

**UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA**

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE

TESI DI LAUREA TRIENNALE

# **IL SOL-GEL PER I MATERIALI CERAMICI**

## **Produzione e Applicazioni**

Relatori

Prof. Mirto Mozzon

Dott. Augusto Tassan

Laureanda  
Federica Gerini

ANNO ACCADEMICO 2015-2016





# SOMMARIO

INTRODUZIONE.....	7
Capitolo 1: Introduzione al processo sol-gel.....	9
Capitolo 2: Idrolisi e condensazione.....	13
1.Precursori utilizzati.....	13
2.Idrolisi e condensazione.....	14
2.1.Dipendenza dal pH.....	16
2.1.1.Polimerizzazione con pH compreso tra 2 e 7.....	17
2.1.2.Polimerizzazione a pH superiore a 7.....	19
2.1.3.Polimerizzazione a pH inferiore a 2.....	19
2.2.Fattori che influenzano idrolisi e condensazione.....	19
2.2.1.Effetto dei catalizzatori.....	19
2.2.2.Quantità dell'acqua.....	21
2.2.3.Effetto dei solventi.....	22
2.3.Idrolisi.....	24
2.3.1.Meccanica dell'idrolisi in catalisi acida.....	24
2.3.2.Meccanica dell'idrolisi in catalisi basica.....	25
2.3.3.Idrolisi catalizzata da ioni fluoruro.....	26
2.4.Condensazione.....	26
2.4.1.Meccanica della condensazione in catalisi acida.....	26
2.4.2.Meccanica della condensazione in catalisi basica.....	27
3.Modelli di crescita.....	28
3.1.Modelli cinetici di crescita.....	29
3.1.1.Crescita monomero-cluster.....	29
3.1.2.Crescita cluster-cluster.....	31
Capitolo 3: Gelation.....	33
1.Fenomenologia.....	33
2.Teorie di gelation.....	37
2.1.Teorìa classica.....	37
2.2.Teorìa della percolazione.....	39
Capitolo 4: Invecchiamento del gel (aging).....	41
1.Fasi dell'invecchiamento.....	41
1.1.Policondensazione.....	41
1.2.Sineresi.....	42
1.3.Ingrossamento.....	42
1.4.Cambiamenti strutturali.....	44
2.Cenni sulle proprietà meccaniche.....	44
Capitolo 5: Asciugatura (drying).....	47
1.Fasi dell'asciugatura.....	47

1.1.Constant rate period.....	47
1.2.Punto critico.....	49
1.3.First falling rate period.....	50
1.4.Second falling rate period.....	51
2.Tensione.....	52
3.Prevenzione della frattura.....	53
3.1.Pori più larghi.....	54
3.2.Invecchiamento.....	54
3.3.Additivi chimici.....	54
3.4.Asciugatura supercritica.....	55
4.Curiosità.....	56
Capitolo 6: Applicazioni.....	57
1.Film sottili e rivestimenti.....	57
1.1.Dipping.....	58
1.2.Spin coating.....	59
1.3.Applicazioni di film e rivestimenti.....	59
1.3.1.Film e rivestimenti con funzioni ottiche.....	60
1.3.2.Film e rivestimenti con funzioni elettriche.....	60
1.3.3.Film e rivestimenti con funzioni meccaniche.....	60
1.3.4.Film e rivestimenti con funzioni chimiche.....	61
2.Manufatti monolitici.....	61
2.1.Applicazioni.....	61
2.1.1.Monoliti con funzioni ottiche.....	61
2.1.2.Monoliti con funzioni termiche.....	62
2.1.3.Monoliti con funzioni meccaniche.....	62
2.1.4.Monoliti con funzioni chimiche.....	62
3.Polveri.....	63
3.1.Applicazioni.....	63
4.Fibre.....	64
5.Compositi.....	64
6.Membrane porose.....	64
7.Applicazioni biomedicali.....	65
Conclusioni.....	67
Bibliografia.....	69
Sitografia.....	71



# INTRODUZIONE

Ad oggi è assurdo pensare il progresso tecnologico svincolato dalla scelta dei materiali, dal momento che ad un dato problema tecnologico corrisponde sempre più spesso la necessità di un materiale che risponda in maniera adeguata alle diverse richieste che le condizioni di esercizio impongono.

E' allora diventato un passo fondamentale, e certe volte addirittura cruciale, la scelta del tipo di materiale più adatto, ed è proprio per questo motivo che il processo sol-gel, già conosciuto da circa un secolo ma approfondito solamente negli ultimi trent'anni, ha trovato largo sviluppo. Si può definire il processo sol-gel come la realizzazione di materiali ceramici attraverso la preparazione di un sol, la trasformazione in gel dello stesso e la rimozione del solvente (Brinker & Scherer, 1990, p.XI); questa però è solo una piccola anticipazione di ciò che sarà approfondito in un secondo tempo lungo la trattazione.

Ad ogni modo, la tecnica sol-gel permette di realizzare una vastissima gamma di prodotti ceramici, anche di livello molto avanzato, la cui produzione presenta notevoli vantaggi.

In primo luogo il controllo sulla composizione, che le tecniche convenzionali non garantiscono, sebbene permettano di produrre manufatti qualitativamente molto validi.

In secondo luogo, e fattore determinante nello sviluppo di tale processo, è stata la possibilità lavorare a livelli di temperatura relativamente bassi, garantendo un risparmio energetico non indifferente, e garantendo comunque un'elevata omogeneità dei prodotti finali e un controllo ultrafine della struttura molecolare.

Altro vantaggio che presenta il sol-gel è la garanzia di un'elevata purezza composizionale grazie alla qualità dei precursori utilizzati, normalmente elementi metallici o metalloidi tenuti insieme da vari ligandi. Ed è questo il motivo per cui tale metodo, non solo permette la realizzazione di prodotti finiti in forma netta o quasi, ma è utilizzato spesso per la produzione di polveri fini impiegate nella fabbricazione di ceramici avanzati.

Storicamente si decise di incentivare lo sviluppo del processo sol-gel proprio per l'opportunità di lavorare a temperatura ambiente e con pH mantenibili, realizzando nanocompositi e materiali ibridi organico-inorganico (O/I) impiegati in diversi ambiti, come quello meccanico e quello biomedico.

Nell'elaborato viene proposta quindi un'analisi generale delle diverse fasi che compongono tale processo, passando infine alle applicazioni più frequenti.



# CAPITOLO 1

## Introduzione al processo sol-gel

In questo primo capitolo si vogliono esporre in maniera concisa i principali termini e concetti che costituiranno la base fondamentale delle sezioni successive, al fine di permettere una migliore comprensione dell'elaborato.

Si può innanzi tutto definire sol-gel come la preparazione di un materiale ceramico tramite la preparazione di un sol, la trasformazione in gel (*gelation*) del sol, e la rimozione del solvente. Il sol può essere prodotto da precursori inorganici e organici e può consistere in dense particelle di ossido o in ammassi polimerici<sup>1</sup>.

Per intendere meglio la definizione e la trattazione, si vuole chiarire cosa s'intenda per sol e cosa per gel.

Il *sol* è una sospensione colloidale di particelle solide all'interno di un liquido. A tal proposito, si definisce sospensione colloidale, o più semplicemente, colloide. Per *colloide* si intende una sospensione in cui la fase dispersa è talmente piccola (1-1000 nm di diametro) che le forze gravitazionali sono trascurabili e le interazioni sono dominate da forze a breve raggio, come quelle di van der Waals.

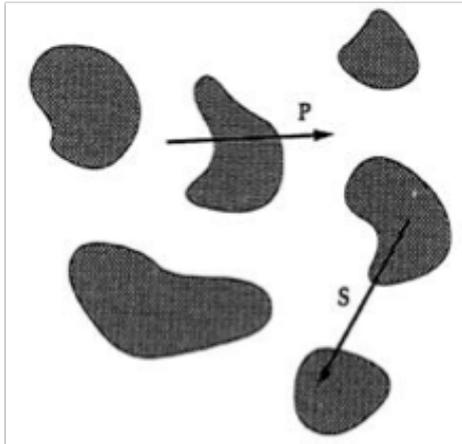
In termini più semplici, si parla di colloide quando si vuole definire una miscela intermedia tra una soluzione omogenea e una dispersione eterogenea, definendo microeterogeneo questo stato intermedio.

Per quanto riguarda il *gel*, esso viene definito come un "sistema a due componenti di natura semisolida, ricco in liquido"<sup>2</sup>. In ambito scientifico, definiamo gel una sostanza che si trova in una fase liquida continua e che contiene uno scheletro solido anch'esso continuo. Questa continuità all'interno della struttura solida fa in modo che il gel risulti elastico. Inoltre, in alcuni particolari sol, quando agiscono forze attrattive di dispersione, questi si legano tra loro fino a formare una sorta di rete. La peculiarità di un gel però non sta nella natura dei legami presenti, siano essi covalenti, entanglement<sup>3</sup> o forze di van der Waals. Possiamo quindi considerare un gel come una fase continua liquida e solida di dimensioni colloidali. Quando parliamo di continuità quando all'interno di un campione è consentito il movimento da un lato all'altro senza dover passare per il liquido, o viceversa senza passare per la fase solida. Cerchiamo di fare luce ora su ciò che s'intende per dimensioni colloidali di entrambe le fasi: consideriamo un poro (pieno di liquido o di vapore) e un segmento, in esso generato, che corre all'interfaccia solida

1 C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", 1989, pp. xi.

2 H.K. Henisch, Crystal Growth in Gels (Penn. State Univ. Press, University Park, Pa., 1970), p. 41.

3 Nella chimica dei polimeri e delle macromolecole, definiamo entanglement (detti anche nodi fisici) le interconnessioni fisiche tra le molecole. La presenza di entanglements comporta conseguenze sul comportamento reologico e sulla morfologia del materiale polimerico.



**Fig. 1** – Illustrazione schematica della struttura di un gel. Il vettore P, originato in un poro, attraversa perpendicolarmente la fase solida (grigio) e riemerge in un altro poro; il vettore S analogamente, ha origine nella fase solida, attraversa un poro e ritorna nella fase solida. Affinché la struttura si possa considerare di dimensioni colloidali, ogni segmento di tipo P o S deve misurare meno di 1 μm (Brinker & Scherer, 1990, p.9)

più vicina in maniera ortogonale. Questo dovrà riemergere in un altro poro a meno di 1 μm di distanza. Il ragionamento sarà analogo nel caso di un segmento che attraversa i pori passando da un'interfaccia solida a un'altra (Fig.1). Chiarito cosa s'intende per sol e cosa per gel, si può passare all'analisi del processo. Innanzitutto si parte da una soluzione colloidale, i cui precursori sono elementi ben definiti, come metalli o metalloidi (alcossidi metallici per esempio), circondati da leganti di varia natura. Gli alcossidi metallici sono precursori molto utilizzati per una loro caratteristica principale: reagiscono molto bene e istantaneamente con l'acqua. Infatti, il processo sol-gel avviene attraverso una reazione denominata idrolisi, in cui uno ione ossidrilico si lega a un atomo metallico, come nella seguente reazione:



In cui troviamo:

- R: rappresenta un protone o un altro tipo di legante;
- ROH: rappresenta un alcol;

In funzione alla quantità di acqua presente e al catalizzatore, l'idrolisi può avvenire in modo completo o fermarsi quando il metallo è solo parzialmente idrolizzato. Nel primo caso tutti i gruppi OR presenti saranno rimpiazzati da gruppi OH,



Nel secondo caso invece si otterranno al termine della reazione il prodotto  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ . In questo caso, può avvenire quella che è detta reazione di condensazione, ovvero una reazione in cui due molecole solo parzialmente idrolizzate si uniscono tra loro secondo la reazione:



oppure



Attraverso questa reazione vengono liberate quindi degli agglomerati di dimensioni maggiori detti polimeri, motivo per cui queste reazioni vengono più comunemente dette reazioni di polimerizzazione. È detto polimero una molecola di grosse dimensioni costituita da centinaia o migliaia di unità di unità chiamate monomeri, ciascuna delle quali è in grado di formare almeno due legami. Definiamo funzionalità (indicata con la lettera  $f$ ) il numero di legami che un monomero riesce a formare.

Le reazioni, in base alla funzionalità, possono dare vita a catene lineare o ad anelli (nel caso di monomeri bi-funzionali) oppure a strutture tridimensionali più o meno ramificate (nel caso in cui  $f > 2$ ).

A questo punto emerge un aspetto fondamentale; il tipo di struttura che si può ottenere attraverso i processi appena discussi dipende dalle condizioni di pH presenti. Un esempio sono le catene polimeriche che danno origine a morfologie particolarmente “aperte”: il sol polimerico (o *polymeric sol*). In alternativa, quando otteniamo una struttura costituita da dense particelle disperse in una fase liquida possiamo parlare di *particulate sol*, o sol colloidale, anche se quest’ultima definizione risulta essere piuttosto ambigua.

Procedendo con la condensazione si possono ottenere delle sostanze dette gel, ovvero delle molecole di dimensioni macroscopiche che si estendono lungo tutta la soluzione. Questo processo, detto più comunemente *gelation*, inizia con la formazione di aggregati frattali che si compenetrano l’un l’altro fino alla formazione di una rete continua.

Definiamo *gel point* il momento in cui la formazione del gel giunge a termine. Il processo di gelation può verificarsi quando la soluzione viene fatta colare nello stampo, come anche a causa di una rapida evaporazione del solvente, come accade nella preparazione di fibre o di film.

Con la formazione di gel però non termina la formazione dei legami. Infatti è presente ancora del sol all’interno del network di gel, i cui piccoli polimeri o particelle continuano ad accrescere la struttura. Definiamo *aging* o invecchiamento quella parte di processo che si verifica dopo la fase di gelation, in cui variano struttura e proprietà. Spesso questa fase è accompagnata da un restringimento della struttura stessa, fenomeno detto anche *shrinkage*, che porta inevitabilmente alla formazione di tensioni interne. È detto sineresi quel processo che vede la formazione di legami che, contraendo il network, porta all’espulsione di liquido dai pori.

Il processo può continuare con la fase di asciugatura, *drying*, che se eseguita in condizioni normali può portare alla formazione di una pressione capillare<sup>4</sup>, che può causare un restringimento del network. I gel così ottenuti vengono comunemente chiamati *xerogel*, sono strutture a bassa densità che risultano avere un volume ridotto di 5 fino a 10 volte quello rispetto a quel-

4 Per pressione capillare si intende la differenza di pressione tra due fluidi non miscibili posti a contatto tra loro attraverso l’interfaccia, a causa della tensione superficiale e in relazione alla curvatura dell’interfaccia stessa.

lo di partenza. Se il gel di partenza però viene posto in un autoclave ed asciugato in condizioni supercritiche<sup>5</sup>, si elimina l'interfaccia liquido-vapore e la pressione capillare di conseguenza. Questo fa sì che non si formino cricche all'interno del materiale, e il prodotto così ottenuto viene chiamato *aerogel*, ovvero una struttura simile al gel in cui però è presente una sostanza allo stato liquido e un gas. Xerogels e aerogels risultano molto utili per la preparazione di materiali ceramici densi, ma sono interessanti soprattutto perché la loro elevata porosità e la loro superficie li rende ottimi per la realizzazione di filtri, substrati catalitici e altro.

Queste fasi del processo però non saranno approfondite nella trattazione, in quanto il nucleo del processo sol gel risiede nella sintesi del network poroso, e non nei trattamenti ad alta temperatura eseguiti successivamente, che possono variare in funzione delle applicazioni.

È molto importante però ricordare che questo tipo di strutture sono ottenibili a patto che le temperature non raggiungano livelli eccessivamente alti, oltre i quali la struttura ceramica risulta equivalente ad una ottenuta con metodologie tradizionali. Spesso sono sufficienti temperature appena superiori a quella di transizione vetrosa per far sì che l'oggetto presenti una morfologia "ordinaria".

5 Un fluido si definisce in condizioni supercritiche quando si trova ad una temperatura superiore alla temperatura critica (temperatura oltre la quale non si può trovare il fluido allo stato liquido) e pressione superiore alla pressione critica (valore della pressione oltre il quale il passaggio di stato da liquido a gas avviene in maniera quasi istantanea, senza passare quindi per la fase di vapore). In questo stato il fluido ha proprietà in parte simili a quelle di un liquido e in parte simili a quelle di un gas.

## CAPITOLO 2

### Idrolisi e condensazione

In questo capitolo si discuteranno i processi d'idrolisi e condensazione dei silicati, ovvero alcossidi a base di silicio.

Non saranno trattati i processi a partire da precursori non-silicati, sebbene questi ricoprono un ruolo importante nella produzione di materiali attraverso il processo sol-gel.

In generale, questi sistemi si distinguono dai silicati per la loro attitudine a reagire facilmente per esempio con l'acqua, ma i prodotti ottenuti sono di minore importanza rispetto a quelli ricavati da sistemi "silicati".

La sintesi di gel polisilicati da precursori alcossidi iniziò subito dopo la prima preparazione del tetracloruro di silicio ( $\text{SiCl}_4$ ), industrialmente utilizzato nei processi di purificazione dei silicati e come materia prima per la produzione di siliconi. L'interesse per l'idrolisi e la condensazione dei silicati riaffiorò dopo la "riscoperta" della formazione di gel monolitici e della conversione a basse temperature di gel in vetro senza fondente.

#### 1. Precursori utilizzati

I gel a base di silicio sono normalmente sintetizzati a partire dall'idrolisi di precursori alcossidi monometrici tetrafunzionali con l'utilizzo di acidi minerali o di basi come catalizzatori.

I precursori più comunemente usati nel processo sol-gel sono il *tetraetossisilano*<sup>6</sup> ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) e il *tetrametossisilano*<sup>7</sup> ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), che in letteratura vengono normalmente abbreviati rispettivamente con le sigle TEOS e TMOS.

Il metodo tradizionale per preparare i tetraalcossisilani prevede la reazione del tetraclorosilano con un alcol. Il prodotto sono il TEOS e l'acido cloridrico, secondo la reazione:



in cui Et corrisponde al un gruppo funzionale etile ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ).

