

ОДЕРЖАННЯ СКЛОТВІРНИХ ОЛОВ'ЯНОФОСФАТНИХ РОЗЧИНІВ

© Козій О.І., Гончар М.В., 2008

Досліджено приготування розчину дихлориду олова та властивості двокомпонентних склотвірних колоїдних розчинів. За даними визначення в'язкості встановлено етапи процесу гелеутворення та термін стабільності розчинів залежно від вмісту дихлориду олова.

Obtaining of tin-phosphorus glass-forming colloid solutions was investigated. Dependences of studied solutions viscosity on their compositions and term of stability of glass-forming solutions in time were established.

Постановка проблеми. Для підвищення експлуатаційних властивостей фосфатного скла (насамперед хімічної стійкості) на його поверхні можуть бути створені оптично прозорі захисні склоподібні олов'янофосфатні тонкі покриття (плівки), що не викликають змін основних оптичних параметрів скла. Для запобігання відшаровуванню плівки під час експлуатації її склад має бути близьким за природою до скла-підкладу. Склоподібні плівки повинні мати високу однорідність, прозорість і суцільність, тому найбільш технологічно доцільним є їх синтез зі склотвірних колоїдних розчинів. Як компоненти таких розчинів доцільно використовувати концентровану ортофосфатну кислоту і дихлорид олова [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Технологічні умови одержання склоподібної плівки обумовлюють приготування стійкого склотвірного колоїдного розчину (СКР). Готовий СКР повинен відповідати певним вимогам: зберігатись в рідкому стані протягом тривалого часу без коагуляції, гелеутворення чи випадання будь-якого осаду. Цей час називають терміном придатності, або «часом життя» СКР. Компоненти СКР повинні термічно розкладатися на оксиди і леткі складові, а їх концентрація має бути достатньою для отримання плівок заданої товщини [2].

У технології одержання склоподібних плівок з СКР компоненти розчинів органічної природи мають багато переваг над неорганічними: нижчу температуру випаровування, краще розтікання та утворення суцільнішого покриття. Під час проектування складу склотвірного розчину для одержання плівок [5] існують концентраційні межі вмісту основних компонентів в розчині:

- за високого вмісту склотвірних компонентів збільшується товщина покриття і зменшується кількість шарів, але таке покриття неоднорідне;
- при використанні розбавлених розчинів збільшується кількість нанесених шарів, але одержане покриття є суцільнішим.

Тому для одержання стійких СКР концентрація та вміст компонентів визначаються експериментально: складники СКР готуються у вигляді розчинів і далі змішуються (зливаються) в певному порядку невеликими порціями за постійного перемішування. Здебільшого процес розчинення і стабільність розчину залежать від його рН [4].

Згідно з [3] сухий дихлорид олова у воді гідролізує і добре розчиняється в етиловому спирті за невеликих концентрацій. Але з погляду склотвірної здатності тільки під час гідролізу у водному розчині можливе утворення гідроксохлориду олова SnOHCl , тобто поява хімічних зв'язків Sn-O як структурного елемента склотвірної матриці. Тому оптимальним є приготування водно-спиртового розчину дихлориду олова як компонента СКР.

Методики експериментів. Для приготування водно-спиртового розчину SnCl_2 сухий дихлорид олова розчиняли спочатку у дистильованій воді для перебігу процесу гідролізу, а далі додавали етиловий спирт до повного розчинення гідролізату. В'язкість колоїдних розчинів вимірювалась за допомогою капілярного віскозиметра ВПЖ-2 у вигляді U-подібної трубки, в коліно якої впаяний капіляр. Вимірювання кінематичної в'язкості ґрунтується на визначенні часу витікання через капіляр певного об'єму рідини з вимірювального резервуара. Кінематичну в'язкість розраховували за середнім з трьох вимірювань за формулою згідно з [5]:

$$v = g \cdot T \cdot K / 9,807,$$

де K – стала віскозиметра, ($\text{мм}^2/\text{с}^2$); T – час витікання рідини, (с); v – кінематична в'язкість, ($\text{мм}^2/\text{с}$); g – прискорення вільного падіння ($\text{м}/\text{с}^2$).

Усі досліджувані СКР через певний проміжок часу (“час життя”) переходять у гелеподібний стан. “Час життя” визначався, як час, за який СКР за температури 20°C втрачає властивості рідини.

Результати досліджень.

Приготування водно-спиртового розчину SnCl_2 . В насиченому розчині гідроліз SnCl_2 відбувається дуже повільно, розчин неоднорідний, у ньому з часом (через 30 хвилин) випадає осад жовтувато-білого кольору. Тому для досліджень використовували 40 %-й дихлорид олова, в якому процес гідролізу відбувається набагато швидше, а утворений розчин є однорідним. Слід зазначити, що за зменшення концентрації розчину пришвидшується процес гідролізу (швидше розчиняється осад). Час гідролізу SnCl_2 визначався експериментально за кімнатної температури при регулярному струшуванні і оцінювався за наявністю осаду. Оптимальний час гідролізу 40 % SnCl_2 у воді становить 3 доби. При цьому гідролізований дихлорид олова є мутним колоїдним розчином білого кольору, в якому за більш тривалого зберігання випадає білий осад.

