

UDC 69.001.5

**Author: KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich**, Professor, D.Sc., Leading Researcher Polymate – Israel Research Center (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, Author of 207 scientific works, including 4 monographs, has 34 inventions. He was awarded the M.V. Lomonosov medal, Commander of the Order «The Star of the Scientist» and was awarded the honorary title «Honored Worker of Science», awarded the medal of P.A.Stolypin, and honorable diamond sign of the Chamber of Commerce and Industry of the Russian Federation. Polymate Ltd. – Israel Research Center, POBox 73, Migdal HaEmek 10550, Israel, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

**Author: FIGOVSKY Oleg Lvovich**, Professor, Full Member of European Academy of Sciences, Foreign Member of REA and RAASN, Editor-in-Chief of Journals SITA (Israel), OCJ and ICMS (USA), Director for Research and Development Polymate – Israel Research Center (Israel) and Nanotech Industries Inc., (USA); Chairman of the UNESCO chair «Green Chemistry»; President of Israel Association of Inventors; Laureate of the Golden Angel Prize, Commander of the Order «Engineering glory» (Russia) and «Leading Intellectuals of the World» (USA). Polymate Ltd. – Israel Research Center, POBox 73, Migdal HaEmek 10550, e-mail: figovsky@gmail.com

## INVESTIGATION OF SOL-GEL TRANSITION BY RHEOLOGICAL METHODS. PART II. RESULTS AND DISCUSSION

### EXTENDED ABSTRACT:

In this work rheological studies of the gelling process were carried out. We have developed a measuring system for studying the rheology of the gelation process. It consisted of several measuring cells of the Weiler-Rebinder type, system for automatic regulation of the composition of the medium and thermostabilization system. This complex is designed to measure the dependence of the value of the ultimate shear stress as a function of time, from the start of the sol-gel transition to the complete conversion of the sol to the gel. The developed device has a wide range of measured values of critical shear stresses  $\tau_0 = (0,05 \div 50000) \text{ Dyne/cm}^2$ . Using the developed instrument, it was possible to establish the shape of the initial section of the curve  $\tau_0 = f(t)$  and develop a methodology for more accurate determination of gelation time. The developed method proved that the classical method for determining the start time of the sol-gel transition using the point of intersection of the tangent to the linear part of the rheological curve  $\tau_0 = f(t)$ , gives significantly distorted results. A new phenomenon has been discovered: the kinetic curves in the coordinates of the Avrami-Erofeev-Bogolyubov equation



have an inflection point which separates the kinetic curve into two parts, the initial and the final. It was found that the constant  $k$  in the Avrami–Erofeev–Bogolyubov equation does not depend on the temperature and is the same for both the initial and final parts of the kinetic curve. It depends only on the chemical nature of the reacting system. It was found that for the initial section of the kinetic curves, the value of the parameter  $n$  in the Avrami-Erofeev-Bogolyubov equation was  $n = 23,4 \pm 2,8$  and, unlike the final section of the rheological curve, does not depend on temperature. A large value of this parameter can be interpreted as the average number of directions of growth of a fractal aggregate during its growth. The value of this parameter depends on the chemical nature of the sol particles participating in the gelling process. This behavior of the kinetic curves is due to a change in the mechanism of the process and a decrease in the number of possible directions for the growth of fractal aggregates. At the same time the process of aggregate growth gradually shifts from three-dimensional growth to two-dimensional surface geometry, and even to a one-dimensional linear geometry. This phenomenon is due to steric hindrance arising from the aggregation of the remaining particles of sol in the formed gel. Based on rheological measurements, a sol-gel transition can be classified as a Second-order phase transition.

**Key words:** Sol-gel process, Rheology, Devices of the Weiler-Rebinder type, Kinetics of sol-gel transition, The Avrami–Erofeev–Bogolyubov equation, Second-order phase transition.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93)

#### MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Investigation of sol-gel transition by rheological methods. Part II. Results and discussion</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 76–93. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2017/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="figovsky@gmail.com" rel="cc:morePermissions">figovsky@gmail.com</a>.
```

#### References:

1. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Nanostructured materials, production and application in construction. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in*



- Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-85452014-6-6-27-45 (In Russian).
2. *Malkin A.Ya., Chalyh A.E.* Diffuzija i vjazkost' polimerov [Diffusion and viscosity of polymers]. Moscow: Himija [Chemistry], 1979, 304 p. (In Russian)
  3. *Ailer R.* Himija kremnezema [Chemistry of silica], part 1, Moscow: MIR, (1982), 416 p. (In Russian)
  4. *Frolov Yu.G., Shabanova N.A., Molodchikova S.* Issledovanie otdel'nyh jetapov tehnologii koncentrirovannyh gidrozolej okislov jelementov, ispol'zuemyh v kachestve svjazujushhih i sorbentov dlja ochistki monosilana [Research of some stages of concentrated hydrosols technology for oxides of elements used as binders and sorbents for monosilane treatment]. VNTIZ, 1979, pp. 26–39. (In Russian).
  5. *Anshus B.E., Ficke H.H.* Measurement of yield stresses in thermoplastic polymer melts by the capillary rise method. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1973, Vol. 19, No 6, pp. 1263–1265. doi: 10.1002/aic.690190632.
  6. *Kudryavtsev P.G., Koltakov A.I.* Sposob opredelenija vremeni geleobrazovanija razbavennyh zolej [The method to determine the period of gel formation for diluted soles]. Author certificate USSR №1810098 application № 4900496/33 of 8.01.91.
  7. *Armstrong R.W., Coffey C.S., DeVost V.F., Elban W.L.* Crystal size dependences for the impact initiation of cyclotrimethylenetrinitramine explosive. J. Appl. Phys., (1990), 68, pp. 979–984.
  8. *Kiselev A.V.* O strukture nekotoryh kserogelej, por i chastic [On the structure of some xerogels, pores and particles], Report of Science Academy of USSR. 1953 Vol. 98, № 3. pp. 431–434. (In Russian).
  9. *Moran, M.J., Shapiro H.N.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 2006, 5<sup>th</sup> ed. Wiley and Sons, 831 p., ISBN 0-471-31713-6.
  10. *Ma Shang-Keng.* Modern Theory of Critical Phenomena, Perseus, 2000, 561 p., ISBN-13: 978-0738203010.
  11. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Advanced Nanomaterials Based on Soluble Silicates. Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 16, № 3, 2014, pp. 38–76.

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Investigation of sol-gel transition by rheological methods. Part II. Results and discussion. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 76–93. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93. (In Russian).

**Contact information**

**Figovsky Oleg Lvovich**  
**figovsky@gmail.com**



УДК 69.001.5

**Автор: КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич**, проф., D.Sc., ведущий научный сотрудник Polymate – Israel Research Center (Израиль), действительный член (академик) МАНЭБ и РАЕН, автор 207 научных работ, в том числе 4 монографий, имеет 34 изобретения, награжден медалью им. М.В. Ломоносова, кавалер ордена «Звезда Ученого», удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки», награжден медалью П.А. Столыпина и почетным бриллиантовым знаком Торгово-промышленной палаты РФ; P.O.Box 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd. – Israel Research Center, 10550, Израиль, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

**Автор: ФИГОВСКИЙ Олег Львович**, проф., действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, OCJ и RPCS, директор по науке и развитию Polymate – Israel Research Center (Израиль) и Nanotech Industries Inc. (USA), зав. каф. ЮНЕСКО «Зеленая химия», президент Израильской ассоциации изобретателей, лауреат Golden Angel Prize, кавалер орденов «Инженерная слава» (Россия) и «Leading Intellectuals of the World» (USA); P.O.Box 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd. – Israel Research Center, 10550, Израиль, e-mail: figovsky@gmail.com

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА РЕОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ. ЧАСТЬ II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА РЕОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

---

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

В настоящей работе были проведены реологические исследования процесса гелеобразования. Для исследования реологии гелеобразования нами был разработан измерительный комплекс, состоящий из нескольких измерительных ячеек типа Вейлера-Рембиндера, системы автоматического регулирования состава среды и системы термостабилизации. Данный комплекс предназначен для измерения зависимости величины предельного напряжения сдвига от времени, с момента начала золь-гель перехода до полного превращения золя в гель. Разработанная установка имеет широкий диапазон измеряемых величин предельных напряжений сдвига  $\tau_0 = (0,05 \div 50000)$  дин/см<sup>2</sup>. Использование разработанного прибора позволило установить вид начального участка кривой  $\tau_0 = f(t)$  и разработать методику более точного определения времени гелеобразования. С использованием разработанного метода было установлено, что классический метод определения времени начала золь-гель перехода по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$



дает значительно искаженные результаты. Обнаружено новое явление, которое заключается в том, что кинетические кривые в координатах уравнения Аврами–Ерофеева–Боголюбова имеют точку перегиба, которая разделяет кинетическую кривую на две части, начальную и конечную. Было обнаружено, что константа  $k$  в уравнении Аврами–Ерофеева–Боголюбова не зависит от температуры и одинакова, как для начальной, так и конечной части кинетической кривой. Она зависит только от химической природы реагирующей системы. Было обнаружено, что для начального участка кинетических кривых величина параметра  $n$  в уравнении Аврами–Ерофеева–Боголюбова составила  $n = 23,4 \pm 2,8$  и, в отличие от конечного участка реологической кривой, не зависит от температуры. Большая величина этого параметра может быть интерпретирована как среднее число направлений роста фрактального агрегата в процессе его роста. Величина этого параметра зависит от химической природы частиц золя, участвующих в процессе гелеобразования. Обнаруженное поведение кинетических кривых обусловлено изменением механизма процесса и уменьшением числа возможных направлений роста фрактальных агрегатов. При этом процесс роста агрегатов постепенно переходит от трехмерного роста к двумерной поверхностной геометрии и даже к одномерной линейной. Как было показано, это обусловлено стерическими затруднениями, возникающими при агрегации оставшихся частиц золя в сформированном геле. Опираясь на реологические измерения, золь-гель переход можно классифицировать как фазовый переход II рода.

**Ключевые слова:** золь-гель процесс; реология; приборы типа Вейлера-Рейбиндера; кинетика золь-гель-перехода; уравнение Аврами–Ерофеева–Боголюбова; фазовый переход II рода.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93)

#### Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Исследование золь-гель перехода реологически-ми методами. Часть II. Результаты и их обсуждение </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2017/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:figovsky@gmail.com" rel="cc:morePermissions">figovsky@gmail.com</a>.
```