6 L'ortosilicato tetraetile, detto tetraetossisilano o più comunemente TEOS, è un composto chimico, dalla formula  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , composto da quattro gruppi etilici (derivato dall'etano  $\text{C}_2\text{H}_6$  dopo la rimozione di un atomo di idrogeno) legati allo ione  $\text{SiO}_4^{4-}$ , detto ortosilicato. Il tetraetossisilano può essere considerato un alcossido.

7 L'ortosilicato tetrametile, detto tetrametossisilano o più comunemente TMOS, è un componente chimico, dalla formula  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , composto da quattro gruppi metilici ( $\text{CH}_3$  gruppi funzionali formati da un atomo di carbonio legato a tre atomi di idrogeno) legati allo ione  $\text{SiO}_4^{4-}$ , detto ortosilicato. Le proprietà di base e le applicazioni sono molto simili al più comune TEOS (vedi nota precedente), anche se il TEOS viene preferito al TMOS, in quanto l'etanolo formato dall'idrolisi del TEOS è meno tossico del metanolo che si ottiene dall'idrolisi del TMOS.

Oltre agli alcossidi tetrafunzionali, possono essere utilizzati come precursori l'*organotrialcossilano* e il *diorganoalcossisilano*, rispettivamente:



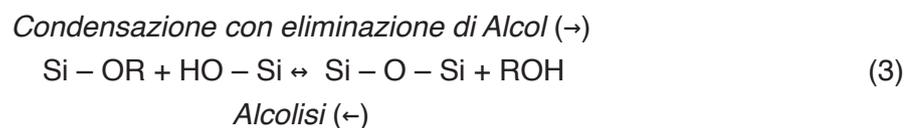
nei quali R' rappresenta un sostituito non idrolizzabile organico e R un gruppo alchilico idrolizzabile.

Perciò, a livello industriale, abbiamo visto che sono numerosi i sostituenti organici che possono essere utilizzati, e la scelta viene fatta in base alle proprietà che si vogliono dare al prodotto finale. Un esempio di precursori utilizzati per la sintesi di gel a base di silicio è quello chiamato *Ethyl Silicate 40*, una forma commerciale di un etilpolisilicato particolare ottenuto nel momento in cui si verifica una parziale idrolisi e condensazione del tetraetossisilano con acqua. Nella pratica, si ha una percentuale iniziale del 40% in peso di SiO<sub>2</sub>, che produce una soluzione in cui si hanno in media cinque atomi di silicio per oligomero<sup>8</sup>.

Dal punto di vista pratico, gli oligomeri vengono utilizzati nei sistemi multi componente, con lo scopo di ottenere strutture con una controllata e precisa architettura, che conferiscono quindi particolari proprietà al prodotto finale. Per concludere, gli oligomeri vengono impiegati anche nella realizzazione di materiali ibrido organico-inorganico, che costituiscono una delle tecnologie più all'avanguardia nel campo del sol-gel, usati per esempio per la formulazione di film protettivi per pietre e metalli e rimovibili mediante le tradizionali tecniche impiegate nel campo del restauro, come l'uso di una strumentazione plasma jet a pressione atmosferica.

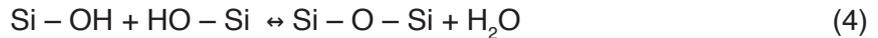
## 2. Idrolisi e condensazione

Il processo sol-gel quindi si fonda sulle reazioni di idrolisi e condensazione. È molto difficile studiare questi due fenomeni separatamente; essi s'innescano nel momento in cui si prepara la soluzione di precursori e, per esempio, la condensazione inizia prima che l'idrolisi sia giunta a termine. Perciò, il processo sol-gel può essere generalmente descritto attraverso l'utilizzo di tre reazioni, che riportiamo in seguito:



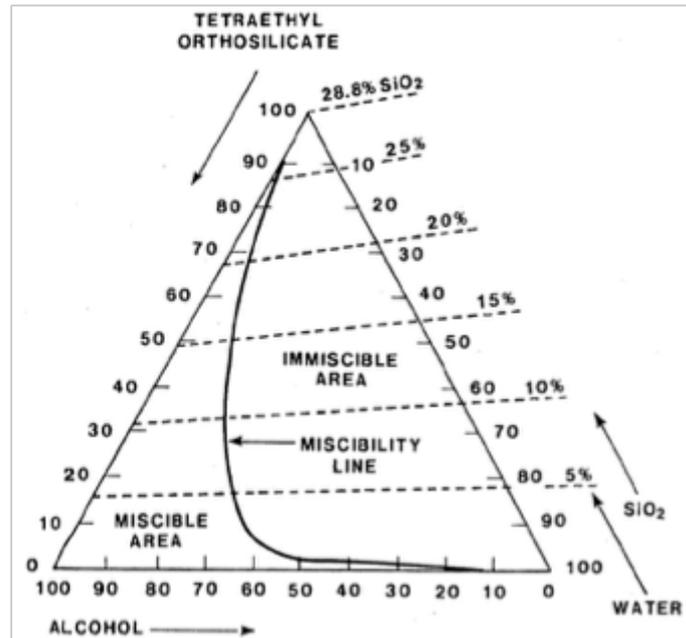
<sup>8</sup> Si ha un Oligomero quando si ha un numero ristretto di monomeri, mentre i polimeri sono costituiti da un numero elevato di monomeri. Il grado di polimerizzazione che definisce il limite tra oligomero e polimero non è univocamente definito, ma si aggira tra 10 e 100.

*Condensazione con eliminazione di Acqua (→)*



*Idrolisi (←)*

dove con R si indica un gruppo alchilico<sup>9</sup> del tipo  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$  (che corrisponderà ad un gruppo etile  $\text{C}_2\text{H}_5$  per TEOS e ad un gruppo metile  $\text{CH}_3$  per TMOS). Nella reazione di idrolisi (Eq. 2)



**Fig. 1** – Diagramma di fase ternario alla temperatura di 25°C di TEOS, acqua (H<sub>2</sub>O) e alcol. Nel caso dell’etanolo puro, la linea di miscibilità è spostata leggermente a destra. (Brinker & Scherer, 1989, p. 109)

un gruppo ossidrilico –OH va a sostituirsi al gruppo alcossido –OR, mentre nelle reazioni di condensazione (Eq. 3 e Eq. 4) gli atomi di silicio vanno a formare legami (Si – O – Si) e dando come prodotti di reazione alcol (ROH) nel primo e acqua nel secondo caso.

A causa dell’immiscibilità di acqua e alcossidi di silicio, s’introduce spesso sin dalle fasi preliminari un alcol, che si comporta da agente omogeneizzante (Fig. 1). Operare in questo modo non è tuttavia indispensabile, in quanto è possibile ottenere un gel da una soluzione di acqua mista ad alcossidi di silicio senza dover per forza aggiungere del solvente. Con la reazione d’idrolisi infatti si ottiene una quantità di alcol sufficiente ad omogeneizzare le fasi inizialmente separate del sistema.

<sup>9</sup> In chimica organica definiamo un alcano come un composto organico costituito da idrogeno e ossigeno, di formula bruta:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Quando si priva un alcano di un atomo d’idrogeno, si ottiene un gruppo funzionale il cui nome generico è alchile (o gruppo alchilico) e la cui formula bruta è  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

Infine, va notato che l'alcol non solo è un solvente e un prodotto della reazione di condensazione. Dalle Eq. 2 e 3 infatti si può evincere come l'alcol faccia parte dei reagenti nelle reazioni inverse di esterificazione e alcolisi.

## 2.1 DIPENDENZA DAL pH

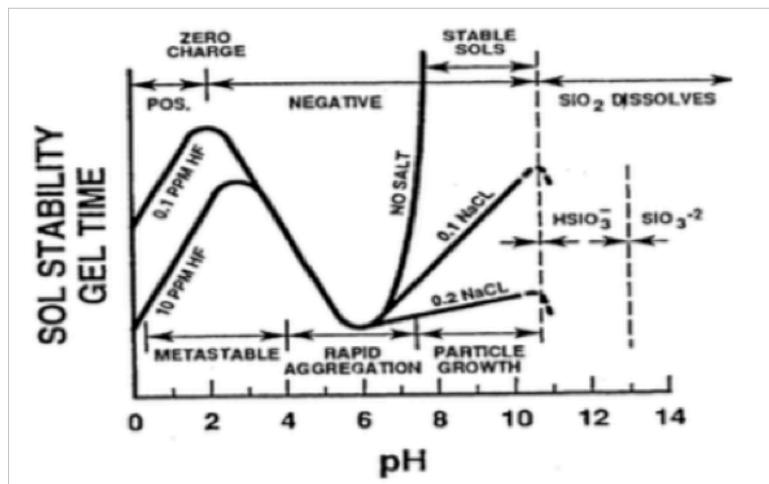
Prima di analizzare i vari fattori che influenzano i meccanismi di idrolisi e condensazione, va discussa la polimerizzazione dell'unità di silice  $\text{SiO}_2$  in funzione del pH. Secondo uno studio condotto da R.K. Iler e presentato in "The Chemistry of Silica" (Wiley, New York, 1979), il processo di polimerizzazione avviene in tre diversi stadi:

1. Polimerizzazione di un monomero e formazione di particelle.
2. Crescita delle particelle.
3. Collegamento delle particelle in catene e successiva estensione del network attraverso il liquido, che si addensa fino alla formazione di gel.

In particolare, la polimerizzazione può avvenire in diversi modi in funzione delle condizioni di pH. Si possono distinguere approssimativamente tre domini di pH:

- $\text{pH} < 2$ ;
- $\text{pH}$  compreso tra 2 e 7;
- $\text{pH} > 7$

I livelli di pH 2 e 7 costituiscono delle barriere per differenti motivi. Il primo è legato al fatto che nei sistemi silice - acqua sia il punto di carica zero<sup>10</sup> (PZC: point of zero charge) che il punto



**Fig.2** - Effetti del pH nei sistemi colloidal acqua - silice (R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979).

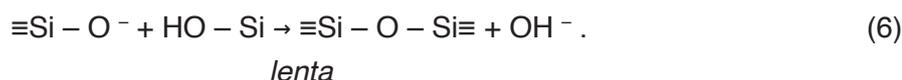
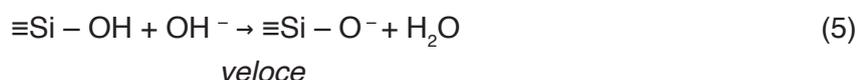
10 Si definisce punto di carica zero (PZC: point of zero charge) il valore per cui la densità di carica superficiale si annulla.

11 Si definisce punto isoelettrico (IEP: isoelectric point) il valore per cui la mobilità elettrica delle particelle di silice è nulla. Per questo valore, le molecole di silice quindi non recano alcuna carica netta

isoelettrico<sup>11</sup> (IEP: isoelectric point) sono compresi in un range di pH tra 1 e 3. Per un valore di pH pari a 7 invece, la solubilità delle particelle di silicio e la loro dissoluzione in funzione della gelation risultano massimizzate. Per valori di pH maggiori invece, le particelle di silicio risultano sensibilmente ionizzate, così che si possa garantirne la crescita anche senza gelation (Fig. 2).

### 2.1.1. Polimerizzazione con pH compreso tra 2 e 7

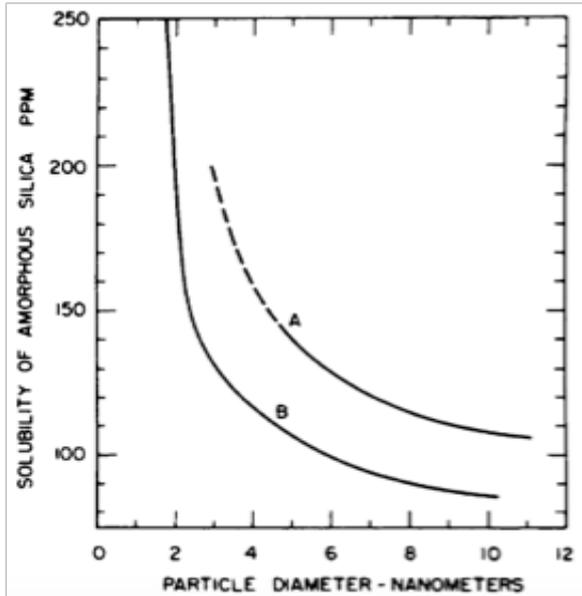
Si noti dalla Fig. 2 come per valori di pH compresi tra 2 e 6 la velocità di aggregazione aumenti. Come conseguenza diretta di questo fenomeno si ha che i tempi richiesti per il processo di gelation diminuiscono. Dagli studi di Iler inoltre, si evince che il grado di condensazione è proporzionale alla quantità di ioni [OH<sup>-</sup>], secondo le reazioni:



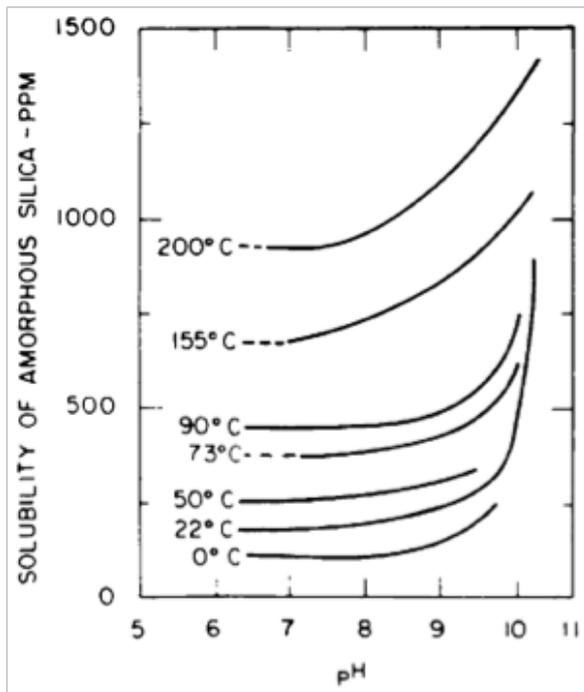
Data una certa distribuzione di specie di silicio, i gruppi silanolo<sup>12</sup> con acidità maggiore (quelli che vengono deprotonati più facilmente, in accordo con l'Eq. 5) sono quelli contenuti nelle molecole più grandi, e quindi nelle specie più condensate. Pertanto, la condensazione procederà preferenzialmente tra le molecole a più alta densità e quelle a densità minore. Ciò implica che il grado di condensazione iniziale sarà basso, ma una volta che si saranno formati i dimeri, essi reagiranno preferenzialmente con dei monomeri per formare trimeri, che a loro volta reagiranno con altri monomeri per formare tetrameri. Giunti a questo punto la polimerizzazione risulta procedere in maniera rapida anche grazie alla presenza dei numerosi siti finali delle catene e alla sostanziale diminuzione delle unità monometriche.

La crescita continua in maniera rapida come illustrato nelle righe precedenti: aggregando molecole ad alta densità con altre a bassa densità e tramite la formazione di catene e network. In corrispondenza del punto isoelettrico IEP, dove la repulsione elettrostatica tra le particelle è pressoché nulla, la crescita e il processo di aggregazione sono quasi indistinguibili, in quanto si svolgono in maniera quasi simultanea. Iler però osserva che, a causa della bassa solubilità del silicio a questi livelli di pH, la crescita delle particelle si arresta una volta raggiunte le dimensioni di 2 – 4 nm (Fig. 3).

<sup>12</sup> Per silanolo si intende un composto organico del silicio in cui è contenuto almeno un gruppo ossidrilico (-OH) direttamente legato all'atomo di silicio (Si). Questi composti risultano facilmente condensabili e portano alla formazione di silossano misto ad acqua o alcol, analogamente a quanto si può ottenere tramite il processo sol-gel.



**Fig. 3a** (a sinistra) – Relazione tra la solubilità della silice amorfa (in acqua e alla temperatura di 25°C) e il diametro delle particelle.  
(A) → Particelle ottenute a 80-100°C con pH=8.  
(B) → Particelle ottenute a 25-50°C con pH=2.2.  
(Brinker & Scherer, 1989, p. 105)



**Fig. 3b** (a destra) – Stabilità della silice amorfa in funzione del pH al variare della temperatura.  
(Brinker & Scherer, 1989, p. 106)

### *2.1.2. Polimerizzazione a pH superiore a 7*

Per valori di pH superiori a 7, la polimerizzazione procede in maniera analoga a quella descritta nel paragrafo precedente e la solubilità aumenta in maniera proporzionale alla basicità. Inoltre, siccome le specie condensate vengono ionizzate più facilmente, la crescita avviene in primo luogo attraverso l'aggiunta di monomeri alle particelle a grado di condensazione maggiore, e successivamente attraverso l'aggregazione tra le particelle stesse. Con un pH maggiore di 7 quindi si verranno a formare particelle di diametro compreso tra 1 e 2 nm nel giro di pochi minuti.

Grazie alla maggiore solubilità della silice (in funzione della dimensione), la crescita delle particelle primarie continua attraverso il meccanismo di Ostwald (*Ostwald ripening*), secondo il quale le particelle di dimensione minore si dissolvono e la silice disciolta si va a depositare sulle particelle più grandi. Si favorisce in questo modo l'accrescimento, fino al raggiungimento di una determinata dimensione, che dipende principalmente dalla temperatura (temperature più alte producono particelle di dimensioni maggiori grazie alla crescente solubilità). In queste condizioni di pH e in assenza di sali, non si ottiene un network concatenato, in quanto gli agglomerati sono mutualmente repulsivi. Si ottengono così sol costituiti da particelle di dimensioni piuttosto grandi che possono essere utilizzati in ambito industriale.

### *2.1.3. Polimerizzazione a pH inferiore a 2*

Come mostrato in Fig. 2, per valori di pH inferiori a 2, la silice si trova in condizioni di metastabilità, e ne consegue direttamente che i tempi richiesti per la formazione di gel si allungano notevolmente.

Come illustrato da Iler et al., in assenza di catalizzatori, il process di polimerizzazione porta alla formazione di uno ione di silicio ( $\equiv\text{Si}^+$ ).

I processi di formazione e aggregazione di particelle primarie sono simultanei e in tali condizioni si ottengono network costituiti da aggregati di dimensioni minori rispetto a quelli che si formano con un processo di condensazione in catalisi basica, caratterizzati da minore densità a causa della bassa solubilità.