Використання водно-спиртового розчинника пов'язане з тим, що навіть невелика кількість сухого SnCl_2 погано розчиняється в етиловому спирті. Тому досліджували два шляхи одержання водно-спиртового розчину: розчинення дихлориду у розбавленому водою спирті протягом трьох діб (розчин А) та розчинення спочатку у воді (гідроліз) з додаванням спирту на третю добу (розчин Б). Співвідношення вода:етанол становило 1:10 для повноти розчинення гідролізату.

В'язкість колоїдного розчину дихлориду олова. Визначення в'язкості приготованих розчинів А і Б проводилось через кожну годину протягом першої доби і далі щодоби. В'язкість колоїдного розчину дихлориду олова, очевидно, обумовлюється ступенем його розчинення (гідролізу) у воді.

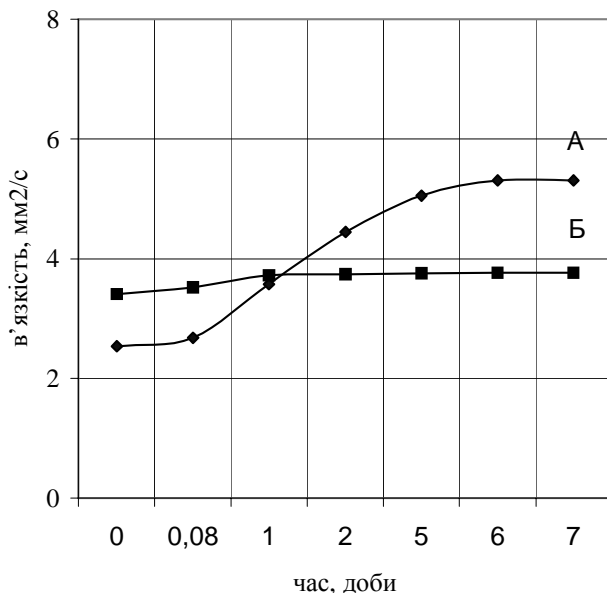


Рис. 1. В'язкість водно-спиртових розчинів хлориду олова (II)

Як зрозуміло з рис. 1, протягом першої доби після приготування водно-спиртовий розчин А має нижчу в'язкість, ніж розчин Б. Отже, гідроліз дихлориду в присутності спирту (розчин А) протягом першої доби після приготування відбувається повільніше. Можливо молекули етилового

спирту утворюють водневі зв'язки з молекулами води, що уповільнює процес гідролізу дихлориду олова. Проте, починаючи з другої доби, в'язкість розчину А збільшується у 2 рази порівняно зі свіжоприготованим розчином і переважає в'язкість розчину Б (гідроліз без спиртового компонента). За тривалого зберігання (більше п'яти діб) в'язкість розчину А в 1,5 раза більша, ніж Б, в той час, як в'язкість розчину Б рівномірно стабілізується в часі.

Оскільки фізико-хімічна взаємодія між компонентами активніше відбувається в менш в'язких розчинах, для подальших досліджень доцільно використовувати свіжоприготовлений водно-спиртовий розчин А дихлориду олова в першу добу після приготування.

В'язкість двокомпонентних олов'янофосфатних СКР. Для синтезу олов'янофосфатних захисних склоподібних плівок в системі SnO-P₂O₅ були приготовлені склотвірні колоїдні розчини 1–3, що відповідають складам двокомпонентної системи 1-3 [1] на основі водно-спиртового розчину А дихлориду олова та концентрованої фосфатної кислоти.

Таблиця 1

Склади склотвірних олов'янофосфатних розчинів

Номер розчину	Співвідношення SnO:P ₂ O ₅	Вміст компонентів розчину, об.%	
		SnCl ₂ (40%)	H ₃ PO ₄ (конц)
1	0,2	32,69	67,31
2	0,3	43,04	56,96
3	0,4	49,28	50,72

Варто зазначити, що усі приготовлені СКР мають дуже кислу реакцію (рН=14), після змішування компонентів є колоїдними, напівпрозорими, в яких протягом тривалого часу не утворюється осад.

В'язкість СКР є опосередкованою характеристикою його структури і властивостей: зміна в'язкості розчину з часом, ймовірно, свідчить про фізико-хімічну взаємодію між його компонентами.

Оскільки здатність до гелеутворення (значного збільшення в'язкості розчину) має тільки один з компонентів СКР – дихлорид олова, то гелеутворення в СКР визначається збільшенням в'язкості дихлориду олова в дуже кислому середовищі (під час змішування з концентрованою фосфатною кислотою).