## Обсуждение результатов исследования золь-гель перехода реологическими методами

Как отмечалось выше (часть 1 статьи Кудрявцева П.Г., Фиговского О.Л. «Исследование золь-гель перехода реологическими методами» читайте в номере 4/2017 Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве»), инициирование процесса золь-гель перехода в кремнезоле осуществлялось путем изменения его pH от 1,8 до 6,0. В полученной таким образом системе были проведены измерения зависимости предельных напряжений сдвига от времени при различных температурах. Результаты полученных измерений представлены на рис. 7.

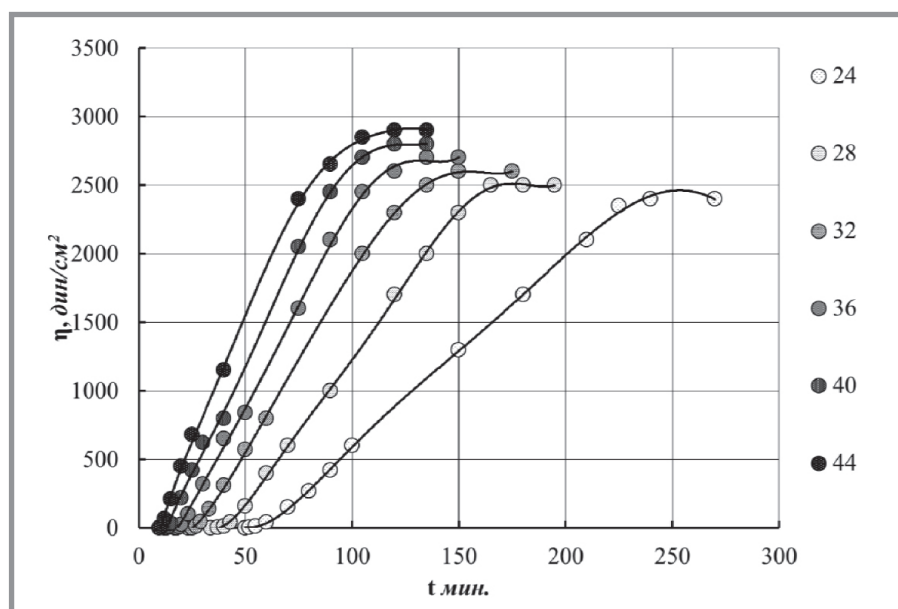


Рис. 7. Результаты измерений зависимости предельных напряжений сдвига от времени при различной температуре (°C)

Анализ полученных данных показывает, что реологическая кривая при протекании золь-гель процесса может быть описана следующим уравнением:

$$\tau_0 = \begin{cases} 0, & 0 \leq t < t_1^* \\ A_1 \exp(B_1(t - t_1^*)) + C_1, & t_{l1} > t \geq t_1^* \\ A_l + B_l t, & t_{l2} > t \geq t_{l1} \\ A_2 \ln(B_2 t) + C_2, & t_2^* \geq t > t_{l2} \\ \tau_{max}, & t > t_2^* \end{cases} \quad (15)$$

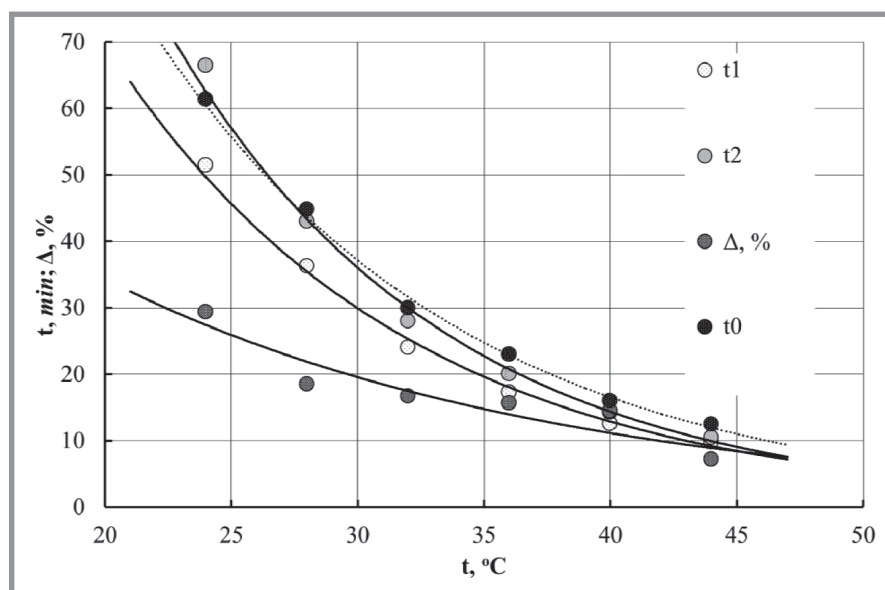


Из представленных зависимостей видно, что производная по времени от реологической кривой  $\tau_0 = f(t)$  имеет смысл текущей скорости упрочнения геля и может быть записана в виде следующего выражения:

$$\frac{d\tau_0}{dt} = \begin{cases} 0, & 0 \leq t < t_1^* \\ A_1 B_1 \exp(B_1(t - t_1^*)), & t_{11} > t \geq t_1^* \\ A_1, & t_{12} > t \geq t_{11} \\ \frac{A_2}{t}, & t_2^* \geq t > t_{12} \\ 0, & t > t_2^* \end{cases} \quad (16)$$

Ниже приведены результаты, иллюстрирующие зависимость  $t_1^*$  и  $t_2^*$  от температуры (рис. 8).