## 2.2. Fattori che influenzano idrolisi e condensazione

### *2.2.1. Effetto dei catalizzatori*

L'idrolisi è un processo che avviene in maniera più rapida e completa attraverso l'uso di catalizzatori. Sebbene gli acidi minerali o l'ammoniaca siano generalmente quelli più utilizzati nel processo sol-gel, altri catalizzatori ad oggi conosciuti sono l'acido acetico, l'idrossido di potassio (KOH), le ammine, il fluoruro di potassio (KF), l'acido fluoridrico (HF), gli alcossidi di

titanio e vanadio. E. R. Pohl e F. D. Osterholtz, studiando il meccanismo dell'idrolisi degli alcossisilani in soluzioni acquose, hanno elaborato un diagramma (Fig. 4) che illustra l'andamento della spontaneità della reazione a differenti valori di pH. Osservando il grafico, appare chiaro che l'idrolisi sembra ben catalizzata sia in ambiente acido che in ambiente basico, siccome l'inclinazione della curva per valori di pH inferiori e superiori a 7 (in pH=7 abbiamo il minimo) risulta essere rispettivamente -1 e +1. La cinetica della reazione quindi varia con il completarsi del processo. In condizioni acide, l'avvio risulta molto rapido, ma la reazione va decelerando mano a mano che il processo avanza. In condizioni basiche invece si assiste al fenomeno contrario. In un primo momento la reazione si avvia lentamente, per poi aumentare di velocità. La reazione di idrolisi è quindi influenzata maggiormente dalla presenza e dalla concentrazione di catalizzatori acidi o basici, mentre temperatura e solvente risultano essere fattori meno determinanti. Nel silanolo, la condensazione invece può procedere anche senza l'utilizzo di catalizzatori, sebbene nella pratica essi siano impiegati spesso, e spesso sono i medesimi che favoriscono l'idrolisi. Nel complesso dunque, anche la condensazione è ben catalizzata sia in condizioni acide, che in condizioni basiche.

L'effetto di svariati catalizzatori è stato sintetizzato da Pope e Mackenzie in una tabella (Tab.1) che confronta i differenti tempi di *gelation* di soluzioni di TEOS, al variare del pH della soluzione di partenza.

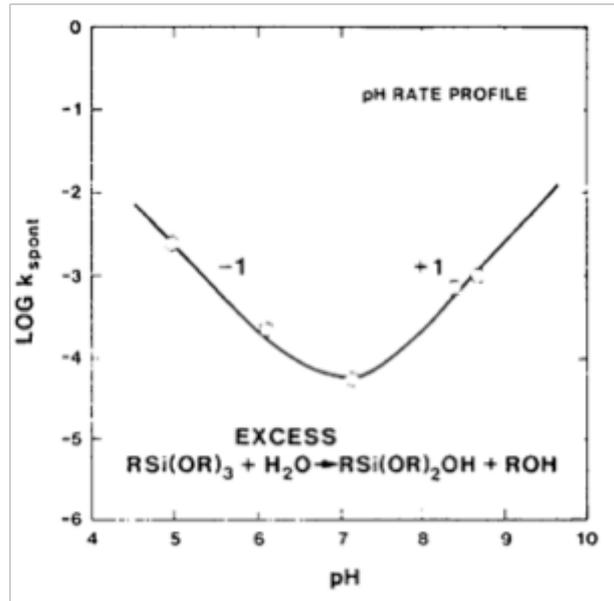


Fig. 4 – Profilo del pH nell'idrolisi del  $\gamma$ -glicido-propil-trialcossi-silano in soluzione acquosa (Brinker & Scherer, 1989, p.117)

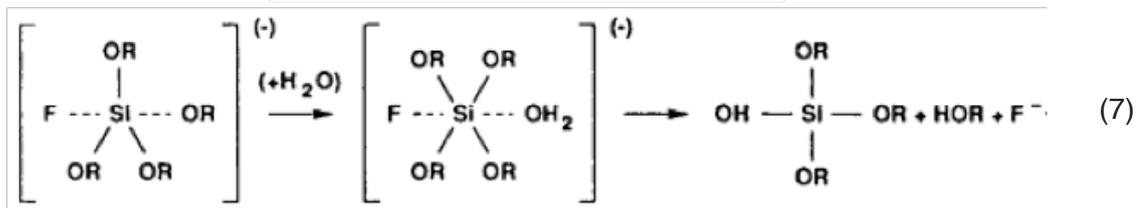
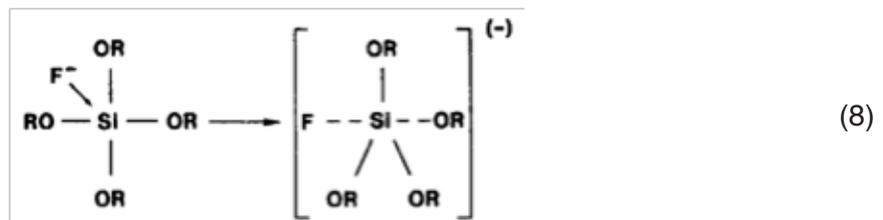
Gel Times and Solution pH for TEOS Systems Employing Different Catalysts.			
Catalyst	Concentration (mol.: TEOS)	Initial pH of solution	Gelation time (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05 <sup>a</sup>	92
HNO <sub>3</sub>	0.05	0.05 <sup>a</sup>	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05	0.05 <sup>a</sup>	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH <sub>4</sub> OH	0.05	9.95	107
No catalyst	—	5.00	1000

Source: Pope and Mackenzie [53].  
<sup>a</sup> Between 0.01 and 0.05.

Tab. 1 – Tempi di gelation e pH delle soluzioni di TEOS in presenza di catalizzatori di diversa natura. (Brinker & Scherer, 1989, p. 118)

I dati forniti dalla tabella (Tab.1) mostrano non solo l'influenza degli ioni *idronio* ( $H_3O^+$ ) e *idrossido* ( $OH^-$ ) sui tempi di formazione del gel, ma anche gli effetti dovuti alla base coniugata.

Si nota in particolare come l'utilizzo di acido fluoridrico (di formula bruta HF) dia origine a ioni fluoruro  $F^-$ . Da questo metodo di catalisi si evince che i ruoli degli ioni  $OH^-$  e  $F^-$  sono simili e le proprietà dei gel catalizzati in presenza di HF sono simili a quelle dei gel ottenuti in catalisi basica. Gli ioni fluoruro hanno infatti circa la stessa dimensione degli ioni idrossido e hanno la capacità di aumentare la coordinazione<sup>13</sup> del silicio oltre a quattro. K.A. Andrianov, in *Metal Organic Polymers* (Wiley, New York, 1965), nota come la catalisi in presenza di uno ione fluoruro  $F^-$  implichi la rimozione nucleofila (di ordine  $S_N2$ ) di uno ione  $OR^-$ . In questo meccanismo,  $F^-$  prima attacca l'atomo di Si dando origine ad un intermedio penta coordinato che stira ed indebolisce i legami Si-OR. In un secondo momento, avviene l'attacco nucleofilo dell'acqua idrolizza il legame Si-F, e determina una rigenerazione del fluoruro.



### 2.2.2. Quantità dell'acqua

Come già notato in precedenza, la reazione di idrolisi risente di una quantità di acqua presente nel sistema.

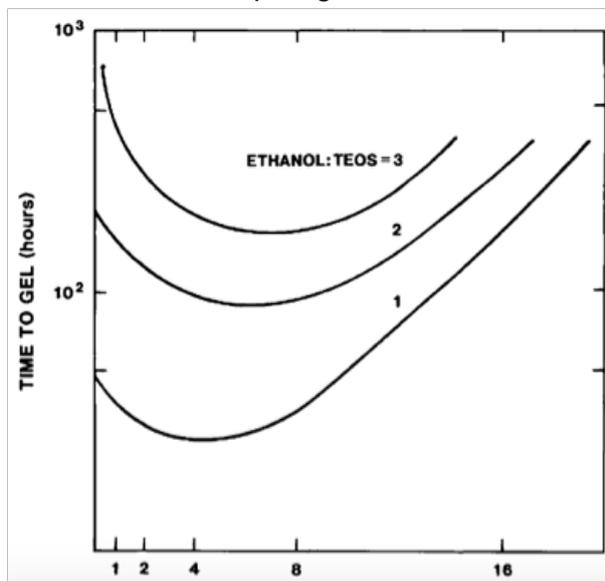
$H_2O : Si$  RATIO, tramite l'indice  $r$ , esprime proprio questo. Con  $r$  si indica il rapporto tra le moli d'acqua presenti nel sistema e le moli di silicio o dell'alcoossido reagente.

Con  $r$  che può assumere valori inferiori a 1 fino ad oltre 25, si possono ottenere prodotti come fibre piuttosto che gel o particelle sferiche. In genere, si richiedono valori crescenti di  $r$  per promuovere la reazione di idrolisi. Nel caso di idrolisi di TEOS in soluzione acquose e in ambiente acido, si osserva che la reazione risulta essere di primo ordine<sup>14</sup> rispetto alla concentrazione di  $H_2O$ . Al contrario, in condizioni basiche, la reazione risulta essere di ordine zero.

13 Si definisce coordinazione o numero di coordinazione il numero di leganti che compongono il complesso in questione. I legami di coordinazione sono un caso particolare di legami covalenti in cui una coppia di elettroni viene messa a disposizione da un atomo, mentre l'altro sfrutta la coppia "donata" senza utilizzare atomi propri in compartecipazione.

Generalmente, in accordo con le equazioni di condensazione (3) e (4), quando  $r$  è inferiore ai livelli stechiometrici ( $r < 2$ ) è favorito il meccanismo di condensazione con formazione di alcol, mentre la reazione di condensazione con formazione di acqua è favorita quando  $r$  è superiore ai livelli stechiometrici ( $r \geq 2$ ).

Sebbene valori crescenti di  $r$  favoriscano l'idrolisi, nel momento in cui  $r$  aumenta mantenendo costante il solvente, la concentrazione del silicato (o di silicio) diminuisce. Ciò si traduce in un abbassamento del grado di idrolisi e condensazione, e in un conseguente aumento dei tempi richiesti affinché si formi del gel. Questo effetto è illustrato nella curva in Fig. 5, che mostra come variano i tempi di gelation in un sistema TEOS in catalisi acida in funzione di  $r$ .



**Fig. 5** – Tempi di gelation in funzione di H<sub>2</sub>O:TEOS ratio,  $r$ .  
(Brinker & Scherer, 1989, p.126)

### 2.2.3. Effetto dei solventi

Generalmente, i solventi vengono aggiunti per prevenire la separazione tra le fasi liquide nei primi step del processo di idrolisi e per controllare le concentrazioni di silicati e acqua, in quanto esse influenzano la cinetica della formazione di gel.

Nell'ambito della DCCA (*drying control chimica additives*) vengono usati co-solventi a base di alcol per facilitare la rapida asciugatura di gel monolitici senza pervenire a rottura.

I solventi possono essere classificati in quattro gruppi:

- Polari;
- Non polari;
- Protici: solventi in grado di cedere uno ione H<sup>+</sup>;
- Aprotici.

14 Per ordine di reazione riferito al reagente, si intende l'esponente che presenta la concentrazione di reagente nell'equazione che rappresenta l'andamento della velocità di reazione. Una reazione del primo ordine ha equazione:  $v=k[A]^1$ , in cui  $v$  rappresenta la velocità di reazione,  $k$  la costante di velocità e  $A$  la concentrazione di un reagente. Analogamente, una reazione di ordine zero avrà equazione:  $v=k[A]^0=k$ .

Alcune importanti caratteristiche infatti che devono avere i solventi sono: polarità, momento di dipolo, disponibilità di ioni labili.

I solventi più polari sono spesso usati per sciogliere i silicati polari usati nel processo sol-gel. Solventi meno polari invece possono essere usati nei sistemi in cui non si vuole ottenere un'idrolisi completa. La disponibilità di protoni invece determina se anioni o cationi sono solubili più fortemente attraverso legami a idrogeno. Siccome l'idrolisi è ben catalizzata sia in ambiente acido che in ambiente basico, le molecole di solvente che si legano tramite legami idrogeno agli ioni idrossile o idronio, riducono l'attività catalitica. Pertanto, i solventi aprotici che non formano legami a idrogeno con gli ioni  $\text{OH}^-$ , hanno l'effetto di rendere gli ioni stessi più nucleofili<sup>15</sup>, mentre i solventi protici rendono gli ioni  $\text{H}^+$  più elettrofili<sup>16</sup>.

Un altro aspetto fondamentale degli effetti dovuti alla presenza di solventi è la viscosità. Il meccanismo di idrolisi richiede infatti una ri-orientazione dei ligandi che circondano i nuclei, in modo da ottenere la massima separazione di carica tra i gruppi entranti e uscenti nella reazione. Un incremento della viscosità quindi riduce non solo la possibilità di riassetto dei nuclei, ma anche i coefficienti di diffusione delle specie reagenti con la soluzione e il tasso di idrolisi. Nella fase di condensazione, un aspetto che spesso viene sottovalutato è la capacità del solvente di promuovere la depolimerizzazione nelle inverse delle equazioni (3) e (4). Nelle condizioni laddove la depolimerizzazione è soppressa, la condensazione conduce alla formazione di strutture aperte, mentre quando è favorita, tramite il meccanismo di Ostwald si ottengono particelle colloidali di densità elevata. In tabella 2 sono riportati i tempi di gelation nei sistemi acquosi a base di TMOS nei casi dei cinque solventi più comunemente utilizzati nell'ambito del sol-gel.

Solvente	t gel (h)
Metanolo	8
Formamide	6
Dimetil-formamide	28
Aceto nitrile	23
Diossano	41

**Tab. 2** – Tempi di gelation in ore.  
(Brinker & Scherer, 1989, p.143)

15 In chimica, si definisce nucleofilo una specie che in una reazione dona un doppietto elettronico ad un'altra specie, legandosi ad essa.

16 In chimica, si definisce elettrofilo una specie che in una reazione si lega con un'altra specie accettando un doppietto elettronico.

## 2.3. Idrolisi

L'idrolisi avviene attraverso l'attacco nucleofilo dell'ossigeno contenuto nell'acqua sull'atomo di silicio come mostrato nella seguente reazione:

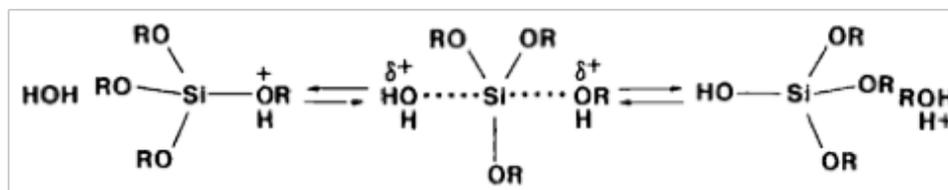


Si fa reagire del TEOS con dell'acqua marcata isotopicamente<sup>17</sup> in modo da ottenere un alcol non etichettato sia in ambiente acido che in ambiente basico. Sebbene l'idrolisi sia favorita dalla presenza di agenti omogeneizzanti come per esempio alcol o acetone, l'aggiunta di un solvente promuove reazioni come esterificazione e depolimerizzazione, espresse dalle equazioni inverse (2) e (3), e influisce sui tempi necessari alla formazione di gel.

I processi sopracitati vanno tenuti perciò sotto controllo, in quanto possono verificarsi abbondantemente in caso di eccesso di agenti omogeneizzanti.

### 2.3.1. Meccanismo dell'idrolisi in catalisi acida

In catalisi acida, l'idrolisi presenta un avvio rapido. Rendendo il silicio maggiormente elettrofilo, questo risulta più suscettibile all'attacco dell'acqua. Il modello più comune prevede quindi la protonazione dell'ossigeno nel gruppo alcossido.



**Fig. 6** – In figura è illustrato il meccanismo di idrolisi in catalisi acida.  
 (Brinker & Scherer, 1989, p.131)

La molecola d'acqua acquista una parziale carica positiva. Perciò la carica positiva dell'alcossido protonato diminuisce proporzionalmente, rendendo l'alcol un miglior gruppo uscente. Lo stato di transizione allora decade tramite la sostituzione dell'alcol seguita dall'inversione del tetraedro silicico. Come illustrato in figura 6, il tasso di idrolisi aumenta con l'aggiunta di sostituenti che riducono l'ingombro sterico attorno al silicio. I sostituenti elettro-donatori aiutano a stabilizzare la formazione di cariche positive e aumentano quindi il grado di idrolisi a scapito però dell'estensione, in quanto il silicio acquista una piccola carica nello stato di transizione.

17 In questo caso si usa ossigeno <sup>18</sup>O, mentre in natura si trova al 99% <sup>16</sup>O.

Questo però non è l'unico meccanismo di idrolisi in catalisi acida. Ci sono altri modelli, per esempio, che non prevedono l'inversione del tetraedro silicico, ma che non verranno approfonditi nella trattazione.

### 2.3.2. Meccanica dell'idrolisi in catalisi basica

In condizioni di catalisi basica, l'idrolisi vede una prima fase rapida in cui l'acqua si dissocia per formare un anione idrossido nucleofilo. Questo ione attacca l'atomo di silicio seguendo un meccanismo denominato meccanismo  $S_N2 - Si$ , secondo il quale uno ione OH rimpiazza OR e si ha l'inversione del tetraedro silicico.

