgartirish mumkin. Gidroliz reaksiyasi (1) da suv

qo'shilishi bilan alkoksid guruh (*OR*) gidroksil guruhga (*OH*) almashinadi. Keyingi reaksiyalar (2), (3) silanol guruhlarining (*Si-OH*) o'zaro ishtirokida siloksan bog'lari (*Si-O-Si*) hosil qilishi va suv yoki spirt ajralib chiqishi bilan davom etadi. Ko'pchilik hollarda kondensatsiya gidroliz tugamasdan boshlanadi. Lekin pH, H_2O/Si molyar nisbati (*R*) va katalizator gidroliz tugamasdan kondensatsiya boshlanishiga yo'l bermasligi mumkin. Shu bilan birga gomogenlovchi agentlar, ya'ni spirt ta'sirida gidroliz alkoksid va suvning o'zaro aralashuviga sabab bo'ladi. Siloksan bog'larining soni oshib borishi bilan birga individual molekulalar zolda ko'priq hosil qiladi va birikadi. Zol zarrachalari birikkanda yoki zanjir hosil qilib bog'langanda gel hosil bo'ladi. Qurish jarayonida uchuvchan birikmalar (spirt, suv va h.k.) ajralib, zanjir kichrayadi va keyin kondensatsiya yuz beradi. Erituvchi qo'shish va aniq reassiya sharoitlari (1), (2) va (3) qaytar reaksiyalar hisoblangan eterifikatsiya va depolimerizatsiya reaksiyalariga olib kelishi mumkin. Ho'l gelning mustahkamligi vaqt o'tishi bilan oshib boradi va qotish jarayonida yorilishni oldini oladi. Organik-shakl o'zgargan silanlarning (organically-modified silanes – ORMOSIL) zol-gel hosilali materiallarga qo'llanilishi keyin yillarda jadal rivojlanmoqda. Bunday organik-anorganik materiallar anorganik shisha va organik polimerning xossalarini o'zida mujassam etadi. Bu esa yuqori optik xususiyatli nanokompozitlarni istalgan xossali qilib tayyorlash imkonini beradi[13].

Ushbu maqola zol-gel usulida turli «smart» materiallar tayyorlash va tayyorlash usulining optimal sharoitlarini tanlashga bag'ishlangan.

Tajribaviy qism

Asboblari va reaktivlar

Ishda quyidagi reaktivlar va materiallar ishlatildi: tetraoktilammoniy bromid - $(C_8H_{17})_4NBr$ (TOABr), Ag_2O , n-propiltrimetoksisilan – $C_3H_7(CH_3O)_3Si$ (n-propylTriMOS), xlorid kislotasi – HCl, distillangan suv – H_2O , metanol – CH_3OH , etanol- C_2H_5OH , nitrat kislotasi - HNO_3 , natriy gidroksid – NaOH, dixlormetan – CH_2Cl_2 .

Zol-gel jarayonini amalga oshirish

Loyiha davomida dastlab hech qanday dopantlarsiz zol-gel eritmaları tayyorlandi.

a) Tertaetoksisilan iborat kislotali katalizator ishtirokidagi anorganik zol-gel quyidagi ketma-ketlikda tayyorlanadi.

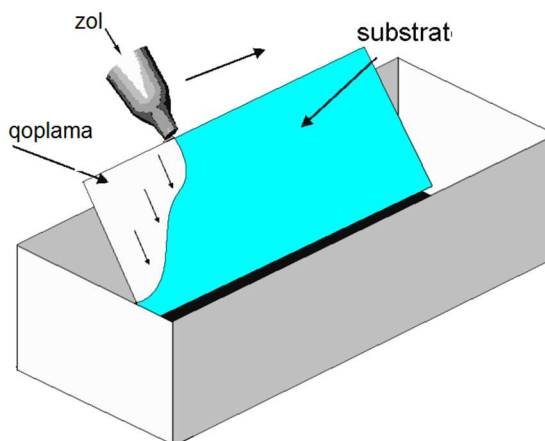
400 μl TEOS aralashmasiga 400 μl etanol qo'shiladi. Gidroliz reaksiyasini boshlash uchun 100 μl 0,01H HCl eritmasi quyiladi va aralashma 1 soat davomida xona temperaturasida 600 aylanish/daqqa tezlikda aralashtiriladi.

b) Tertaetoksisilan iborat ishqoriy katalizator ishtirokidagi anorganik zol-gel quyidagi ketma-ketlikda tayyorlanadi.