Начальный участок экспериментальной зависимости предельных напряжений сдвига от времени для каждой зависимости был аппроксимирован выражением (11), численно определены коэффициенты  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ , а соответствующее им время гелеобразования получено из выраже-



**Рис. 8. Представленные результаты определения времени гелеобразования при различных температурах:**

$t_1$  – время  $t_1^*$  определено по методу, предложенному авторами [6];  
 $t_2$  – время  $t_1^{**}$  определено по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$  [4];  $t_0$  – время, соответствующее точке перегиба на реологических кривых, изображенных на рис. 9, пунктирная линия;  $\Delta$  – относительная погрешность в определении времени гелеобразования, при использовании различных методов его определения

ния (12) (рис. 8). Время  $t_1^{**}$  получено по точкам пересечения линейных частей кривых  $\tau_0 = f(t)$  с осью абсцисс (рис. 6).

Верхняя часть каждой кривой  $\tau_0 = f(t)$  была аппроксимирована выражением (13), коэффициенты  $A_2, B_2, C_2$  определены аналогично, время полного превращения золя в гель получено из выражения (14).

Температурная зависимость обратных величин  $t_1^*$  и  $t_2^*$  в данном температурном диапазоне может быть описана уравнением Аррениуса, из которого может быть получена величина энергии активации:

$$\frac{1}{t^*} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (17)$$

По результатам, приведенным на рис. 8, рассчитана величина энергии активации. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что метод определения времени начала золь-гель перехода по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$  [4] дает значительно искаженные в сторону завышения результаты. Так, ошибка по времени достигает 30%, особенно при низких температурах. Расчет энергии активации процесса также дает завышенную величину. Использование описанного выше прибора позволило установить вид начального участка кривой  $\tau_0 = f(t)$  и разработать методику более точного определения времени гелеобразования.

Кроме времени гелеобразования, характеристикой золь-гель перехода является время выхода кривой  $\tau_0 = f(t)$  на плато – время полного превращения (см. рис. 6). Момент времени гелеобразования принято

Таблица 1

**Результаты расчетов энергии активации золь-гель процесса  
по уравнению Аррениуса (17)**

Участок реологической кривой	Вид энергии активации	Энергия активации, кДж/моль
$t_1^*$	$E_1$	$46,0 \pm 0,5$
$t_1^{**}$	$E_1$	$70 \pm 2$
$t_2^*$	$E_2$	$62 \pm 1$





связывать с образованием в реакционной среде агрегата, размеры которого близки к характерному размеру реакционного сосуда. Такой агрегат носит название «бесконечного агрегата». Кроме большого агрегата в среде содержится много более мелких агрегатов различного размера и индивидуальных частиц золя, которые постепенно присоединяются к нему, что ведет к его упрочнению. После того, как все более мелкие агрегаты и свободные частицы присоединятся к «бесконечному агрегату», скорость изменения его прочности существенно изменится. После этого наступает стадия старения геля.

По величине предельных напряжений сдвига [8] степень превращения при упрочнении геля может быть введена следующим образом:

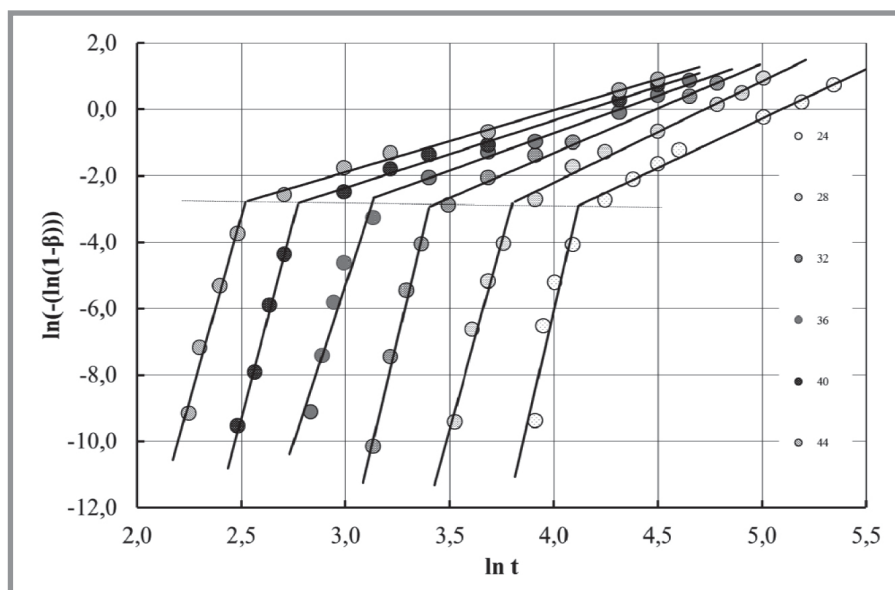
$$\beta = \frac{\tau_0(t)}{\tau_{max}}. \quad (18)$$