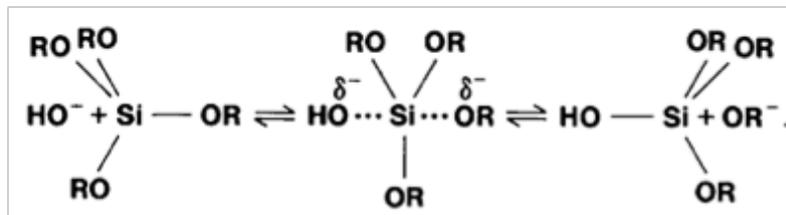
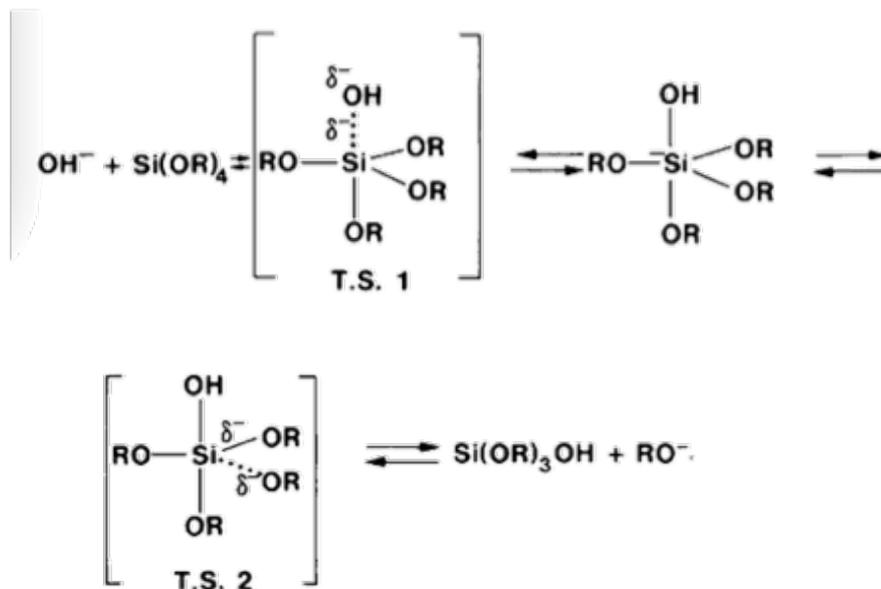


Fig 7 - In figura è illustrato il meccanismo di idrolisi in catalisi basica.  
 (Brinker & Scherer, 1989, p.135)

Una teoria alternativa per il meccanismo di idrolisi prevede la formazione di un composto intermedio stabile penta-coordinato. Secondo questo modello l'intermedio decade in un secondo stato di transizione in cui ognuno dei ligandi attorno può acquisire una parziale carica negativa. Si giunge poi ad una completa idrolisi attraverso una sostituzione dello ione alcossido, favorita dalla formazione di un legame idrogeno tra lo ione stesso e il solvente.



### 2.3.3. Idrolisi catalizzata da ioni fluoruro

A titolo di esempio si riporta un metodo di catalisi volto ad aumentare la cinetica dell'idrolisi degli alcossidi. Questo prevede l'utilizzo di acido fluoridrico HF, che favorisce la formazione di ioni fluoruro  $F^-$  e fa sì che il prodotto finale presenti proprietà simili a quelle dei sistemi in catalisi basica.

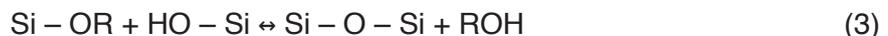
Questo tipo di ioni hanno dimensioni circa pari a quella degli ioni idrossido  $OH^-$  e incrementano fino a 4 la coordinazione del silicio.

Il modello più accreditato prevede una sostituzione nucleofila di ordine cinetico  $S_N2$  in cui  $F^-$  attacca il silicio formando un intermedio penta-coordinato che stira ed indebolisce i legami Si-OR circostanti. Inoltre, l'attacco nucleofilo (da parte dell'acqua) del silicio idrolizza i legami Si-F determinando la formazione di  $F^-$ .

### 2.4. Condensazione

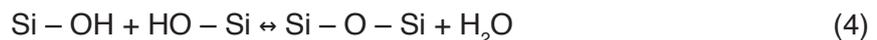
Come descritto nelle equazioni di condensazione (3) e (4) con eliminazione rispettivamente di alcol (ROH) e acqua ( $H_2O$ ), le reazioni danno origine a legami silossano di tipo  $\equiv Si-O-Si \equiv$ .

*Condensazione con eliminazione di Alcol ( $\rightarrow$ )*



*Alcolisi ( $\leftarrow$ )*

*Condensazione con eliminazione di Acqua ( $\rightarrow$ )*



*Idrolisi ( $\leftarrow$ )*

In letteratura si parla di policondensazione in quanto i network polimerici di gel si creano a partire da queste reazioni.

Inoltre, dagli studi condotti da Iler si evince come l'invertibilità delle reazioni sia determinante. Laddove infatti la depolimerizzazione fosse meno probabile, la condensazione risulta essere irreversibile e i network polimerici di conseguenza non modificabili tramite un processo di idrolisi.

#### 2.4.1. Meccanica della condensazione in catalisi acida

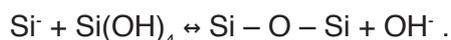
Quando la condensazione avviene in ambiente acido si nota che la protonazione dei gruppi silanolo fa sì che il silicio diventi maggiormente elettrofilo e di conseguenza più suscettibile agli attacchi nucleofili. In questo modo quindi la reazione procede e si vengono a formare composti penta o esacoordinati.

Le specie maggiormente basiche (silanoli contenuti nei monomeri e negli oligomeri poco ramificati) sono quelle più facilmente protonate. Inoltre, la policondensazione è una reazione che procede tra una specie neutra e un gruppo Si–OH protonato (ubicato su un monomero o sul terminale di una catena) e che dà luogo alla formazione di morfologie lineari.

Dalla spettrografia si evince che la concentrazione di monomeri e di specie a bassa densità sia differente a seconda delle condizioni a cui avviene la condensazione. In ambiente acido infatti questa risulta essere inferiore rispetto che in condizioni basiche. Ciò, aggiunto alla bassa solubilità della silice, favorisce la formazione di strutture aperte.

#### *2.4.2. Meccanica della condensazione in catalisi basica*

La condensazione in condizioni di catalisi basica avviene attraverso l'attacco da parte del silanolo deprotonato (che presenta proprietà nucleofile) nei confronti di un silicio neutro, secondo la reazione (che avviene oltre il punto isoelettrico, a livelli di pH maggiori di 1,5-4,5, in base al grado di condensazione delle specie siliciche):



Nella reazione, i gruppi OR e OH vengono rimpiazzati da O – Si. Questo fa sì che una minor densità elettronica sul silicio porti a un aumento dell'acidità dei gruppi silani residui, sebbene questa dipenda principalmente dai sostituenti degli atomi di silicio.

Si conoscono diversi meccanismi di condensazione in catalisi basica, ma in questa trattazione si presterà maggior attenzione su quello che prevede la reazione di specie molto diverse. Le specie coinvolte sono quelle a elevata acidità, che presentano un maggior numero di gruppi silanolo, e che reagiscono con quelle a bassa densità, di dimensioni minori e debolmente ramificate.

A livelli di pH neutri, come si può notare dal grafico in Fig. 8, si ha la massima velocità di condensazione, dovuta all'alta densità di specie protonate e deprotonate. Analogamente, si osserva un livello minimo del tasso di condensazione al punto isoelettrico.

Dagli studi sull'argomento, si può evincere come in condizioni di catalisi basica, si ottengano come prodotti, intermedi penta o esacoordinati e stati di transizione.

I gruppi silanolo deprotonati sulle specie in crescita, fanno sì che si abbia una mutua repulsione tra le stesse e che si verifichi un'aggregazione dei monomeri ai cluster in sviluppo piuttosto che la condensazione fra specie oligomeriche.

Si può inoltre notare come la temperatura sia un fattore cruciale nel processo di condensazione. Dalla letteratura, è noto che le strutture polimeriche ottenute per condensazione sono solubili in ambiente basico, e quelle particelle di minori dimensioni presentano solubilità maggiore. Al crescere della temperatura quindi, aumenta anche la solubilità delle strutture polimeriche e delle particelle di dimensioni ridotte che, rilasciando monomeri, si uniscono alle particelle più

grasse attraverso il meccanismo di Ostwald. Aumentando la temperatura quindi risulta possibile ottenere particelle di dimensioni più elevate.

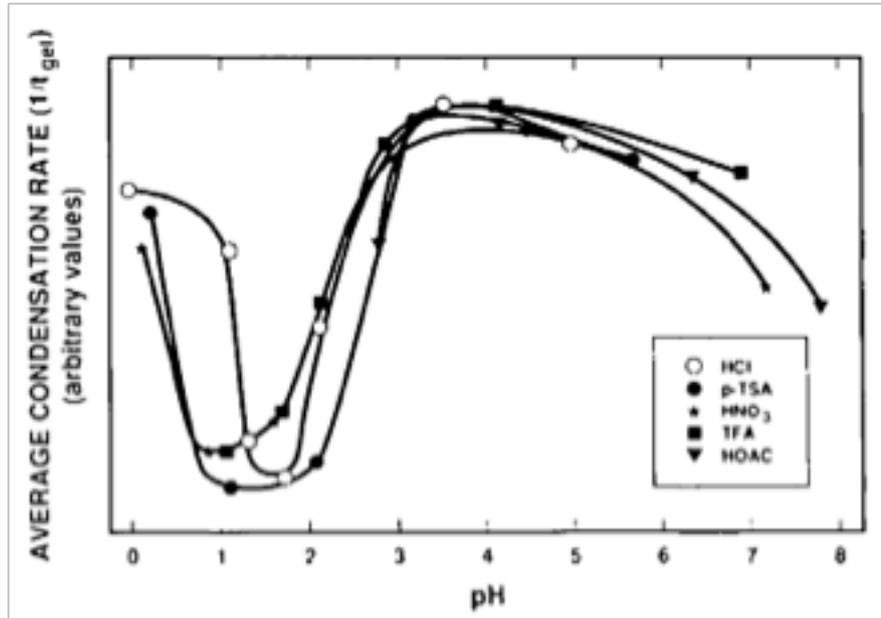


Fig. 8 – Tasso di condensazione medio per sistemi TEOS in soluzioni di acqua e altri solventi.

(Brinker & Scherer, 1990, p.141)

### 3. Modelli di crescita

Abbiamo visto che dai processi di idrolisi e condensazione si ottengono strutture microscopiche, costituite da insiemi di particelle ramificate. Tali strutture non sono oggetti uniformi descrivibili con la geometria euclidea, perciò possono essere comprese solo attraverso la teoria dei frattali<sup>18</sup>.

Procediamo evidenziando le principali differenze tra oggetto euclideo e massa frattale. La distinzione di base si cela nella relazione tra massa della struttura e raggio: mentre in un oggetto euclideo la massa  $m$  è proporzionale al cubo del raggio  $r$  ( $m \propto r^3$ ), nel caso di una massa frattale si avrà la seguente relazione:

$$m \propto r^{df},$$

in cui per  $df$  si intende la dimensione di massa frattale, che assume valori in genere inferiori a 3 ( $df < 3$ ). Si avrà perciò che la densità di questo tipo di oggetto crescerà in maniera inversamente proporzionale al cubo del raggio ( $\rho \propto m/r^3$ ). La superficie invece avrà area superficiale

18 Per frattale si intende un oggetto di geometria omotetica: ripete la sua forma allo stesso modo su diverse scale, e dunque si può ottenere una figura simile all'originale ingrandendo una qualunque delle sue parti.

S che cresce più velocemente del quadrato del raggio r secondo la seguente relazione:

$$S \propto r^{ds}$$

in cui ds indica la dimensione di superficie del frattale, che assume valori maggiori di 2 ( $ds > 2$ ).

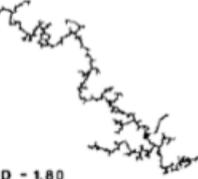
### 3.1. Modelli cinetici di crescita

I processi di crescita di seguito analizzati danno origine a corpi con struttura frattale.

Gli elementi che determinano la formazione di una struttura piuttosto che un'altra sono:

- I reagenti (monomeri o cluster);
- La traiettoria delle particelle (Browniana o balistica);
- Le condizioni a cui avvengono la reazione e il trasporto della materia (limite di diffusione o di reazione).

Si possono perciò distinguere sei diversi modelli di crescita, illustrati in Tabella 3.

	REACTION-LIMITED	BALLISTIC	DIFFUSION-LIMITED
MONOMER-CLUSTER	EDEN  D = 3.00	VOLD  D = 3.00	WITTEN-SANDER  D = 2.50
CLUSTER-CLUSTER	RLCA  D = 2.09	SUTHERLAND  D = 1.95	DLCA  D = 1.80

**Tab. 3** – Strutture ottenute con diversi modelli di crescita.  
 (Brinker & Scherer, 1990, p. 195)

#### 3.1.1. Crescita monomero-cluster

Questo modello di crescita dei sistemi a base di silicio, prevede l'aggregazione di monomeri in cluster. Ovviamente questo tipo di crescita implica una necessità continua di monomeri che si leghino a macromolecole come polimeri o oligomeri piuttosto che accoppiarsi l'un l'altro in dimeri. Grazie alla grande quantità di monomeri, questo risulta quindi il meccanismo predominante.

Numerose sono i motivi per cui si trovano specie monometriche in tali ambienti. Per esempio, con un pH compreso tra 4 e 7 il tasso di idrolisi risulta superiore di circa tre ordini di grandezza rispetto a quando ci si trova in condizioni più acide. Inoltre, si garantisce una fonte continua di monomeri coinvolgendo principalmente siti debolmente condensati o ramificati (siti finali).

In condizioni basiche invece, o anche con pH neutro (caso meno frequente), la condensazione può avvenire tra monomeri e cluster, rispettivamente specie debolmente acide protonabili e specie acide deprotonabili.

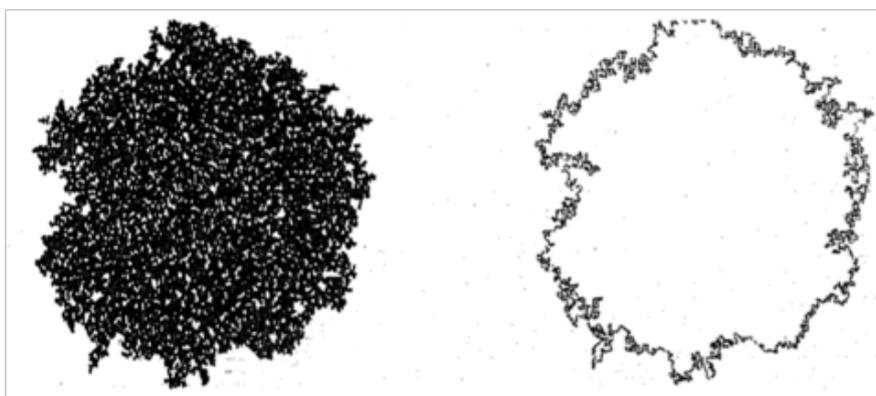
La crescita monomero-cluster risulta inoltre limitata da meccanismi diffusivi o da reazioni di condensazione.

Secondo il modello DLMCA (*diffusion-limited monomer-cluster aggregation*), che analizza un tipo di aggregazione limitata dai meccanismi diffusivi, i monomeri procedono casualmente e al primo contatto attaccano i cluster in accrescimento. Siccome i monomeri si muovono secondo un moto Browniano, non riescono a penetrare profondamente nel cluster senza intercettare una ramificazione. Per questo motivo quindi l'accrescimento avverrà preferenzialmente verso l'esterno, e le masse frattali che si formano con questo meccanismo sono caratterizzate in genere da un fattore di massa  $df$  circa pari a 2,45.

Nel caso del modello che prevede un'aggregazione limitata dalle reazioni di condensazione (RLMCA – *reaction-limited monomer-cluster aggregation*), la differenza sta nella presenza di una barriera alla formazione di legami. Questa fa sì che avvenga con meno probabilità l'attacco dei monomeri ai cluster, con minor tasso di condensazione come diretto risultato. Rispetto al modello DLMCA sarà allora necessario un maggior numero di collisioni tra monomeri e cluster per garantire l'accrescimento delle strutture. Per questo motivo tutti i siti devono avere la stessa probabilità di essere riempiti, e la struttura risultante deve essere massiva e regolare, con fattore di massa frattale  $df$  che tende a 3.

Si può allora ricavare una tendenza generale. Il processo sol-gel assume una velocità di condensazione talmente bassa che si può considerare come unico meccanismo rilevante quello limitato dalla reazione (se la diffusione fosse invece il fattore limitante la velocità di condensazione sarebbe maggiore).

In questo modo, in condizioni basiche o neutre si riescono ad ottenere strutture compatte e regolari come quelle illustrate in Fig.9.



**Fig.9** – (Brinker & Scherer, 1990)

### 3.1.2. Crescita cluster-cluster

A differenza del precedente, questo modello prevede un'aggregazione tra cluster. Nel caso in cui essa sia limitata dalla diffusione (DLCA – *diffusion-limited cluster aggregation*), l'unione tra cluster avviene irreversibilmente al primo contatto. Nel caso invece in cui l'aggregazione sia vincolata dalle reazioni (RLCA – *reaction-limited cluster aggregation*), la probabilità di un attacco risulta essere inferiore all'unità. Quest'ultimo caso descrive al meglio la crescita in condizioni di catalisi acida, e perciò sarà quello approfondito nella trattazione.

Il modello cluster-cluster, a differenza del precedente, presenta una mutua repulsione fra i cluster, che da come risultato strutture frattali particolarmente aperte (Tab.3).

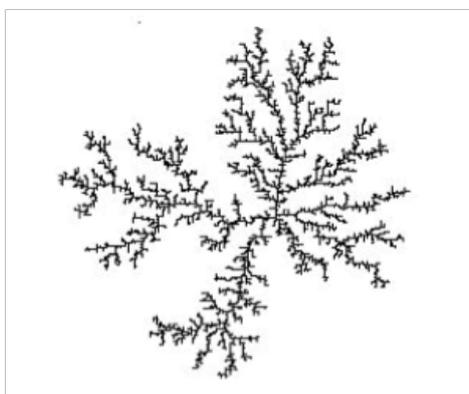
In un modello di questo tipo, analogamente alla polimerizzazione in condizioni acide, non vi è una disponibilità continua di monomeri e la condensazione tra specie ad alta densità non è fortemente sfavorita. Sono minimizzate infatti le reazioni di depolimerizzazione, che in catalisi basica, sono fonte di monomeri. Inoltre, in condizioni di pH circa pari a 2 (punto isoelettrico del silicio), la condensazione avviene tramite la protonazione dei gruppi silanolo.

Una volta completata l'idrolisi quindi, la condensazione iniziale determina la formazione di specie a bassa densità, andando così ad esaurire i monomeri presenti.