400 μl TEOS aralashmasiga 400 μl etanol qo'shiladi. Gidroliz reaksiyasini boshlash uchun 50 μl 0,01N NH_4OH eritmasi quyiladi va aralashma 1 soat davomida xona temperaturasida 600 aylanish/daqqa tezlikda aralashtiriladi.

Hosil bo'layotgan yakuniy materialning xossalariga suvning mol nisbatini o'rganish uchun tajribalar olib borildi. Buning uchun yuqoridagi «kokteyl»lar *R* qiymati 1, 2, 3 va 4 qilib olindi. Ammoniyli katalizator yordamida olingan qatlamlarning shaffofligi kislotali katalizator ishtirokidagiga qaraganda kamroq bo'lganligi uchun qolgan tajribalar faqat kislotali katalizator ishtirokida olib borildi.

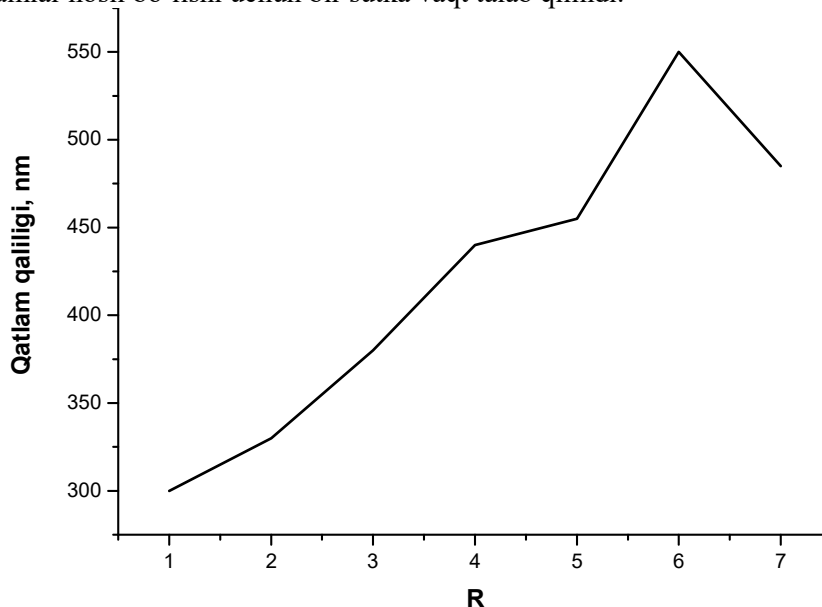
Barcha mikroskop shishalari oqimli qoplash usuli orqali amalga oshirildi. Chunki bunday usulda qatlam substratga bir xil, gomogen yopishish imkoniyatiga ega (1-rasm).