Зависимость степени превращения для каждой реологической кривой  $\tau_0 = f(t)$  может быть описана уравнением Аврами–Ерофеева–Боголюбова:

$$\beta = 1 - \exp \left\{ -k \left( \frac{t}{t_0} \right)^n \right\}. \quad (19)$$

Результаты преобразования кривых из рис. 7 в координаты уравнения Аврами–Ерофеева–Боголюбова представлены на рис. 9. Из этих данных видно, что кинетические кривые в координатах уравнения Аврами–Ерофеева–Боголюбова носят сложный характер и имеют точку перегиба, которая разделяет кинетическую кривую на две части – начальную и конечную. Представленные данные позволяют также оценить величину константы уравнения Аврами–Ерофеева–Боголюбова  $k = (5,81 \pm 0,62) \cdot 10^{-2}$ . Как показали расчеты, эта константа не зависит от температуры и одинакова, как для начальной, так и конечной части кинетической кривой. Эта константа зависит только от химической природы реагирующей системы.

Для объяснения такого поведения кинетических кривых, рассмотрим возможные варианты поведения системы в терминах теории Аврами–Ерофеева–Боголюбова. Основное предположение теории Аврами–Ерофеева–Боголюбова заключается в том, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является образование и рост зародышей фазы образующегося продукта. Положения этой теории могут успешно



**Рис. 9. Золь-гель процесс может быть описан макрокинетическим уравнением типа уравнения Авраами–Ерофеева–Боголюбова:** пунктирная линия проходит через точки перегиба на представленных зависимостях. Цифры у символов экспериментальных точек соответствуют температуре проведения процесса

применяться и для процесса золь-гель перехода. Основным понятием теории Авраами–Ерофеева–Боголюбова является критический зародыш – агрегат (кластер), состоящий из атомов, молекул или коллоидных частиц твердой фазы. В процессе его роста работа ( $\Delta G$ ), затрачиваемая на его образование, достигает максимального значения. Зародыши меньшего размера, называемые субкритическими, являются неустойчивыми и быстро распадаются после образования, а большие, называемые надкритическими, продолжают свой дальнейший рост.

Возможны следующие варианты процесса зародышеобразования:

- мгновенное зародышеобразование;
- одностадийное зародышеобразование;
- многостадийное зародышеобразование.

Изменение механизма процесса зародышеобразования будет приводить к изменению величины параметров в уравнении Авраами–Ерофеева–Боголюбова. Параметры уравнения Авраами–Ерофеева–Боголюбова имеют следующий физический смысл:  $\beta$  – степень превращения;  $t$  – время;  $n$  – параметр, который, чаще всего, имеет значение от 2 до 4 и зависит от механизма реакции, скорости зародышеобразования



и геометрии зародышей. Физический смысл параметра  $n$  может быть понят из следующего выражения:

$$n = \gamma + \lambda, \quad (20)$$

где  $\gamma$  – число стадий в образовании агрегата (часто равно 1 или 0, последний случай соответствует мгновенному зародышеобразованию или случаю, когда компактно растущие зародыши полностью покрывают внешние грани). Параметр  $\lambda$  представляет собой число направлений эффективного роста зародышей (равно 3 для сфер или полусфер, 2 – для дисков или цилиндров, 1 – для одномерного роста). Полученные значения параметров уравнений (19) и (20) представлены на рис. 10.

По определению, величина параметра  $\gamma$  отражает число стадий при образовании агрегата. Вычисленное для данной системы значение  $\gamma = 0,221$  указывает на то, что компактно растущие зародыши только частично покрывают поверхность растущего агрегата. Как отмечалось выше, параметр  $\lambda$  представляет собой число направлений эффективного роста зародышей. В связи с этим из рис. 10 видно, что с ростом температуры происходит изменение механизма процесса и уменьшается число возможных направлений роста. При этом процесс из трехмерного