La crescita allora coinvolge specie più ramificate, legando i siti finali con i siti intermedi più acidi, attraverso un meccanismo cluster-cluster.

L'evoluzione strutturale invece, vede come fattore principale l'irreversibilità quasi totale delle reazioni di condensazione, impedendo così i meccanismi di dissoluzione e riaggregazione (come per esempio il meccanismo di Ostwald) ed eliminando ogni possibilità di ristrutturazione.

I fattori trattati quindi fanno sì che si formino strutture frattali tenui e particolarmente aperte come quella illustrata in Fig.10.



**Fig.10** – (Brinker & Scherer, 1990)



## CAPITOLO 3

### Gelation

Nei capitoli precedenti è stata discusso il processo di idrolisi e condensazione, che portano alla formazione di clusters che possono collidere tra loro e formare un gel.

In base alla natura dei legami della fase solida, i gel possono essere detti “forti” o “deboli”: saranno definiti così rispettivamente i gel costituiti da legami permanenti e da legami reversibili. Inoltre le reazioni chimiche che causano la formazione di gel continuano oltre il gel point, producendo un cambiamento graduale delle strutture e delle proprietà del gel.

In questo capitolo si discuteranno i cambiamenti osservabili in prossimità del gel point, e le teorie che spiegano il processo di gelation.

La Fenomenologia descrive quei cambiamenti osservabili nelle proprietà in seguito alla trasformazione di un sol in gel.

La Teoria Classica spiega la teoria elaborata da Flory e Stockmayer per giustificare il gel point e la distribuzione nel sol del peso molecolare.

Infine, la Teoria di Percolazione propone delle previsioni per le proprietà dei sistemi di gel che, sebbene vadano contro alcune assunzioni proprie della teoria classica, trovano riscontro nella pratica.

#### 1.Fenomenologia

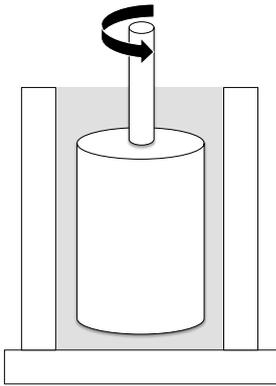
Come definito nel capitolo 1, si definisce gel una sostanza con reticolo solido continuo in fase liquida, anch'essa continua, entrambi di dimensioni colloidali.

Il punto di gelation, che divide lo stato di gel dallo stato di sol, risulta osservabile in maniera qualitativa ma la sua comprensione analitica risulta complessa, sebbene sia ben definito in termini astratti.

Una semplificazione del processo prevede dapprima la formazione di clusters, che poi accrescono, compenetrandosi l'un l'altro e formando nodi fisici e legami chimici.

Si può definire quindi *Spanning Cluster* una macromolecola (cluster) che attraversa in maniera continua la struttura polimerica. Di conseguenza, si può chiamare gel point quel momento in cui si forma un legame fra gli ultimi due grandi agglomerati che andranno a costituire lo spanning cluster. Tale legame è identico ai precedenti e ai successivi (quelli che si andranno a formare in seguito al gel point) ma è responsabile non solo delle proprietà elastiche, ma anche della continuità del network.

Normalmente, un determinato tempo di gelation ( $t_{gel}$ ) è associato ad un determinato valore di viscosità ( $\eta$ ), senza però tenere conto delle condizioni di preparazione. In questa maniera,



**Fig.1** - In figura è illustrato un viscosimetro.

risulterà che soluzioni differenti sono poste sullo stesso piano. Differentemente, è possibile misurare le proprietà viscoelastiche del gel in funzione della velocità di taglio attraverso l'utilizzo di un viscosimetro.

Questo strumento (Fig.1), che presenta una frequenza  $\omega$  e un'ampiezza di oscillazione  $\gamma$ , misura due moduli di taglio:

- $G'$ , detto *storage modulus*, legato alla conservazione dell'energia in relazione alle proprietà elastiche;
- $G''$ , detto *loss modulus*, legato alla perdita di energia e quindi al comportamento viscoso.

I due moduli variano al variare di  $\omega$ , fissata l'estensione della reazione  $p$ , o al variare di  $p$ , fissata  $\omega$ .

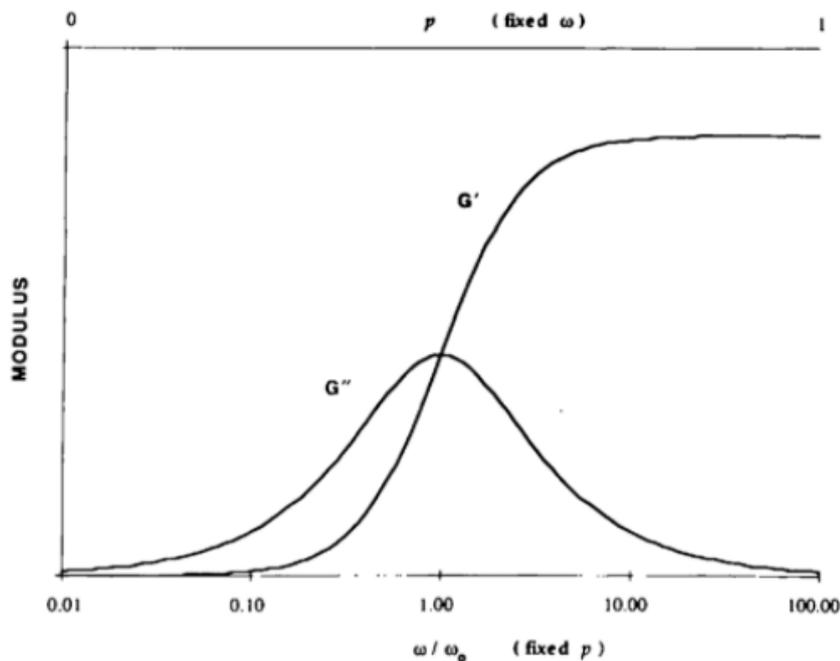
I contributi dei moduli inoltre vengono evidenziati dalla *loss tangent*, definita come segue:

$$\tan\delta = G''/G' \quad (1)$$

In Fig.2 è mostrato l'andamento di  $G'$  e  $G''$  in funzione della frequenza  $\omega$ .

Nel flusso viscoso durante l'oscillazione armonica viene dissipata un'energia,  $W$ , data dalla relazione:

$$W = \pi G''(\omega) \gamma^2 \quad (2)$$



**Fig.2** - Rappresentazione dell'andamento di  $G'$ , storage modulus, e  $G''$ , loss modulus, in relazione a  $\omega$ , fissato il grado di reazione  $p$ , e in relazione a  $p$  fissata la frequenza  $\omega$  nell'ascissa superiore.

(Brinker & Scherer, 1990)

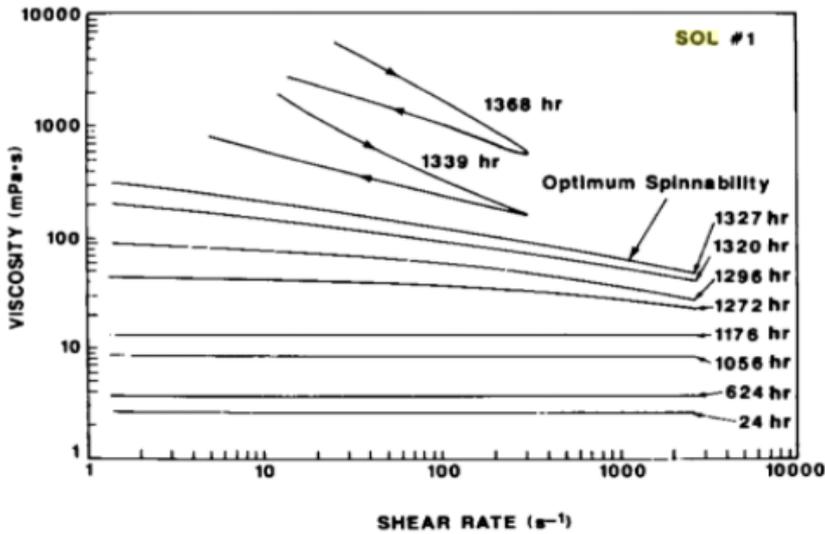


Fig.3a - (Brinker & Scherer, 1990)

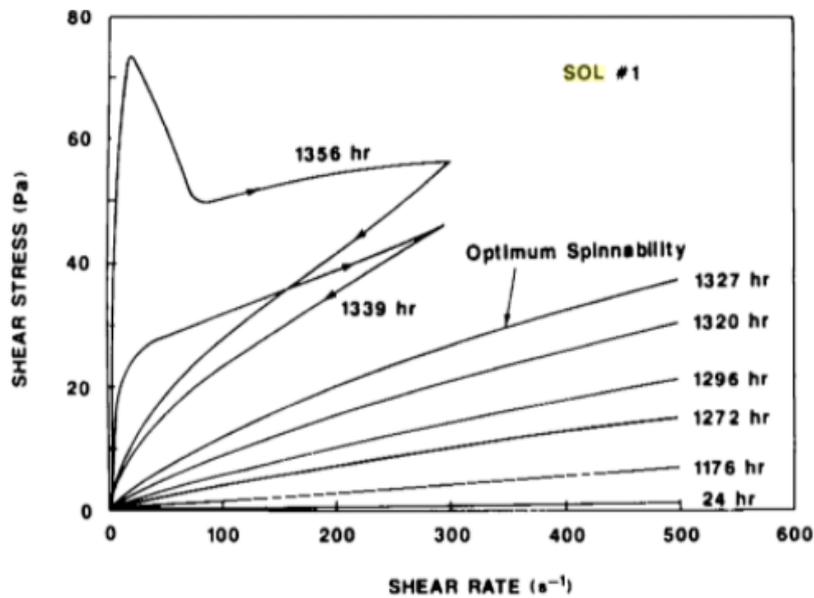


Fig.3b - (Brinker & Scherer, 1990)

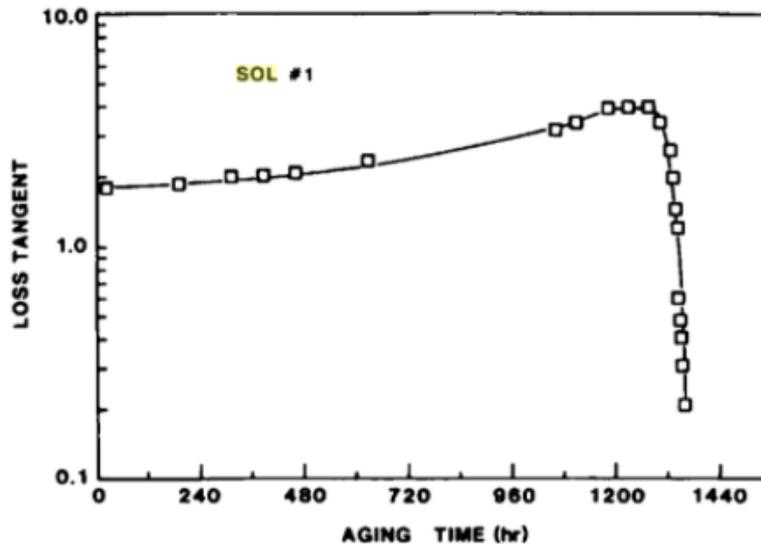
Quest'energia è massima quando  $\omega = \omega_0$ , ovvero quando la frequenza è pari alla frequenza naturale di oscillazione, corrispondente al massimo valore di  $G''$ .

Nelle figure 3a e 3b è descritto l'andamento, in un generico sol, dello sforzo di taglio e della viscosità in funzione della velocità di taglio. Si può notare come il sol, inizialmente, evidenzi una viscosità newtoniana, ovvero un comportamento con velocità di taglio ( $\dot{\gamma}$ ) che aumenta proporzionalmente allo sforzo di taglio ( $\tau_s$ ), per valori costanti di viscosità ( $\eta$ ).

$$\tau_s = \eta \dot{\gamma}. \quad (3)$$

La viscosità aumenta mano a mano che i polimeri crescono, fino a che il cluster non raggiunge dimensione pari alla dimensione critica. Giunti a questa dimensione, i polimeri si rompono per effetto della rotazione del cilindro del viscosimetro. Si può notare un'isteresi relativa alle curve

corrispondenti a tempi di riposo di 1339 e 1356 ore. In questi casi, a causa dello sforzo di taglio, il network si rompe e si può affermare che per tali sistemi avviene la gelation.

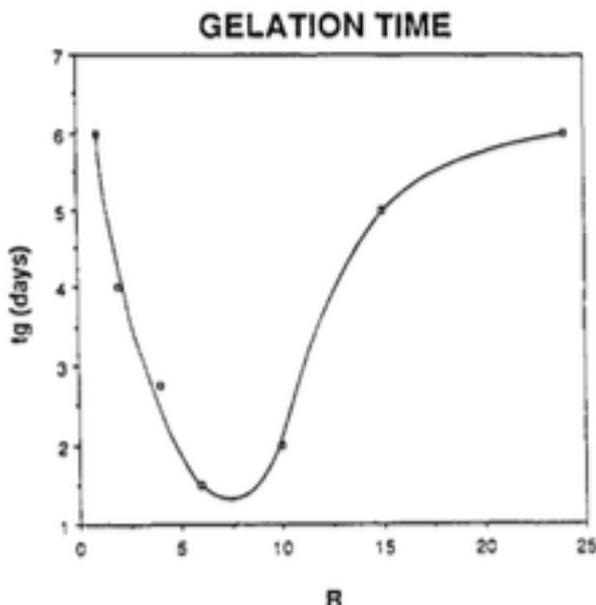


**Fig.4** - rappresentazione delle proprietà reologiche di un sol a base di silice realizzato da TEOS/acqua/etanolo/ $\text{HNO}_3$  in proporzioni 1/2/5,8/0,1 (Brinker & Scherer, 1990)

Mano a mano che si avvicina il gel point, l'elasticità del network aumenta più velocemente rispetto alla viscosità, quindi l'andamento di  $\tan \delta$  mostrerà un massimo come illustrato in Fig.4. Come detto precedentemente, il tempo di gelation,  $t_{\text{gel}}$ , non può essere definito con precisione per determinati valori di viscosità. Nella pratica quindi, si preferisce fissare un valore  $\tan \delta$  in modo tale da determinare il momento di passaggio da sol a gel.

Va inteso che il  $t_{\text{gel}}$  non è una proprietà intrinseca del sol, ma dipende da diversi fattori: gli elementi che accrescono il tasso di condensazione, per esempio, portano ad una diminuzione del  $t_{\text{gel}}$  nei gel a base di silicio. Inoltre, alcuni studi hanno dimostrato la dipendenza del  $t_{\text{gel}}$  dal pH della soluzione; in Fig. 8 del capitolo precedente si nota come la curva a S presenti valore massimo (con valore minimo di  $1/t_{\text{gel}}$ ) in corrispondenza del punto isoelettrico ( $\text{pH} \cong 2$ ), e di minimo con un pH circa pari a 5-6. Anche la quantità d'acqua presente nel processo di idrolisi è un fattore da non sottovalutare. Per bassi valori di  $r$  generalmente, l'aumento della quantità di acqua diminuisce il  $t_{\text{gel}}$  mentre, per sistemi caratterizzati da alti valori di  $r$ , il  $t_{\text{gel}}$  aumenta proporzionalmente alla quantità d'acqua presente (Fig.5).

Infine, fattore molto importante per la diminuzione del  $t_{\text{gel}}$  è la temperatura. Un aumento di essa infatti è necessario alla soluzione in modo che il processo di condensazione si concluda in tempi accettabili.



**Fig.5** - Variazione del  $t_{grl}$  con la R ratio.  
(L.L. Hench & J.K. WEST, *The Sol-Gel Process*, 1990)

## 2. Teorie di gelation

### 2.1. Teoria classica

La teoria più comunemente definita “classica”, o *mean field theory*, fu elaborata da Flory e Stockmayer e descritta nel testo di Flory intitolato “*Principles of Polymer Chemistry*”. La domanda alla quale si voleva dare risposta era: di tutti i legami che si possono formare in un sistema polimerico, quale frazione ( $p_c$ ) deve formarsi prima che compaia una molecola inifinitamente grande?

Siano due le assunzioni di partenza:

- La reattività di un gruppo funzionale deve essere indipendente dal grado di reazione. Ciò vuol dire che se si considera la condensazione di un monomero con funzionalità  $z$ , e con una quantità pari a  $p$  di legami già formati tra tutti i possibili, la reattività di tutti i gruppi funzionali del monomero è la stessa.
- I polimeri che accrescono non devono contenere anelli chiusi, ovvero i legami possono formarsi solamente tra polimeri, e non all’interno di essi. Questa situazione è più probabile ad alte concentrazioni di polimeri, ove risulta più semplice per un polimero creare legami con un altro anziché ripiegarsi su sé stesso.

Si prenda come esempio la struttura base di tale modello, chiamata *Cayley tree* o *Bethe lattice*, vista la sua forma ad albero. Il polimero in questione presenta una  $z = 3$ , ove per ogni nodo si hanno  $(z-1)$  probabilità di proseguire il cammino attraverso legami completi e una probabilità di formare un legame completo presso un nodo pari a  $(z-1)p$ .

In quanto non sono presenti anelli chiusi, l’accrescimento si dirige verso nuovi territori e il polimero avanza indefinitamente andando mano a mano a formare un gel. Pertanto, perchè il

polimero cresca indefinitamente, per ogni nodo deve esserci almeno un percorso completo, il che richiede che  $(z-1)p \geq 1$ . Si può definire quindi, in termini di funzionalità, la probabilità critica ( $p_c$ ) perché si formi un gel, pari a:

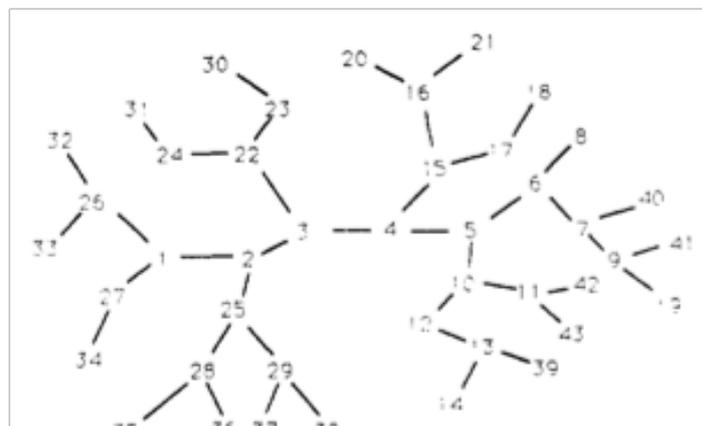
$$p_c = 1/(z-1) . \quad (4)$$

Tale condizione descrive il grado di reazione al gel point, in assenza di anelli chiusi nella struttura. Nel caso della silice, ove  $z = 4$ , al momento della gelation si sono formati un terzo dei legami silossano ( $p_c = 1/3$ ). Saranno allora possibili due terzi delle connessioni, che avranno un ruolo fondamentale nei processi successivi.