1-rasm. Oqimli qoplash usuli

Natijalar va ularning tahlili

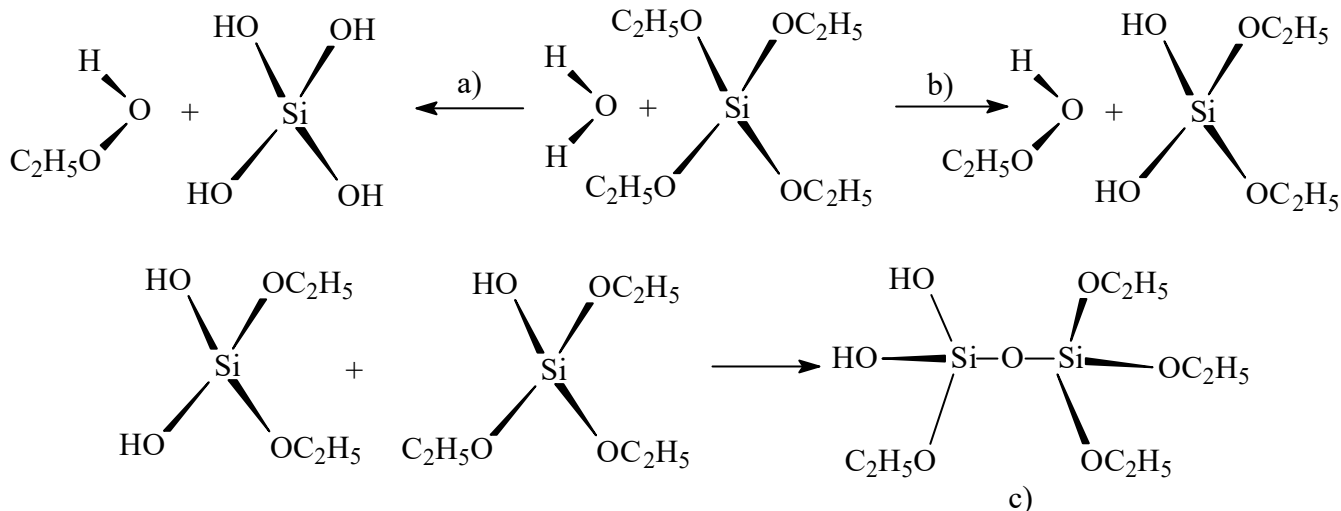
Tajriba davomida zolning polimerlanishi gidroliz va kondensatsiya reaksiyasi hisobiga sodir bo'ladi. natijada uning qovushqoqligi ortib boradi. Tajribalar juda uzoq vaqt va yuqori haroratda ishlov berish zol eritmasining qoplami tegishli substratga yotqizishdan oldin qotib qolishiga olib kelishini ko'rsatdi. Boshqa tajribalar esa ammoniy gidroksid katalizatori qo'shilganda g'ovakliklarning o'lchami sezilarli katta bo'lishini ko'rsatdi. Buni tayyorlangan qatlamlarning yuza sirtini yorug'lik mikroskopida kuzatish ham tasdiqladi. Tajribalarda ba'zi zollar xona haroratida, boshqalari 70°C da quritildi. Shuningdek tajribalarda suv va alkoksid mol nisbati $R = 2, 4$ va 6 qilib olindi. Zol-gel eritmasi qancha uzoq vaqt yetilishga (*aging*) qoldirilsa, qatlam ham shuncha qalin bo'lar ekan. Chunki qalinlik qovushqoqlikka proporsional ravishda ortadi va qovushqoqlik yetilish davriga bog'liq ortib boradi. $R = 2$ va $R = 4$ bo'lganda qoplansa bo'ladigan qatlamlar zol-gel reaksiyasi tugallanishi bilan olindi. Lekin $R = 6$ bo'lganda 8 soatdan 12 soatgacha bo'lgan vaqt o'tgandagina kerakli natijaga erishildi. $R = 2$ bo'lgan holda gomogen qatlamlar hosil bo'lishi uchun bir sutka vaqt talab qilindi.