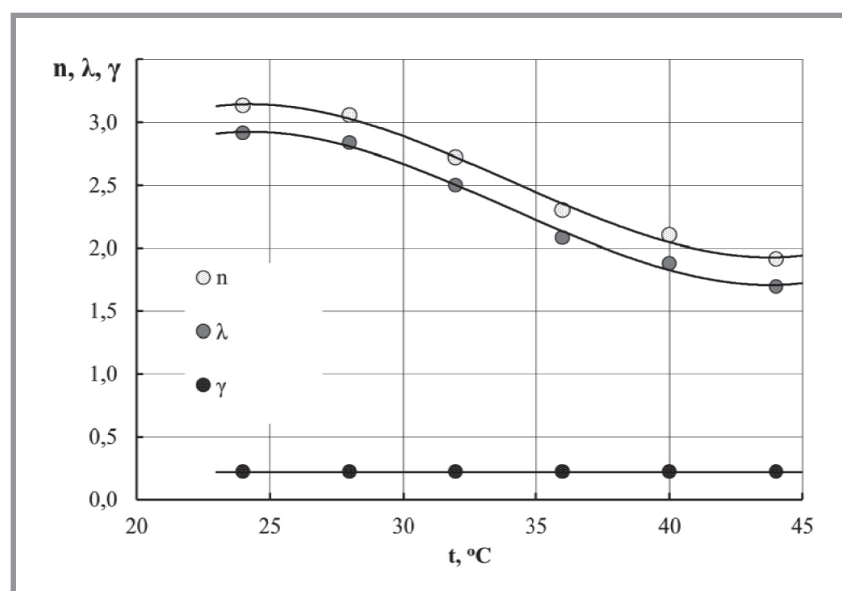


Рис. 10. Зависимость параметров  $n$ ,  $\lambda$  и  $\gamma$  в уравнении (20) от температуры для конечного участка реологической кривой (рис. 7 и 9)

направления роста постепенно переходит к двумерной поверхностной геометрии и даже к одномерной линейной. Это явление, скорее всего, обусловлено стерическими затруднениями, возникающими в сформированном геле.

Для начального участка реологических кривых, представленных на рис. 7 и 9, этот параметр имеет значительную величину  $n = 23,4 \pm 2,8$ . В этой части реологической кривой, в отличие от ее конечного участка (рис. 10), параметр  $n$  не зависит от температуры. Кроме того, слишком большая величина этого параметра может быть интерпретирована как среднее число направлений роста фрактального агрегата в процессе его роста. Можно провести аналогию между направлениями роста фрактального агрегата и правильным многогранником, где каждая растущая ветвь располагается в вершине многогранника. Таким образом, из существующих правильных многогранников наиболее близким по количеству вершин является додекаэдр, который имеет 20 вершин. С учетом того, что формы растущих агрегатов носят стохастический характер, то и грани получаемого многогранника будут иметь неправильный вид, а соответственно, сами многогранники будут иметь форму полиэдров Вороного. Таким образом, величина параметра  $n$  будет, в первую очередь, зависеть от химической природы частиц золя, участвующих в процессе гелеобразования.

На рис. 11 представлены координаты точки перегиба на реологических кривых, изображенных на рис. 9. Из этих данных видно, что только ордината зависит от температуры. Перерасчет величины абсциссы, соответствующей точке перегиба, в размерность времени позволяет получить параметр, близкий по величине  $t_1^{**}$ , представляющий собой точку пересечения касательной к линейной части реологической кривой  $\tau_0 = f(t)$ . Эти данные также представлены на рис. 8. Близость этих значений, однако, не означает их равенства, и можно считать, что эта точка является моментом формирования, собственно, твердой фазы геля. Таким образом, до точки перегиба наблюдается свободный рост агрегатов без геометрических затруднений. После прохождения процессом данной критической точки происходит образование сплошной сетки из скоагулированных частиц, и возникают стерические затруднения в дальнейшем росте сформированного «бесконечного агрегата».

Таким образом, перегиб на реологических кривых, представленных в координатах Аврами–Ерофеева–Боголюбова, может быть объяснен



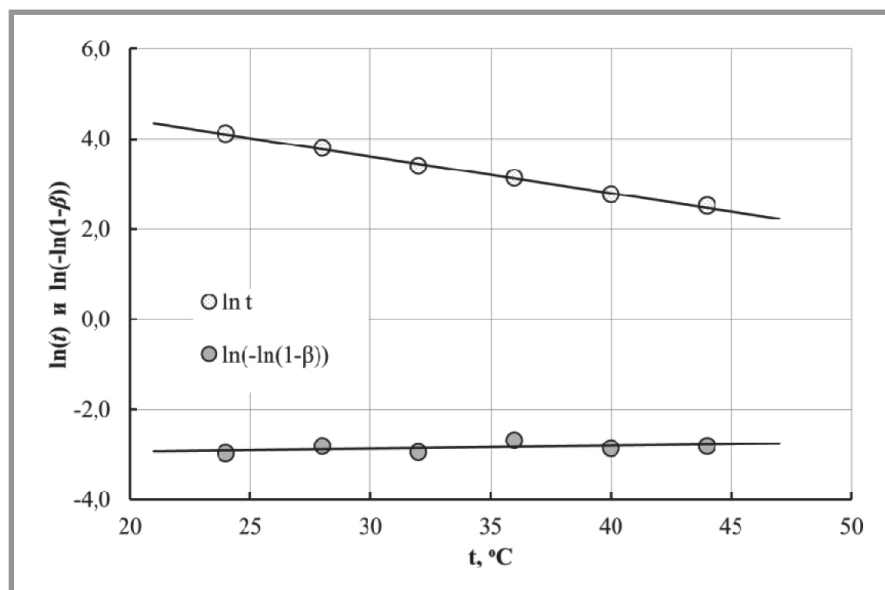


Рис. 11. Координаты точки перегиба на зависимостях Аврами–Ерофеева–Боголюбова, представленных на рис. 9.

как точка завершения процесса гелеобразования и начала структурных преобразований в сформированном бесконечном агрегате, или точкой начала процесса упрочнения геля.