Questa teoria prevede che il peso molecolare medio nel sol cresca fino al gel point, dopodichè si riduce nuovamente quando i polimeri più grandi si connettono al cluster lasciando in fase sol i polimeri più piccoli.

Considerando una struttura in assenza di anelli chiusi, si ha una conseguenza molto importante che può essere già notata in Fig.6. Le ripetute ramificazioni infatti fanno sì che nelle zona limitrofa al polimero ci sia una sorta di affollamento. Di conseguenza, come dimostrato da Zimm e Stockmayer e da de Gennes, la massa  $M$  risulta direttamente proporzionale alla quarta potenza del raggio  $R$  ( $M \propto R^4$ ), mentre il volume  $V$  alla terza potenza del raggio ( $V \propto R^3$ ); ciò comporta che la densità,  $\rho$ , cresce linearmente col raggio ( $\rho \propto R$ ).

Questo risultato però è inaccettabile da un punto di vista fisico, in quanto la densità non può aumentare in maniera indefinita mano a mano che il polimero cresce. La teoria classica non fornisce pertanto un'immagine totalmente realistica della crescita del polimero.



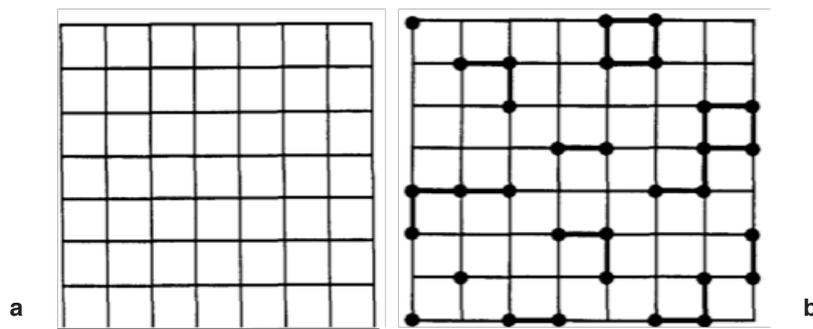
**Fig.6** - Bethe Lattice (L.L. Hench & J.K. WEST, *The Sol-Gel Process*, 1990)

## 2.2. Teoria della percolazione

La teoria della percolazione<sup>19</sup> è stata esaminata da Zallen e Stauffer et al. e descritta nei loro testi “*The Physics of Amorphous Solids*” e “*Adv. Polym. Sci.*”. In questo caso, si vuole fornire una spiegazione al fenomeno della gelation ammettendo in partenza l’esistenza di anelli chiusi; procedendo in tale maniera, la massa dei clusters cresce linearmente con il cubo del raggio e la densità non diverge.

Sebbene lo svantaggio di questa teoria sia che non conduce a soluzioni analitiche per la determinazione di determinate proprietà (come per esempio la soglia di percolazione e la distribuzione delle dimensioni polimeriche), questi aspetti possono essere accuratamente stimati tramite simulazioni al computer.

In Figura 7 si mostra un semplice esempio di percolazione: partendo da una griglia vuota, le intersezioni vengono casualmente riempite da particelle (Fig. 7a), creando legami nel caso di particelle adiacenti (Fig. 7b).



**Fig.7** - Modello di Site percolation.

(a) griglia vuota

(b) presenza di particelle

(L.L. Hench & J.K. WEST, *The Sol-Gel Process*, 1990)

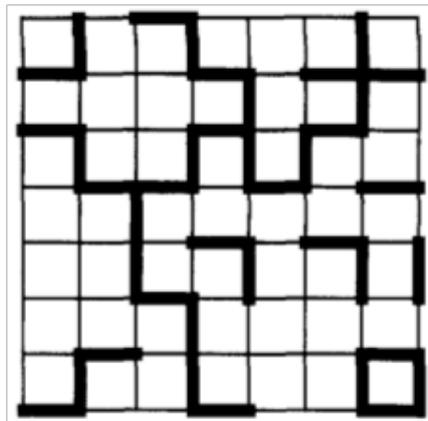
Questo modello, chiamato *site percolation*, produce clusters di dimensione  $s$  con frequenza  $n_s$ . Con l’aumentare della frazione di siti occupati,  $p$ , cresce a sua volta la dimensione media dei clusters,  $s_{av}$ . Si definisce di conseguenza soglia di percolazione ( $p_c$ ) il valore critico di  $p$  per cui appare il primo spanning cluster.

Un altro modello di percolazione, più appropriato al fine di descrivere il processo di gelation è il *bond percolation* (Fig. 8). In questo caso, diversamente dal precedente, si parte da siti riempiti da monomeri e ciò che viene aggiunto casualmente sono i legami; si ottiene così una soglia di percolazione inferiore rispetto alla precedente, in quanto, sebbene un legame sia connesso a due siti, allo stesso tempo un sito è connesso a più legami.

19 Con il termine percolazione si intende il lento movimento di un fluido attraverso un materiale poroso.

I modelli proposti fino ad ora, pur cercando di approssimare al meglio i sistemi di gelation, presentano differenze notevoli l'uno dall'altro.

Nel bond percolation per esempio, si suppone che il reticolo presenti un monomero per ogni sito, mentre la gelation si verifica generalmente in sistemi diluiti. Per sopperire a tale discrepanza, si è elaborato il modello di *site-bond percolation*, nel quale i siti vengono riempiti casualmente sia da monomeri che da molecole di solvente. Facendo crescere così la concentrazione di solvente partendo da zero, si ottiene un aumento di  $p_c$  dalla soglia di percolazione della bond percolation fino al valore della soglia di percolazione della site percolation.



**Fig.7** - Modello di bond percolation.  
(L.L. Hench & J.K. WEST, *The Sol-Gel Process*, 1990)

## CAPITOLO 4

# Invecchiamento del gel (*aging*)

Quando il gel viene mantenuto in fase liquida, la sua struttura e le sue proprietà continuano a cambiare anche oltre il gel point. Tale processo viene denominato *invecchiamento* o *aging*. Durante la fase di invecchiamento possono verificarsi, simultaneamente o uno alla volta, quattro processi: policondensazione, sineresi, ingrossamento e trasformazione di fase. L'invecchiamento, con tempistiche opportune, si rende necessario al fine di rinforzare il network prima del processo di essiccazione (*drying*), in modo da ridurre il rischio di rottura.

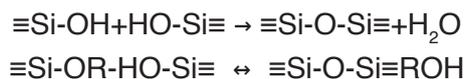
### 1. Fasi dell'invecchiamento

Si procede con l'analisi delle fasi del processo di invecchiamento di un gel a base di silicio.

#### 1.1. Policondensazione

Per policondensazione si intende quel processo di formazione di polimeri attraverso successive reazioni di condensazione (con eliminazione di molecole d'acqua o di altre molecole semplici) tra molecole che abbiano due gruppi funzionali.

Le reazioni seguenti, già discusse in precedenza, possono continuare a verificarsi all'interno del network del gel fintanto che i silanoli adiacenti sono abbastanza vicini da reagire:



Dal momento che le suddette reazioni chimiche avvengono più velocemente alle alte temperature, l'invecchiamento può essere accelerato da un trattamento idrotermico<sup>20</sup>, che incrementa il grado della reazione di condensazione.

Come detto nel capitolo 2 inoltre, la reazione di condensazione è legata alle condizioni di pH.

<sup>20</sup> Si definisce trattamento idrotermico un trattamento in sistemi acquosi in pressione, a temperature superiori al punto di ebollizione.

## 1.2.Sineresi

Si definisce sineresi la fase in cui il gel si contrae con conseguente espulsione di liquido dai pori. La sineresi è generalmente attribuita alla formazione di nuovi legami per mezzo delle reazioni di condensazione, che causano la contrazione del reticolo e l'espulsione del solvente. Recenti studi hanno dimostrato che durante la sineresi il gel a base di silice presenta la minima contrazione in corrispondenza del punto isoelettrico, che nel caso dei gruppi "silicati" si trova ad un pH pari a 2, con carica superficiale nulla.

Si ritiene inoltre che sia la tendenza a ridurre l'area all'interfaccia tra il solido e il liquido a fare da forza motrice alla contrazione del reticolo.

Ciò si realizza a partire dalla flessione della fase solida, che porta le superfici in contatto tra loro; ad ogni modo è importante sottolineare che risulta difficile operare una distinzione tra questo meccanismo e le reazioni di polimerizzazione citate pocanzi.

Il grado di contrazione della sineresi aumenta in maniera proporzionale alla concentrazione della silice nel gel e alla temperatura, mentre può diminuire nel tempo, a causa della crescente durezza del network causata dalla formazione di numerosi legami.

A basse temperature, la tensione totale di sineresi risulta maggiore, sebbene la contrazione del reticolo avvenga più lentamente. Diversamente, alle alte temperature la reazione di condensazione è più veloce, così che il gel diventa duro più velocemente, impedendo la contrazione del network.

Un'ulteriore considerazione da fare riguarda le dimensioni del gel. Durante la sineresi il liquido viene fatto evadere fuori dal network attraverso i pori per mezzo di un carico compressivo. Chiaramente, in caso di dimensioni del campione particolarmente piccole, sarà sufficiente applicare una pressione esigua per fare ciò, mentre, quando si lavora con strutture di dimensioni notevoli, sarà necessario un gradiente di pressione rilevante.

Ciò che può aumentare il grado di condensazione impedendo eccessive contrazioni è anche l'acqua: aggiungendone al sistema infatti, si favoriscono le reazioni di condensazione e si tende a diluire il liquido fuori dal gel causandone un ulteriore restringimento<sup>21</sup>.

## 1.3.Ingrossamento

Un altro meccanismo che avviene nel processo di invecchiamento è l'ingrossamento (*coarsening*), detto anche "maturazione di Ostwald<sup>22</sup>" ("*Ostwald ripening*").

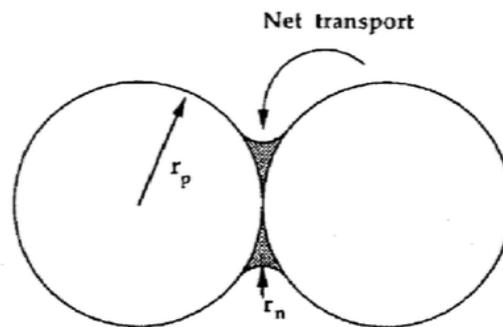
Dal momento che le superfici convesse sono più solubili di quelle concave, se un gel viene

21 L'aggiunta di sali al sistema durante il processo di invecchiamento causa un incremento del tasso di contrazione del sistema. Per effetto osmotico, l'acqua diluisce il liquido fuori dal gel causando un restringimento maggiore.

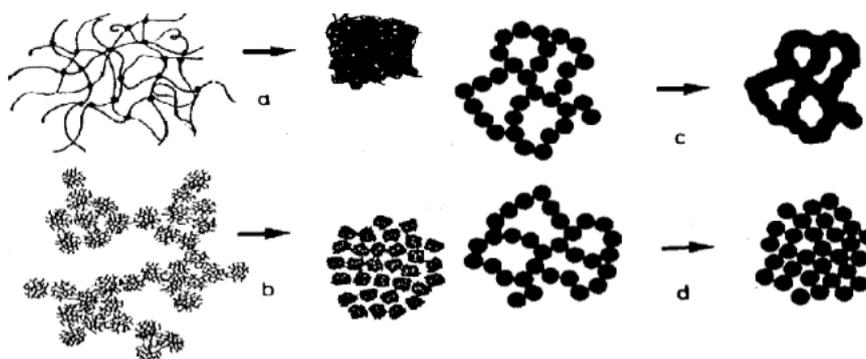
22 Per la spiegazione del meccanismo di Ostwald si rimanda al paragrafo 2.1.2 del capitolo 2.

immerso in un liquido in cui è solubile, il materiale disciolto tende a migrare nelle zone caratterizzate da raggio di curvatura negativo. Il risultato quindi è che i colli tra le particelle possono crescere, e i piccoli pori essere riempiti, aumentando così la dimensione media dei pori stessi e diminuendo l'area della superficie specifica.

Inoltre, di norma la solubilità della silice cresce ad alti valori di pH, ma recenti studi hanno dimostrato che nel caso specifico della silice, essa è solubile anche in condizioni molto acide. Ad ogni modo, successive dissoluzioni e riprecipitazioni sono la causa della riduzione dell'area superficiale. Risulta perciò un volume elevato dei pori, perché il gel più duro ottenibile tramite un processo di invecchiamento non è tanto contratto quanto uno sotto l'azione di una pressione capillare.



**Fig.1** - Il raggio del collo,  $r_n$ , è negativo perché il centro di curvatura è esterno alla fase solida, mentre il raggio della particella,  $r_p$ , è positivo perché interno alla fase solida. La materia tende a spostarsi, attraverso diversi percorsi dalla particella al collo, rafforzando il gel. (Brinker & Scherer, 1990, p.362)



**Fig.2** - Densificazione

a) in condizioni acide;

b) in condizioni basiche;

c) d) gel particolati rispettivamente con alta e bassa solubilità

(Brinker & Scherer, 1990, p.363)

#### 1.4.Cambiamenti strutturali

Durante il processo di invecchiamento sono numerose le trasformazioni di fase che si possono verificare all'interno della struttura del campione.

Ad esempio, in sistemi in catalisi acida, si nota talvolta che alcune regioni di alcossidi non prendono parte alle reazioni di idrolisi; nel momento in cui il gel è lasciato invecchiare, ciò può determinare dei cambiamenti dal punto di vista strutturale.

Sono perlopiù sistemi non a base di silicio, ove è possibile una riorganizzazione strutturale, quelli in cui si osservano cambiamenti di assetto fisico. A titolo d'esempio, nel caso di ricristallizzazione di gel di zirconia o allumina, durante il processo di invecchiamento si nota una tendenza a riordinare la struttura, dando così origine a composti cristallini.

In condizioni di invecchiamento idrotermale (*hydrothermal aging*), ovvero un processo di aging in presenza di acqua a temperatura superiore a quella di ebollizione, anche sistemi a base di silicio hanno mostrato la presenza di quarzo e cristobalite (forme cristalline della silice).

È stato dimostrato, inoltre, che in un primo invecchiamento a temperatura ambiente, si favorisce la formazione di nuclei che accelerano la cristallizzazione nel successivo processo di hydrothermal aging.

## **2.Cenni sulle proprietà meccaniche**

Durante il processo di aging, la maggior parte delle proprietà fisiche del gel subiscono un cambiamento. Queste proprietà, come la porosità, la dimensione dei pori e l'area superficiale, sono di grande importanza nello studio della cinetica dell'invecchiamento di un gel a base di silicio. I gel inorganici sono materiali viscoelastici che rispondono ad un carico costante con una tensione istantanea di tipo elastico e con una deformazione viscosa continua.

Aumentando il tempo di invecchiamento, la continua creazione di legami, assieme all'ingrossamento, garantisce il rafforzamento e l'irrigidimento del gel, con il conseguente incremento del modulo elastico,  $E$ , della viscosità,  $\eta$ , e del modulo di rottura.

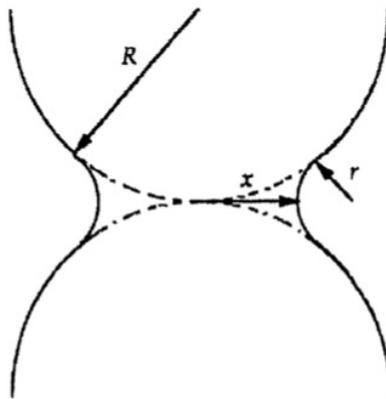
Dagli studi di Iler<sup>23</sup> si evince come l'invecchiamento sia causa di un incremento della rigidità dei gel a base di silicio. Egli afferma che  $N$ , numero di catene di particelle di raggio  $R$  in un gel con concentrazione  $C$  di fase solida, è proporzionale a  $C/R^3$  ( $N \propto C/R^3$ ), e che il numero di catene che intersecano ogni sezione trasversale del gel è proporzionale a  $N^{2/3}$ . In figura 3 è rappresentata l'area del collo che unisce due particelle; essa è proporzionale ad  $(X/R)^2$ , così la frazione portante,  $A$ , della sezione trasversale, è proporzionale ad  $N^{2/3}(X/R)^2$ . Applicando il

23 R.K. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley, New York, 1979)

teorema di Pitagora, legando il raggio di curvatura del collo ( $r$ ) a  $X$  ed  $R$ , si può riscrivere la relazione in questo modo:

$$A \propto C^2 \left[ \frac{r}{R} + \left( \frac{r}{R} \right)^2 * \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{R}{r}} \right) \right] \quad (1)$$

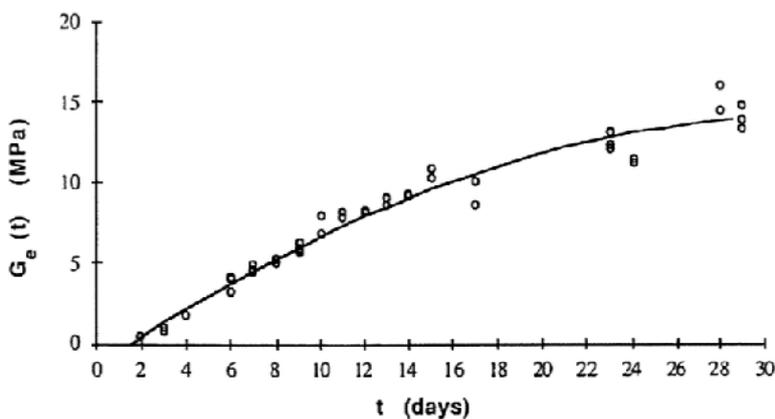
Sia entrambi i moduli (elastico e viscoso) che la resistenza del gel risultano proporzionali ad  $A$ , e quindi crescono proporzionalmente al rapporto  $r/R$ .