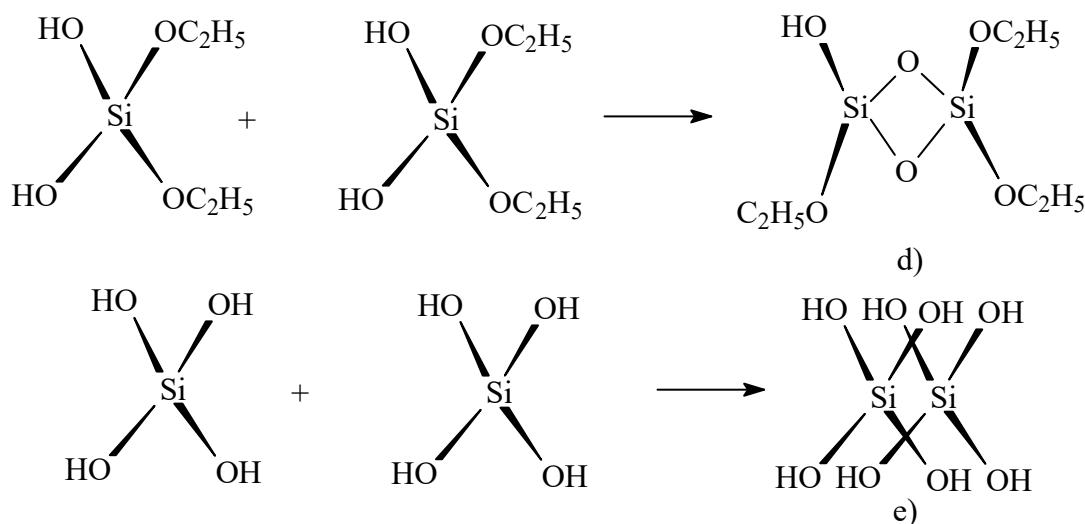


2 –rasm. Qatlam qaliligi bilan R qiymatning bog'liqligi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, suv va alkoksid molyar nisbati oxirgi matreialning xossalariga kuchli ta'sir qiladi. Shuningdek, qatlam qalinligiga eritma pH i ham sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Umuman olganda kislotali katalizator sifatida xlorid kislota qo'llanilganda, eritma pH i 1-2 orasida bo'lishi maqsadga muvofiqdir. Katta R qiymati va quyi pH ancha qalin qatlam hosil bo'lishiga olib keladi. Buni 2 – rasmda ko'rish mumkin.

Shuningdek, R qiymati hosil bo'layotgan qatlamning ichki tuzilishiga ham ta'sir qiladi (3-rasm).





3-rasm. R qiymati bilan qatlam ichki tuzilish orasidagi bog‘liqlik. a) to‘la gidroliz; b) qisman gidroliz; c) zanjirli tuzilish; d) 3D tuzilish; e) zarracha shaklli tuzilish (TEOS misolida).

Agar R qiymat stexiometrik talab qilinganga qaraganda kichik bo‘lsa (masalan $R_w < 4$), alkoksid va suv orasidagi gidroliz reaksiyasi to‘liq oxirigacha bormaydi. Natijada $(OH)_x-Si(OC_2H_5)_{4-x}$ (bu yerda $0 < x \leq 2$) monomerlari orasida kondensatsiya reaksiyasi sodir bo‘ladi va zanjirli tuzilishli (3(c) rasm)) polimer hosil bo‘ladi. kondensatsiya reaksiyasi davom ettirilsa, $Si(OC_2H_5)_{4-x}$ guruhlar orasidagi reaksiya tezbo‘lganligi uchun, hosil bo‘layotgan gel mustahkamligi ortadi. Agar gelga qizdirish bilan ishlov berilsa, o‘zaro ko‘priqli bog‘langan gel tuzilishi buzilib noto‘g‘ri tuzilishli zarrachaga xos material hosil bo‘lib, uning yuza sirti katta bo‘lmaydi. R qiymatning ortishi suv va alkoksid molekullari orasidagi nukleofil reaksiya kuchli borishiga sabab bo‘ladi va alkoksi guruhlar suvning gidroksi qoldig‘iga almashinadi. Agar $(OH)_x-Si(OC_2H_5)_{4-x}$ (bu yerda $2 < x \leq 4$) bo‘lganda, uch o‘lchamli shakl hosil bo‘ladi (3.(d) rasm)). Qizdirish bu fragmentlarni sfera shakliga kirishiga sabab bo‘lsada, hosil qilingan yakuniy mahsulot katta yuza sirtiga ega. Agar R qiymat stexiometrik miqdordan ham katta bo‘lsa, gidroliz yanada to‘laroq sodir bo‘ladi. Natijada $Si(OH)_4$ monomerlari o‘zaro kondensatsiya reaksiyasiga kirishib, zarracha shaklli polimerni hosil qiladi. Bunday materialning yuza sirti qizdirilganda kichiklashadi chunki zarrachalar orasidagi vodorod bog‘i ularni zichroq joylashishiga sabab bo‘ladi (3.(e) rasm)).