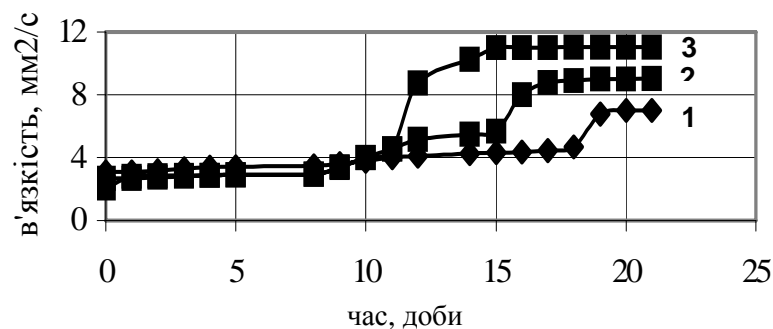


Рис. 2. В'язкість олов'янофосфатних розчинів

Одержані графічні залежності в'язкості олов'янофосфатних розчинів (рис. 2) дають підставу стверджувати, що в'язкість СКР збільшується із збільшенням вмісту дихлориду олова (криві 1-3).

Характер зміни в'язкості в часі аналогічний для усіх досліджуваних розчинів: в перші 5–8 діб в'язкість незначно зростає, а на 10 добу вона починає стрімко збільшуватись, досягнувши на 15 добу максимальних значень. Очевидно, саме в цей період часу (10–15 доба) інтенсивно розвивається процес гелеутворення в СКР. Важливо, що тривалість гелеутворення залежить від вмісту дихлориду олова в розчині: чим він більший, тим швидше завершується процес гелеутворення (рис. 2). Варто зазначити, що на кривих в'язкості розчинів 1-3 спостерігаються перегини на етапі гелеутворення, що свідчить про складність структурних перетворень в СКР, пов'язаних з перебігом хімічних реакцій між компонентами розчину (зокрема, з утворенням дифосфату олова).

В'язкість розчинів 4 і 5 (що відповідають складам 4 і 5 згідно з [1]) в 1,5–3 рази перевищує в'язкість розчинів 1-3 в гелеподібному стані.

Таблиця 2

Етапи гелеутворення в олов'янофосфатних СКР за даними в'язкості

Номер розчину	Час стабільності розчину, доби	Тривалість процесу гелеутворення, доби	В'язкість утвореного гелю, мм ² /с
1	10	10	7
2	8	8	9
3	8	7	11
4	4	4	17
5	2	2	28

Отримані результати дають підставу виділити три етапи структурної перебудови досліджуваних олов'янофосфатних СКР в процесі золь-гель переходу (в часі):

- 1) СКР в колоїдному стані (стабільно низька в'язкість);
- 2) процес гелеутворення в СКР (стрибокподібне збільшення в'язкості);
- 3) СКР в гелеподібному стані (стабільно висока в'язкість).

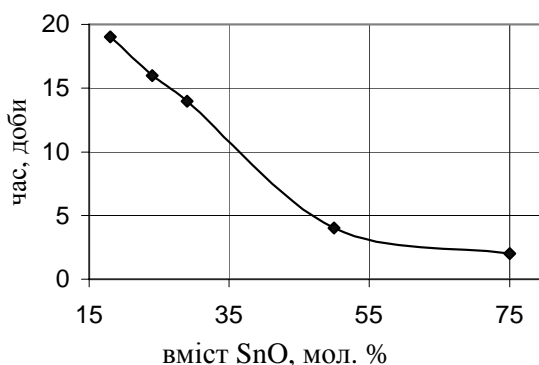


Рис. 3. Термін стабільності склотвірних олов'янофосфатних розчинів

Особливо значущі зміни структури СКР відбуваються на третьому етапі структурної перебудови. Очевидно, неупорядковані фази мікрогелю починають інтенсивно створювати тривимірну структурну ґратку.

Висновок. В результаті визначення в'язкості двокомпонентних олов'янофосфатних склотвірних колоїдних розчинів (СКР) встановлено, що із збільшенням вмісту дихлориду олова в СКР швидше розпочинається і завершується процес гелеутворення і збільшується в'язкість утвореного гелю. Чим менший вміст дихлориду олова в розчині, тим довше розчин перебуває в стабільному стані з низькою в'язкістю.

Отже, з погляду одержання склоподібних покриттів з розчинів на склі доцільно використовувати СКР зі стабільно низькою в'язкістю безпосередньо в перші доби після їх приготування. Оптимальний вміст дихлориду олова в СКР становить 30–50 об.%. За збільшення вмісту дихлориду олова різко зменшується термін стабільності СКР і істотно зростає їх в'язкість.

1. Козій О.І., Вахула Я.І., Гончар М.В. Одержання захисних склоподібних плівок на фосфатному склі // Вісн. НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2007. – № 374. – С. 333–337. 2. Дмитрик І.С. Основи проектування та синтезу тонкошарових склопокрив з використанням розчинової технології / Дис... канд. техн. наук. – Львів, 2000. – 172 с. 3. Глінка М.Л. Загальна хімія / Під ред. В.А. Рабиновича. – 5-е вид. – К.: Вища шк., 1982. – 608 с. 4. Шевченко В.В. Модифіцирование поверхности стекла путем нанесения тонких стекловидных покрытий // Физ. и хим. стекол. – 1990. – Т. 16, № 4. – С. 577–581. 5. Николаев Л.В., Борисенко А.И. Стекловидные и стеклокерамические покрытия, получаемые из растворов. – В. кн.: Физ. и хим. силикатов. – Л.: Наука, 1987. – С. 242–256.