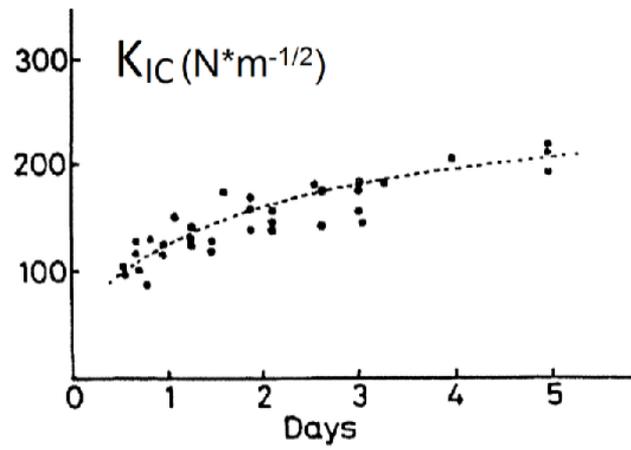
**Fig.3** - Due particelle di raggio  $R$  unite da un collo di raggio  $X$ , con raggio di curvatura del collo  $r$ .  
 (Iler, 1979)

Siccome il raggio di curvatura dipende dalla concentrazione della fase solida dissolta nel liquido circostante, risulta immediato che, a determinati valori di  $C$ ,  $r/R$  risulti maggiore per le particelle più piccole, dando vita a strutture più resistenti.

Si riportano infine, a titolo esemplificativo, il grafico che rappresenta la variazione del modulo di taglio,  $G$ , e quello del fattore critico di intensità delle tensioni,  $K_{IC}^{24}$ , in funzione del tempo di invecchiamento.



**Fig.5** - Andamento del modulo di taglio in funzione del tempo per sistemi a base di acqua e TEOS in catalisi acida (Brinker & Scherer, 1990, p.393)



**Fig.6** - Andamento del fattore critico di intensificazione delle tensioni,  $K_{IC}$ , interessante stima della resistenza meccanica e dunque del rafforzamento del network in relazione al tempo di aging.

24 Si rimanda al paragrafo 2 del capitolo successivo.

## CAPITOLO 5

### Asciugatura (*drying*)

Il processo di asciugatura (*drying*) può essere diviso in diverse fasi.

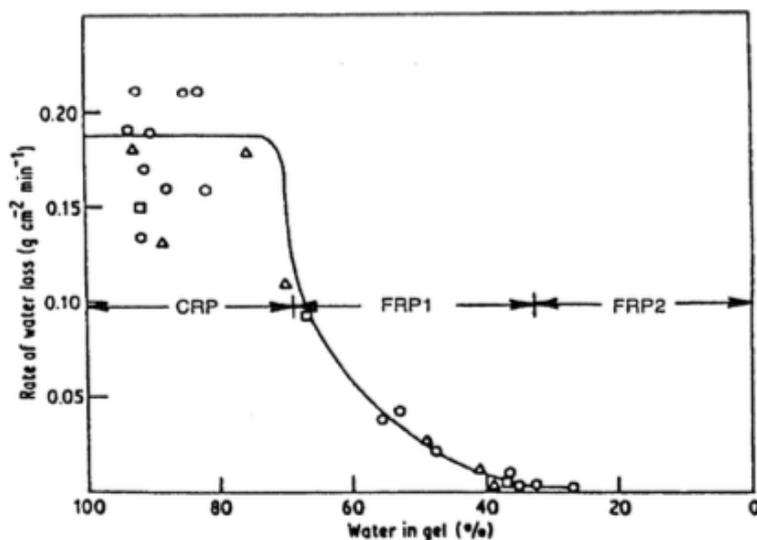
In un primo momento il campione subisce una contrazione proporzionale al volume di liquido che evapora, mentre l'interfaccia liquido-vapore rimane all'esterno sulla superficie del campione stesso. A questo punto, una volta che la durezza è tale da impedire la contrazione, il liquido si ritira all'interno, lasciando che i pori più vicini alla superficie si riempiano d'aria. Come l'aria entra nei pori un sottile film di liquido continuo permette un flusso verso l'esterno, in modo che l'evaporazione possa continuare. Infine, il liquido risulta isolato nei pori e l'asciugatura può procedere solamente con l'evaporazione del liquido all'interno del campione e diffusione del vapore verso l'esterno.

#### 1. Fasi dell'asciugatura

Si procede con la descrizione delle diverse fasi dell'asciugatura.

##### 1.1. Constant rate period

Il primo step del processo di asciugatura è chiamato *constant rate period* (CRP), nome derivante dal fatto che la velocità di evaporazione per unità di area superficiale è indipendente dal tempo.



**Fig.1** - Rappresentazione della perdita d'acqua per unità di area in funzione della percentuale di acqua presente per diversi gel. Si noti che durante il CRP il tasso di evaporazione è costante. (Brinker & Scherer, 1990, p 455)

In Fig.1 è riportato un grafico che mostra come varia la perdita d'acqua per unità di area superficiale in funzione della percentuale di acqua nei diversi gel. Si nota dal grafico come la prima parte della curva, relativa al CRP, confermi quanto detto pocanzi.

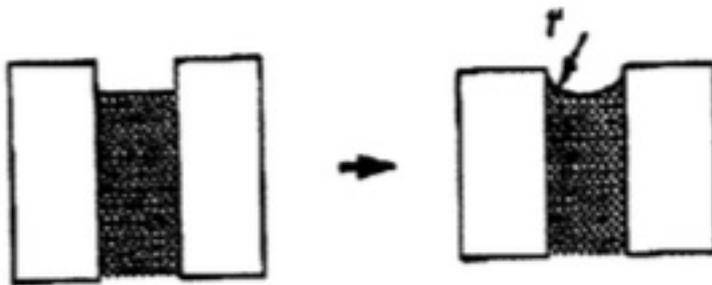
In assenza di un'interazione tra la componente solida e quella liquida del gel, il liquido evaporerebbe dai pori lasciando il network esposto. In realtà, una forza capillare si oppone all'esposizione dell'interfaccia solida all'aria, con conseguente richiamo di solvente in superficie, in modo da rimpiazzare quello evaporato. Il liquido rimanente cerca quindi di coprire l'interfaccia solido-vapore appena esposta, ma il ridotto volume di liquido non lo permette senza la formazione di menischi concavi all'interno dei pori, che determinano tensioni all'interno della struttura (Fig.2).

Le tensioni (P) di questo tipo possono essere determinate tramite la seguente relazione:

$$P = -2\gamma_{LV}/r \quad (1)$$

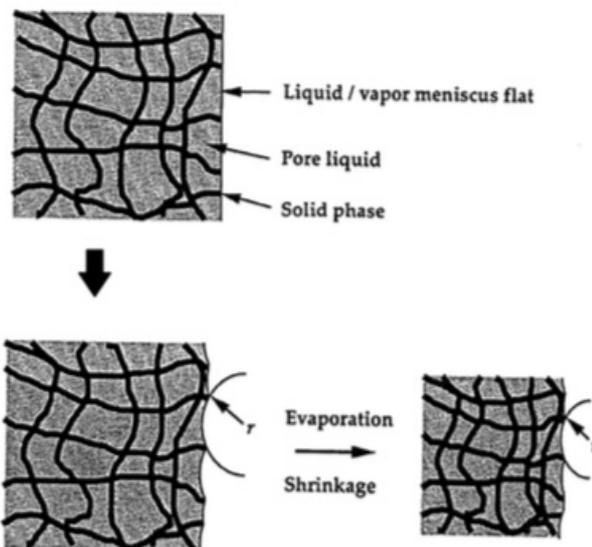
ove  $\gamma_{LV}$  è l'energia all'interfaccia liquido-vapore e r il raggio di curvatura.

Si nota quindi che, quando il centro di curvatura è esterno alla fase liquida, il raggio di curvatura è negativo e la tensione P positiva ( $P > 0$ ).



**Fig.2** - Formazione di un menisco concavo a seguito dell'asportazione di liquido.  
 (Brinker & Scherer, 1990)

La tensione nel liquido è supportata dalla fase solida, che di conseguenza si trova in uno stato di compressione. Nel caso in cui il network è flessibile (come nei gel derivati da alcossidi), esso si contrae per effetto delle forze di compressione (forze capillari), come mostrato in Fig.3.

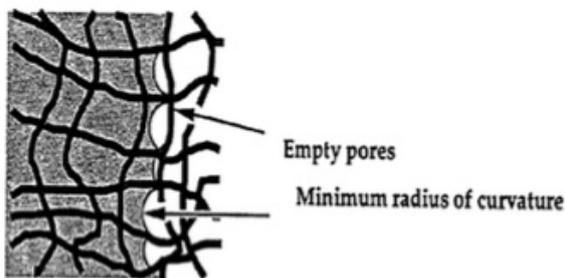


**Fig.3** - Schematizzazione della prima fase di essiccamento.  
 (Brinker & Scherer, 1990,p.458)

In questa fase la pressione capillare misurata è bassa e si nota che il raggio del menisco è molto più grande di quello dei pori.

Mano a mano che l'asciugatura procede, la formazione di nuovi legami e il diminuire della porosità, fanno in modo che il network diventi sempre più rigido.

Una volta che il raggio del menisco eguaglia quello dei pori del gel (assumendo che in partenza le dimensioni dei pori fossero uniformi), la forza esercitata dal liquido raggiunge il suo massimo valore. A questo punto si può considerare terminata la fase CRP: da qui in poi, la tensione nel liquido non può portare ad un'ulteriore contrazione nel gel e pertanto il solvente recede all'interno del network, lasciando l'aria libera di entrare (Fig. 4).



**Fig.4** - Il raggio di curvatura del menisco diventa uguale alla larghezza dei pori e la fase di CRP termina; il liquido recede all'interno del network (Brinker & Scherer, 1990, p.459)

Durante la fase CRP il volume di un gel si contrae generalmente di un fattore che può variare da 5 a 10. Questo fatto crea ovviamente non pochi problemi associati al movimento di tale quantità di liquido attraverso il gel e alla prevenzione di eventuali adesioni allo stampo durante questo processo di contrazione. Inoltre, la variazione di solubilità aumenta drasticamente la precipitazione di cristalli, causando la cricatura del campione.

Da questo momento ha quindi origine il momento più critico del processo di *drying*, in quanto il solido non è più in grado di contrarsi e di assecondare le tensioni indotte dalla pressione capillare, con conseguente aumento del rischio di frattura.

## 1.2. Punto critico

Quando la contrazione del network diventa trascurabile e la densità relativa del gel asciutto è approssimabile a quella della fase solida, ci si trova in corrispondenza del punto critico (*critical point*).

Al punto critico il raggio di curvatura ( $r$ ) del menisco è abbastanza piccolo da eguagliare quello dei pori.

La massima tensione capillare ( $P_r$ ), pari alla tensione nel liquido, valutata al punto critico, risulta pari a:

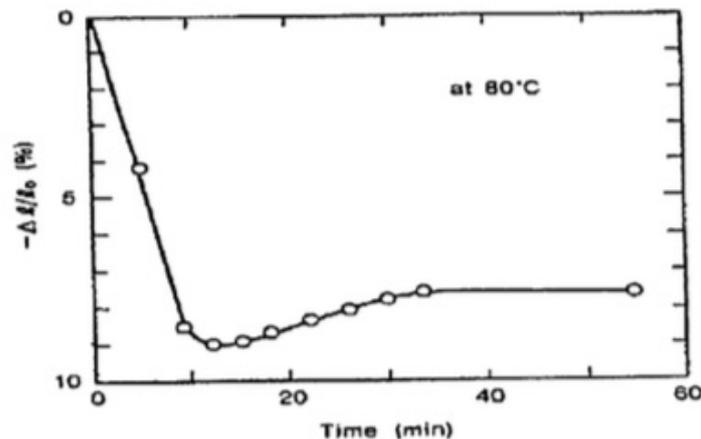
$$P_r = \gamma_{LV} \cos(\theta) \left( \frac{S\rho_b}{1-\rho} \right) \quad (2)$$

ove  $S$  è l'area superficiale specifica del network asciutto,  $\rho_b$  la densità apparente,  $\rho$  la densità relativa,  $\theta$  l'angolo di bagnabilità tra il solido e il liquido e  $\gamma_{LV}$  l'energia all'interfaccia liquido-vapore. Parametro assente nella relazione riportata pocanzi è la velocità di asciugatura, parametro essenziale per la determinazione della pressione capillare.

Oltre il punto critico, le forze compressive esercitate sul network vengono rilasciate non appena il liquido evapora dando modo al gel di espandersi moderatamente mano a mano che la fase di asciugatura continua.

In Fig.5 è rappresentato l'andamento del restringimento di un gel in catalisi basica in funzione del tempo; la curva presenta un minimo in corrispondenza del punto critico, dove il gel inizia ad aumentare il suo volume.

Andando avanti con l'essiccamento, l'evaporazione prosegue e fa avanzare il menisco presente all'interno del network, dove la frattura del campione è assai probabile.



**Fig.5** - Contrazione lineare isoterma di un gel a base di silicio realizzato in catalisi basica. (Kawaguchi, Jura, Taneda, Hishikura, & Kokubu, 1986, p.50-56)

### 1.3.First falling rate period

Con l'arresto della contrazione del network, inizia la fase successiva dell'asciugatura, chiamata *first falling rate period* (FRP1).

La velocità di evaporazione inizia a diminuire e la temperatura superficiale aumenta, andando oltre a quella di bulbo umido.

Il liquido rimasto all'interno forma così un film continuo sulle pareti della superficie solida, nonostante l'ingresso dell'aria nei pori. Nei pori ci saranno quindi dei cammini continui che permettono la migrazione verso l'esterno del liquido, sotto effetto di una pressione capillare. Di conseguenza, tale meccanismo risulta strettamente legato alla tensione superficiale e alla pressione di vapore,  $p_v$ ; entrambi questi due fattori favoriscono infatti il trasporto di solvente verso la superficie esterna, caratterizzata da una temperatura inferiore a quella ambientale, da un valore di  $p_v$  minore rispetto a quello presente all'interno del network, e da energia di

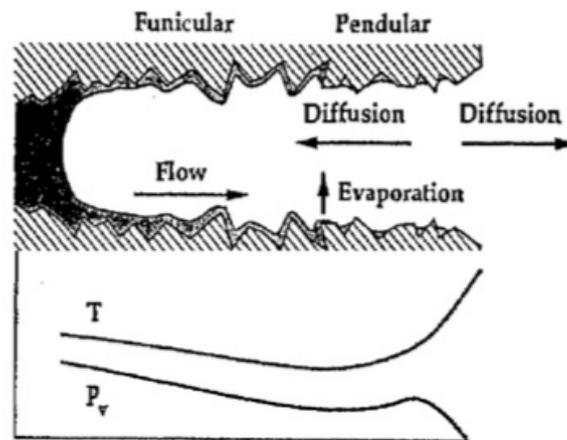
interfaccia liquido-vapore,  $\gamma_{LV}$ , superiore. È da intendersi che l'evaporazione vera e propria avviene sì in parte all'interno dei pori, ma per lo più presso la superficie esterna del campione, grazie al continuo apporto di liquido (con una velocità di essiccamento strettamente legata alla temperatura).

#### 1.4. Second falling rate period

Quando il menisco retrocede all'interno del campione, la parte esterna non risulta immediatamente asciutta, a causa del liquido che continua a fluire verso l'esterno. Nel momento però in cui la distanza dall'esterno al fronte di asciugatura aumenta, il gradiente della pressione capillare diminuisce e di conseguenza anche il flusso. Alla fine, il liquido vicino alla zona esterna del campione risulta isolato in tasche, e il flusso verso la superficie si interrompe e il liquido può essere rimosso dal campione solamente tramite diffusione.

Questa fase del processo di asciugatura, ove l'evaporazione avviene all'interno del campione stesso, viene detta *second falling rate period* (FRP2). A questo punto, la temperatura superficiale si avvicina a quella ambientale e la velocità di evaporazione è meno sensibile alla variazione dei parametri esterni, quali temperatura, umidità ecc.

In Fig.6 si illustra come, con una superficie più calda dell'interno del network si abbia di conseguenza una maggiore tensione di vapore; questi due fattori fanno sì che la diffusione sia in grado di procedere in entrambi i sensi, sia verso l'ambiente esterno sia verso il cuore della struttura.



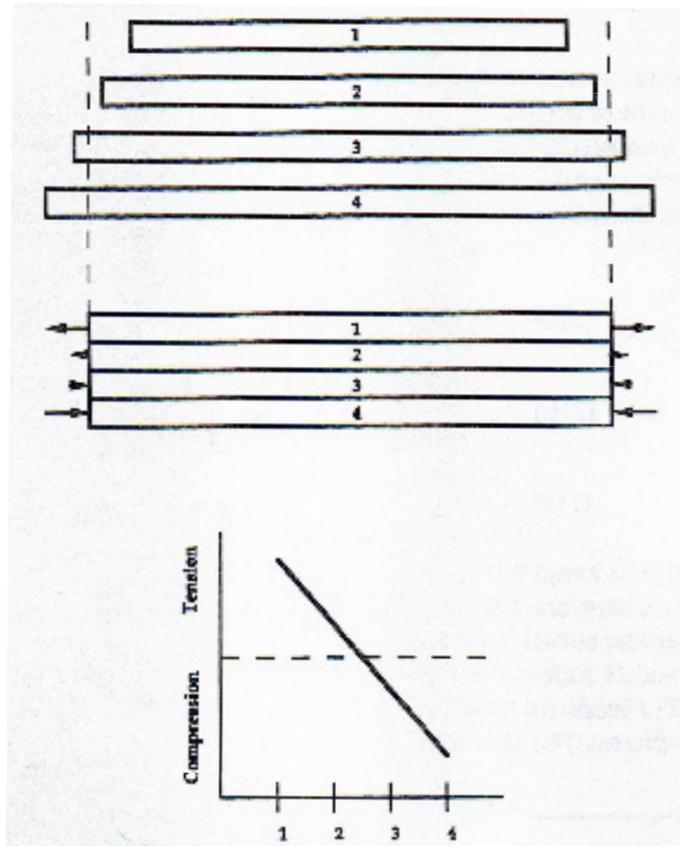
**Fig.6** - Illustrazione schematica del trasporto durante il FRP2. Il liquido vicino alla superficie è isolato in sacche. Dove agisce l'evaporazione invece, la temperatura cresce al di sopra di quella di bulbo umido. La pressione di vapore cresce con la temperatura e la diffusione può dunque avere luogo sia verso l'interno che verso l'esterno (pressione di vapore più elevata indica maggior concentrazione di solvente allo stato aeriforme).