Xulosalar

Silika prekursorlardan olingan materiallar faqatgina stexiometrik kimyo qonunlari asosida olindi va ularning mol nisbatlari yakuniy mahsulotning xossalarini belgilashi aniqlandi. Anorganik va organik-anorganik gibrid alkoksidlari birgalikda ishlatish orqali qatlamning fizik-kimyoviy xossalari yaxshilandi. Shu bilan birgalikda bu membranani tegishli molekulani tanlab o‘tkazishi mumkinligi yuzasidan tajribalar o‘tkazildi. Zol-gel usuliga turli ta’sirlarning, chunonchi, alkoksidlari tabiati, ularning miqdoriy nisbati, erituvchi tabiati, alkoksid va suv miqdoriy nisbati, qizdirish ta’siri va boshqalarni o‘rganish uchun ko‘plab namunalar tayyorlandi. Bu namunalarning fizik-kimyoviy xossalari o‘rganildi va tegishli xulosalar chiqarildi.

Adabiyotlar

1. Zhang Z., Seitz W.R., A carbon dioxide sensor based on fluorescence.// Anal. Chim. Acta; 1984,160, pp. 205-208.
2. Hensch, L.L. & West, J.K. The sol-gel process.// Chemical Reviews, 1990, 90, pp. 33-72.
3. Kirkbir, F.; Murata H.; Mayers, D.; Chaudhari, S.R. & Sarkar, A. Drying and sintering of sol-gel derived large SiO_2 monoliths.// J. Sol-gel Sci. Technol., 1996, 6, pp. 203-217.
4. Susa, K.; Matsuyama, S.I.; Satoh, S. & Suganuma, T. New optical fibre fabrication method.// Electronic Letters, 1982, 18, pp. 499-500.
5. Keefer, K.D. In Silicon-based polymer science: A comprehensive resource, edited by J.M. Zeigler & F.W.G. Fearon. Advances in Chemistry Series No. 224, American Chemical Society, Washington DC, 1990, pp. 227-40.
6. Nogues, J.L. R., Moreshead, M.V. Porous gel silica, a matrix for optically active components // J. Non-Cryst. Solids.- 1990.- 121.- P. 136-142.

7. Avnir, D.; Levy, D. & Reisfeld, R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G. // J. Phys. Chem., 1984, 88, pp. 5956-5959.
8. Avnir, D.; Kaufman, V.R. & Reisfeld, R. Organic fluorescent dyes trapped in silica and silicatitania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties. // J. Non-Cryst. Solids, 1985, 74, pp. 395-406.
9. Kaufman, V.R. & Avnir, D. Structural changes along the sol/gel/xerogel/ transition in silica as probed by pyrene-excited state emission. // Langmuir, 1986, 2, pp. 717-722.
10. Lev, O.; Tsionsky, L.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I. & Gun, J. Organically modified sol-gel sensors. // Analytical Chemistry, 1995, 67/1, pp. 22A-30A.
11. Brinker, C.J. & Scherer, G.W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, New York, 1990.
12. Klotz, M.; Ayrat, A.; Guizard, C. & Cot, L. Tailoring of the porosity in sol-gel derived silica thin layers.// Bull. Korean Chem. Soc., 1999, 20/8, pp. 879-884.
13. Gupta, R.; Mozumdar, S. & Chaudhury, N.K. Effect of ethanol variation on the internal environment of sol-gel bulk and thin films with aging. // Biosensors Bioelectronics, 2005, 21/4, pp. 549-560.