Зависимости, представленные на рис. 10, можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{A}{T} + B, \quad (21)$$

где  $A = 6327$  и  $B = -18,3$  – эмпирические константы. Полученная таким образом зависимость представлена на рис. 12.

Опираясь на эти данные, можно констатировать, что процесс гелеобразования характеризуется тремя критическими точками. Первая – точка собственно золь-гель перехода, которая обусловлена образованием бесконечного агрегата – кластера из частиц, имеющего размеры, соизмеримые с размерами реакционного сосуда. Вторая точка – это точка завершения процесса гелеобразования и начала структурных преобразований в сформированном бесконечном агрегате или точка начала процесса упрочнения геля. Третья критическая точка определяет завершение процесса гелеобразования и начало процесса старения геля.



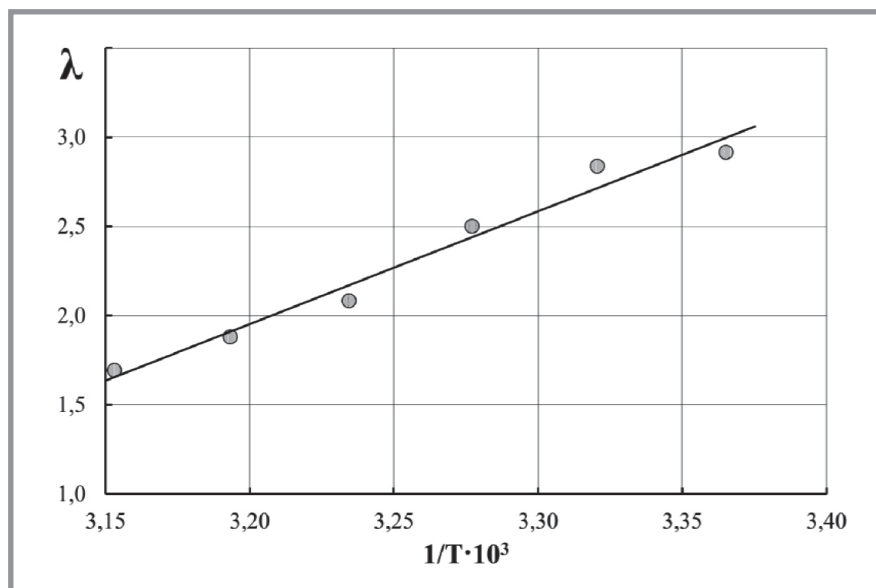


Рис. 12. Зависимость параметра  $\lambda$  в уравнении (21) от величины обратной температуры

Исходя из общих соображений, эти критические точки можно классифицировать как точки фазовых переходов второго рода. Фазовые переходы второго рода – фазовые переходы, при которых вторые производные термодинамических потенциалов по давлению и температуре изменяются скачкообразно, тогда как их первые производные изменяются постепенно. Отсюда следует, в частности, что энергия и объем вещества при фазовом переходе второго рода не изменяются, но изменяются его теплоемкость, сжимаемость, различные восприимчивости и т.д. Из существующих примеров фазовых переходов второго рода наиболее близкими к процессу золь-гель перехода по своей геометрической сути являются процессы перехода аморфных материалов в стеклообразное состояние.

Наибольшее развитие в последние годы получила флуктуационная теория фазовых переходов второго рода. Эта теория работает даже вне области применимости теории Ландау и находит критические показатели и общие закономерности фазовых переходов второго рода [9, 10]. В этой теории аномальное поведение физических величин вблизи точки фазового перехода связывается с сильным взаимодействием флуктуаций параметра порядка, радиус корреляции которых неограниченно растет и обращается в бесконечность в самой точке фазового перехода. Вследствие



этого, система не может быть разделена на статистически независимые подсистемы, и флуктуации на всех масштабах оказываются негауссовыми. Эти явления мы и наблюдаем в случае золь-гель перехода.

## Заключение

Переход золя в гель связан с образованием пространственных цепочек, которые пронизывают весь объем золя. Возникновение пространственной сетки сопровождается значительным возрастанием вязкости системы. В результате золь-гель перехода коллоидная система утрачивает текучесть. У нее появляется ряд новых физических свойств: упругость, предельные напряжения сдвига, способность к сохранению формы. Вязкость и предел текучести – это две макроскопические интегральные характеристики ньютоновской (золь) и бингамовской (гель) сред, которые реагируют на все изменения в коллоидной системе, происходящие в процессе ее гелирования. Поэтому изучение таких процессов потребовало использования специальных реологических методов.

Для исследования реологии гелеобразования нами был разработан измерительный комплекс, состоящий из нескольких измерительных ячеек типа Вейлера–Ребиндера; системы автоматического регулирования состава среды; и системы термостабилизации. Измерительная ячейка состоит из термостатирующей рубашки, индентора и динамометра. Блок автоматического регулирования состава среды включает в себя иономер с ионоселективными электродами, блок сопряжения и автоматическую бюретку для автоматической дозировки реагентов, корректирующих состав реакционной среды. Данный комплекс предназначен для измерения зависимости величины предельного напряжения сдвига от времени, с момента начала золь-гель перехода до полного превращения золя в гель. Для разработанной установки диапазон измеряемых величин предельных напряжений сдвига составляет  $\tau_0 = (0,05 \div 50000)$  дин/см<sup>2</sup>.

