

Celem tej pracy jest eksperymentalne i obliczeniowe zbadanie oraz analiza kinetyki kondensacji podczas syntezy zol-żel wykorzystywanej do otrzymywania alkożeli na bazie organoalkoksylanów. Badania celują w opracowanie lepszego opisu teoretycznego tego procesu, opartego na równoległej reakcji chemicznej polikondensacji i zjawisk fizycznych, takich jak rozdział faz napędzany luką mieszalności, polimeryzacją oraz agregacją cząstek na skutek ruchów Browna. Celem pracy było zarówno opracowanie analitycznego opisu kinetyki żelowania wybranego organoalkoksylanu (metylotrimetoksylanu) jak i modelu numerycznego dostarczającego informacji zarówno na temat kinetyki formowania jak i morfologii mikrostruktury żelu.

Wykorzystano metodę magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) do rejestrowania przebiegu reakcji hydrolizy w celu potwierdzenia protonacji jako jej mechanizmu oraz określenie stałej szybkości tej reakcji. Dzięki uzyskanym wynikom, stopień przereagowania po zadanym czasie prowadzenia hydrolizy dla wybranych próbek mógł zostać uznany za stały oraz nie wpływający na przebieg drugiego etapu syntezy – kondensacji. Dzięki uzyskanym informacjom, dalsze badania mogły zostać skupione na kinetyce kondensacji organoalkoksylanów, bez rozpatrywania wpływu stopnia przemiany reakcji hydrolizy na dalsze wyniki.

Dalsza część pracy zaowocowała opracowaniem modelu analitycznego opisującego kinetykę kondensacji oraz identyfikacją mechanizmów żelowania dominujących podczas trzech wyróżnionych faz tego procesu. Otrzymano analityczną zależność masy wyżelowanego produktu od czasu, w oparciu o dwie eksperymentalne metody pomiarowe: spektrofotometryczną oraz opartą o filtrację żelującej zawiesiny.

Termodynamika układu opartego na wybranych organoalkoksylanach (metylotrimetyksosilanie, winylotrimetyksosilanie oraz mieszaninie koprekursorów metylotrimetoksylanu i dimetylodimetoksylanu) została zbadana poprzez opracowanie trójskładnikowych diagramów fazowych i przeanalizowanie występujących mechanizmów rozdziału faz na skutek polikondensacji – nukleacji i wzrostu (N&D) lub rozpadu spinodalnego (SD). Na podstawie mikroskopowej analizy mikrostruktur próbki mogły zostać zakwalifikowane jako otrzymane na skutek metastabilnych (N&D) lub niestabilnych warunków termodynamicznych (SD). Dodatkowo, diagramy fazowe są bogatą bazą danych eksperymentalnych, dostarczającą informacji na temat wpływu każdego składnika na zmiany w układzie – strukturę (wysuszonych) żeli oraz kinetykę ich formowania. Zaproponowano nową metodę analizy procesu żelowania rejestrowanego spektrofotometrycznie, opartą na interpolacji i różniczkowaniu danych kinetyki w celu otrzymania zależności szybkości procesu od czasu jego trwania.

Model numeryczny agregacji cząstek został zaimplementowany poprzez automat komórkowy. Jego stosowalność została zweryfikowana pod kątem dostarczania informacji na temat kinetyki żelowania oraz procesu formowania mikrostruktury podczas przejścia zolu w żel. Zaproponowano nowatorską metodę korelacji parametrów modelu z warunkami syntezy w oparciu o równanie Arrheniusa i poddano walidacji przy użyciu danych doświadczalnych.

Przedstawiona praca uzupełnia obecny stan wiedzy na temat aerożeli i ich kinetyki kondensacji dzięki dogłębnemu i wyczerpującemu przeanalizowaniu zjawisk zachodzących podczas syntezy zol-żel materiałów na bazie organoalkoksylanów. Wyniki umożliwiają lepsze przewidywanie właściwości (aero)żeli oraz kinetyki ich żelowania, szczególnie istotnej przy zwiększaniu skali procesu. Innowatorskość pracy opiera się na walidacji modelu opartego na agregacji cząstek, której nie odnotowano do tej pory w literaturze. Dodatkowo, identyfikacja dominujących mechanizmów występujących podczas poszczególnych faz kondensacji zapewnia lepsze zrozumienie kinetyki i termodynamiki układu kondensujących organoalkoksylanów.

Opisane badania są spójne z jednym z aktualnych kierunków inżynierii chemicznej – syntezy aerożeli krzemionkowych: innowacyjnych, porowatych materiałów, dopasowanych pod konkretne

zastosowania. Ta praca proponuje i weryfikuje dokładny opis żelowania organoalkoksylianów. Wyznaczenie stałych kinetycznych reakcji hydrolizy i kondensacji jest istotnym krokiem w kierunku zrównoważonego sposobu prowadzenia syntezy zol-żel w większej skali.