Использование описанного выше прибора позволило установить вид начального участка кривой  $\tau_0 = f(t)$  и разработать методику более точного определения времени гелеобразования. С использованием разработанного метода было установлено, что классический метод определения времени начала золь-гель перехода по точке пересечения касательной к линейной части кривой  $\tau_0 = f(t)$  дает значительно искаженные



результаты. Так, ошибка по времени достигает 30%, особенно при низких температурах. Расчет энергии активации процесса по классическому методу без учета начального участка реологической кривой также дает завышенную величину.

Проведенный анализ экспериментальных данных позволил обнаружить новое явление, которое заключается в том, что кинетические кривые в координатах уравнения Авраами-Ерофеева-Боголюбова носят сложный характер и имеют точку перегиба. Как было показано, эта точка разделяет кинетическую кривую на две части – начальную и конечную. Была определена константа в уравнении Авраами-Ерофеева-Боголюбова, которая составила величину  $k = (5,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ . Было обнаружено, что эта константа не зависит от температуры и одинакова, как для начальной, так и конечной части кинетической кривой. Она зависит только от химической природы реагирующей системы.

Для начального участка кинетических кривых величина параметра  $n$  в уравнении Авраами-Ерофеева-Боголюбова составила  $n = 23,4 \pm 2,8$ . Было также обнаружено, что для этой части зависимости параметр  $n$ , в отличие от конечного участка зависимости, не зависит от температуры. Большая величина этого параметра может быть интерпретирована как среднее число направлений роста фрактального агрегата в процессе его роста. Величина этого параметра зависит от химической природы частиц золя, участвующих в процессе гелеобразования.

Обнаруженное поведение кинетических кривых обусловлено изменением механизма процесса и уменьшением числа возможных направлений роста фрактальных агрегатов. При этом процесс роста агрегатов постепенно переходит от трехмерного роста к двумерной поверхностной геометрии и даже к одномерной линейной. Такое поведение обусловлено стерическими затруднениями, возникающими при агрегации оставшихся частиц золя в сформированном геле. Критические точки на реологических кривых можно классифицировать как точки фазовых переходов второго рода, и сам золь-гель переход представляет собой фазовый переход II рода.

Детальное исследование золь-гель процессов с помощью высокочувствительных реологических методов позволит в дальнейшем управлять этими процессами с целью получения новых наноконпозиционных материалов, обладающих уникальными наборами механических, физических, химических и других функциональных свойств.



## Благодарности

Автор выражает свою благодарность Колтакову А.И. за помощь в создании измерительного комплекса и проведении соответствующих измерений. Автор также выражает свою благодарности господину Omer Yagel. VP Business Development and Training DigiSec Ltd., официальному представителю компании Maplesoft, отделения Waterloo Maple Inc. в Израиле, за предоставленную возможность пользоваться программным продуктом этой компании, программой аналитических вычислений Maple.

## Библиографический список:

1. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – с. 27–45. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
2. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
3. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Часть 1. – М., МИР, (1982). – 416 с.
4. *Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Молодчикова С.* Исследование отдельных этапов технологии концентрированных гидрозолей окислов элементов, используемых в качестве связующих и сорбентов для очистки моносилана. – ВНТИЦ, 1979. – С. 26–39.
5. *Anshus B.E., Ficke H.H.* Measurement of yield stresses in thermoplastic polymer melts by the capillary rise method. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1973, Vol. 19, No 6, pp. 1263–1265. doi: 10.1002/aic.690190632.
6. *Кудрявцев П.Г., Колтаков А.И.* Способ определения времени гелеобразования разбавленных зольей. – А.С. СССР № 1810098 по заявке № 4900496/33 от 8.01.91.
7. *Armstrong R.W., Coffey C.S., DeVost V.F., Elban W.L.* Crystal size dependences for the impact initiation of cyclotrimethylenetrinitramine explosive. J. Appl. Phys., (1990), 68, pp. 979–984.
8. *Kiselev A.V.* O strukture nekotoryh kserogelej, por i chastic [On the structure of some xerogels, pores and particles], Report of Science Academy of USSR. 1953 Vol. 98, № 3. P. 431–434. (In Russian).



9. *Moran, M.J., Shapiro H.N.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 2006, 5<sup>th</sup> ed. Wiley and Sons, 831 p., ISBN 0-471-31713-6.
10. *Ma Shang-Keng.* Modern Theory of Critical Phenomena, Perseus, 2000, 561 p., ISBN-13: 978-0738203010.
11. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Advanced Nanomaterials Based on Soluble Silicates. Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 16, № 3, 2014, pp. 38–76.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ  
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЕ:**

*Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Исследование золь-гель перехода реологическими методами. Часть II. Результаты и их обсуждение // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 5. – С. 76–93. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93).

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Investigation of sol-gel transition by rheological methods. Part II. Results and discussion. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 76–93. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-76-93). (In Russian).

**Контактная  
информация:**

**Figovsky Oleg Lvovich  
[figovsky@gmail.com](mailto:figovsky@gmail.com)**