(Brinker & Scherer, 1990, p.475)

## 2. Tensione

Come accennato nei paragrafi precedenti, il processo di asciugatura porta all'interno della struttura del gel delle tensioni che, se non controllate adeguatamente, possono portare a rottura il campione.

Questo non accadrebbe se il liquido fosse compresso isotropicamente, e il network venisse uniformemente compresso. Tuttavia, la natura del gel fa in modo che si crei un gradiente di pressione, per cui la tensione del liquido sarà maggiore vicino alla superficie di asciugatura, e la contrazione del reticolo maggiore. A causa proprio di questi fattori, la superficie si troverà in uno stato di trazione, che può dare origine a cricche nel momento in cui il valore della tensioni superano la resistenza del materiale.



**Fig.7** - In figura è mostrato come, durante il processo di asciugatura, si possano creare delle cricche. Lo strato superficiale tende a contrarsi più velocemente di quelli più interni, ai quali però è vincolato. Ciò comporta che su tale zona si formino tensioni di trazione che impediscono appunto la contrazione, dando origine a cricche. Più internamente invece si vengono a creare delle tensioni di compressione che, come mostrato in figura, sono meno dannose in quanto non favoriscono la propagazione della frattura

(Brinker & Scherer, 1990, p.484)

Nel caso di materiali fragili, la frattura dipende dall'eventuale presenza di difetti nella struttura che amplificano la tensione già presente nel componente. Se in un campione che presenta una cricca di lunghezza  $c$ , si applica una tensione uniforme pari a  $\sigma_x$ , la tensione all'estremità della cricca risulta proporzionale a  $\sigma_x\sqrt{c}$ , e la frattura avviene quando tale prodotto supera la resistenza del materiale.

Gli studi condotti sulla meccanica della frattura lineare elastica (*linear elastic fracture mechanics*, LEFM), ci dicono che la propagazione di una cricca ha effetti catastrofici quando:

$$\sigma_x\sqrt{\pi c} \geq K_{IC}$$

ove con  $K_{IC}$  si denota una proprietà chiamata "fattore critico di intensità delle tensioni" (*critical stress intensity factor*) e  $\sigma_x$  rappresenta la tensione applicata.

Purtroppo non sono molti gli studi che hanno dato una valutazione di  $K_{IC}$  per strutture polimeriche ottenute tramite il processo sol-gel. Tuttavia, un esempio è già stato riportato in Fig.5 nel precedente capitolo. A titolo d'esempio, con un valore minimo di  $K_{IC}$  intorno ai  $100\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$  e con una pressione capillare  $P_R$  stimata di  $10\text{MPa}$  (ottenuta tramite l'Eq.1), si ha che difetti di dimensioni superiori ai  $0,03\text{ nm}$  crescono in maniera incontrollata. Una stima di questo genere è utile perché dimostra perché alcuni gel collassino se esposti alla pressione atmosferica. Allo stesso tempo, nel caso di un processo di lenta asciugatura, la pressione capillare risulta inferiore a  $10\text{MPa}$  di circa due ordini di grandezza (nell'Eq.2 non si tiene conto della velocità di asciugatura), intorno quindi a  $0,1\text{MPa}$  (valore sperimentale); ne deriva quindi una dimensione critica  $c \approx 0,3\mu\text{m}$ , che conferisce al network maggior margine di solidità.

La tensione evidenziata precedentemente risulta legata a diversi fattori, a volte anche piuttosto complessi. In caso di asciugatura molto rapida, due fattori che possono determinare tensioni sono per esempio la contrazione non omogenea del network e la velocità di deformazione. Talvolta la frattura nei gel è legata alla distribuzione della dimensione dei pori. Quando si procede all'asciugatura infatti, i pori più grandi vengono svuotati dal fluido, e la parete che divide due pori adiacenti è soggetta ad una pressione che può causare cricche nella struttura. Si può quindi affermare che la rottura del campione avviene spesso in prossimità del punto critico, quando i pori iniziano a svuotarsi dal fluido.

### 3.Prevenzione della frattura

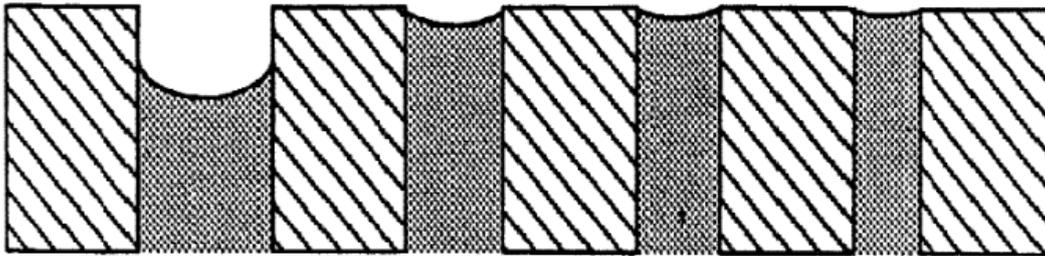
A livello pratico, si possono utilizzare diversi accorgimenti per fare in modo che non avvenga la frattura del campione durante la fase di asciugatura. Alcuni di questi, che verranno in seguito analizzati, sono:

- Lavorare su una struttura che presenta pori di grandi dimensioni;
- Controllo della fase di invecchiamento;
- Utilizzo di additivi chimici;
- Asciugatura supercritica.

### 3.1.Pori più larghi

Come indicato dall'Eq.1, la pressione capillare è inversamente proporzionale alla dimensione dei pori. Risulta quindi ovvio che, ottenendo campioni con pori di grandi dimensioni, si può scongiurare il rischio di frattura dovuta alle tensioni di asciugatura.

La dimensione dei pori è associata al raggio di curvatura del menisco, che è tanto più grande quanto è maggiore la distanza che intercorre tra le parti contenenti il fluido.



**Fig.8** - (Brinker & Scherer, 1990, p.471)

Questa tecnica, oltre a ridurre la tensione capillare nelle fasi di essiccamento, garantisce una maggior porosità del manufatto, e di conseguenza una miglior permeabilità. Quest'ultima infatti è inversamente proporzionale al gradiente di pressione che il network deve sopportare durante il processo di asciugatura, e di conseguenza aumenta il rischio di frattura.

### 3.2.Invecchiamento

Come detto in precedenza, invecchiare un gel prima di procedere alla fase di asciugatura aiuta a rafforzare la struttura e così anche a ridurre il rischio di frattura. La piccola mole della densità dei gel invecchiati è indicatore del fatto che in precedenza essi erano più grezzi, e perciò, con pressione capillare inferiore e penetrabilità maggiore, dovevano essere più rigidi e forti.

### 3.3.Additivi chimici

Per ridurre l'energia all'interfaccia e la tensione capillare si può procedere con l'aggiunta di agenti tensioattivi<sup>25</sup> nel liquido all'interno dei pori. Questi additivi chimici riducono la compressione del network al punto critico, e questo migliora di conseguenza la permeabilità del gel, assieme alla riduzione dello stato tensionale durante la fase del CRP.

<sup>25</sup> I tensioattivi o surfactanti (talvolta chiamati anche surfattanti) sono sostanze che hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi.

I tensioattivi però non sono le uniche sostanze utili al fine di evitare la frattura. Nella pratica, un'altra classe di sostanze chimiche che possono essere introdotte in soluzione, è quella dei DCCA, *drying control chemical additives*. Esempi di additivi, entrambi largamente impiegati nella tecnica sol-gel, sono la formamide e l'acido ossalico, che determinano un rafforzamento del network e dimensioni delle porosità maggiori e più uniformi. Tutte queste conseguenze nelle caratteristiche della struttura hanno quindi come effetto l'inibizione della frattura.

Un altro tipo di additivo, sempre appartenente alla classe dei DCCA, è il glicerolo. Utilizzato principalmente nei sistemi a base di ossido di alluminio (allumina) e in compositi con matrici di gel di ossido di alluminio, esso funziona da plasticizzante nei processi di asciugatura a freddo. È inoltre in grado di diminuire la pressione capillare e di prevenire la frattura del campione in due modi:

- Formando uno strato superficiale che riduce l'angolo di contatto;
- Conservandosi nei pori più piccoli, a causa della bassa pressione di vapore, che gli impedisce di evaporare.

### 3.4. Asciugatura supercritica

Anche procedendo con un'asciugatura in condizioni supercritiche è possibile evitare la formazione di cricche all'interno del network.

Portando il campione oltre la temperatura critica ( $T_c$ ) e oltre la pressione critica ( $P_c$ ) del liquido, non si distingue più la fase liquida dal vapore: le densità sono le stesse e si eliminano l'interfaccia liquido-vapore e la pressione capillare. Nel processo di asciugatura supercritica (o ipercritica), il sol o il gel umido vengono riscaldati all'interno di un'autoclave in modo però da non far avvenire un cambiamento di fase. Una volta oltrepassato il punto critico, il solvente viene rimosso a temperatura costante maggiore della  $T_c$ .

Il gel ottenuto da tale processo viene chiamato *aerogel*; esso presenta un volume simile a quello del sol di partenza ed una struttura leggermente rafforzata grazie al debole ingrossamento che occorre durante il processo supercritico.

Talvolta, al fine di prevenire il collasso del network, risulta necessario rimuovere un solvente non adatto al trattamento tramite un lavaggio dello scheletro. Per fare ciò, si può per esempio sostituire il liquido nei pori con una sostanza a più basso punto critico, come il biossido di carbonio. Lo svantaggio di questa tecnica è tuttavia che essa richiede numerosi lavaggi del network con solventi intermedi, risultando quindi piuttosto dispendiosa in termini non solo di tempo, ma anche di denaro. Ciò che si ottiene sono strutture aerogel ad una temperatura  $T_c=31^\circ\text{C}$  e pressione  $p_c=7.4\text{MPa}$ .

Gli aerogel sono molto interessanti e sono tuttora oggetto di ricerca per le eccezionali proprietà che presentano. Proprio per questo motivo, i campi di applicazione sono assai diversi: dall'isolamento termico sino ad utilizzi in ambito aerospaziale come filtri interstellari.



**Fig.9** - Componente in aerogel.

#### **4.Curiosità**

Benché la produzione di aerogel sia molto complessa, nel sito [www.aerogel.org](http://www.aerogel.org) si trovano chiare istruzioni per la produzione di manufatti aerogel di ridotte dimensioni. Nessun punto utile alla realizzazione è tralasciato: sono presenti tutti i passaggi dalla preparazione della sospensione colloidale al processo di essiccamento, fino ad un manuale dedicato alla realizzazione di un essiccatore supercritico fatto in casa.

Prodotti realizzati tramite la tecnica sol-gel, dopo il processo di essiccamento, si distinguono dagli ordinari materiali ceramici per la dimensione dell'area superficiale e per la ridotta dimensione dei pori, siano essi xerogel o aerogel. Si noti che il processo può non considerarsi completato con la fase di asciugatura, e talvolta prosegue con il consolidamento della struttura e con la sinterizzazione ad alte temperature. Tuttavia l'evoluzione strutturale che occorre in questi due processi finali, è legata strettamente all'area superficiale e alla porosità ottenuti negli step precedenti.

Nella trattazione quindi non si affronteranno nello specifico tali fasi in quanto, non fanno propriamente parte del metodo che risiede nelle fasi descritte in precedenza, sebbene siano comunque essenziali nella realizzazione di manufatti densi.

## CAPITOLO 6

# Applicazioni

Il metodo sol-gel è molto importante per la realizzazione e la lavorazione dei materiali. Grazie alla sua particolare versatilità, esso soddisfa quelli che sono i tre punti critici della valutazione di una nuova tecnologia:

- Permettere la realizzazione di materiali migliori;
- Produzione di materiali a costo minore;
- Realizzazione di un materiale possibile solamente utilizzando tale metodo.

Tramite metodo sol-gel, è possibile ottenere un'enorme gamma di prodotti: da strutture altamente avanzate fino ad articoli per uso generale. Tutto ciò grazie alla varietà di forme realizzabili e alle basse temperature a cui si svolge il processo, che garantiscono un controllo eccellente della composizione e della microstruttura.

In questo capitolo verranno presentate alcune delle svariate applicazioni del processo sol-gel, in relazione alle proprietà particolari che tale tecnica è in grado di garantire. Prima di fare ciò, si propone un riepilogo dei principali vantaggi e svantaggi del processo.

Vantaggi:

1. Migliore omogeneità rispetto ai materiali grezzi.
2. Migliore purezza rispetto ai materiali grezzi.
3. Temperature di lavorazione inferiori:
  - a. Risparmio energetico;
  - b. Minori perdite nella fase di evaporazione;
  - c. Diminuzione dell'inquinamento atmosferico;
  - d. Bypassare la separazione di fase;
  - e. Bypassare la cristallizzazione.
4. Realizzazione di nuovi tipi di solidi non cristallini grazie alle proprietà uniche dei gel porosi e alla possibilità di realizzare nanocompositi e materiali ibridi.

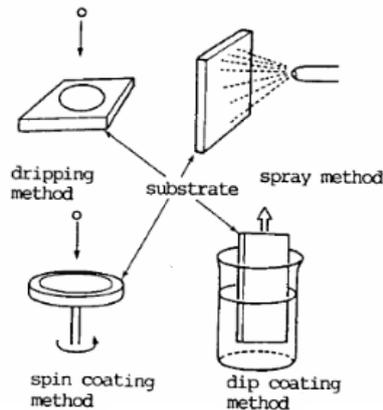
Svantaggi:

1. Costo elevato dei materiali grezzi;
2. Elevata contrazione del materiale durante il processo;
3. Processi che richiedono tempi lunghi.

### 1.Film sottili e rivestimenti

I film sottili e i rivestimenti sono tra le prime applicazioni commerciali del processo sol-gel. Uno degli aspetti fondamentali di tale tecnica infatti è che, prima che avvenga la gelation, il

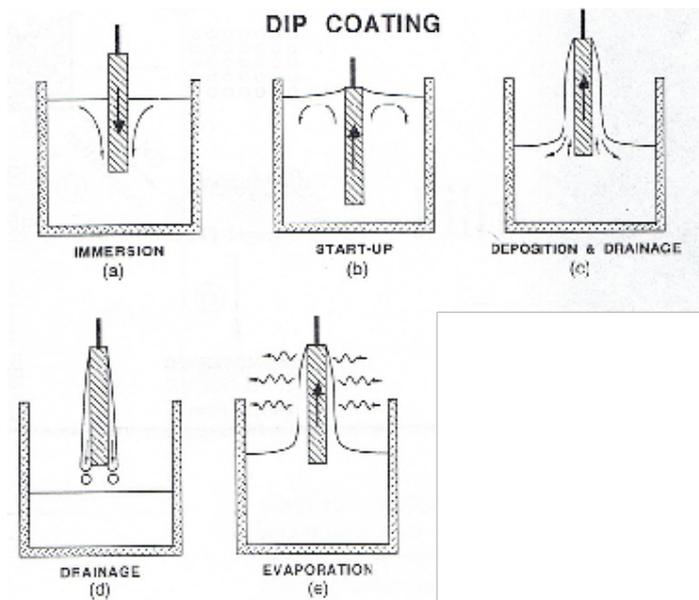
sol fluido è ideale al fine di preparare film sottili, attraverso i comuni processi di *dipping*, *spin coating* o *spraying*. A differenza delle classiche tecniche di fabbricazione di film, come CVD, evaporazione e *sputtering*<sup>26</sup>, il processo sol-gel richiede una quantità di attrezzatura notevolmente inferiore e potenzialmente meno costosa. Oltre a vantaggi dal punto di vista del costo di produzione, il processo sol-gel permette un controllo migliore della microstruttura, della porosità e una notevole area superficiale.



**Fig.1** - Schematizzazione del processo di realizzazione di film col processo sol-gel.  
 (Pacchioni)

### 1.1.Dipping

Il tradizionale processo di *dipping* o *dip coating*, è un processo utilizzato per la deposizione di film sottili su un substrato solido. Esso prevede l'immersione dell'oggetto che si vuole ricoprire



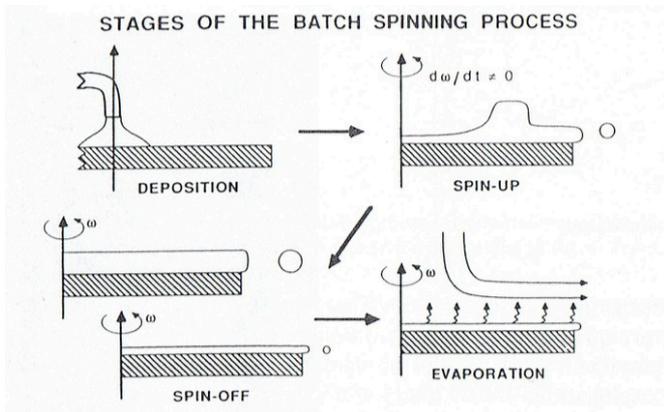
**Fig.2** - Schematizzazione delle fasi del dipping  
 (Brinker & Scherer, 1990, p.796)

26 Lo sputtering (o polverizzazione catodica) è un processo di emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari. Nella pratica gli atomi emessi dal bersaglio si ricondensano sulle superfici interne della camera da vuoto e questo può essere sfruttato per il ricoprimto di manufatti. Basta infatti introdurre il pezzo da trattare nella camera da vuoto per un tempo sufficiente alla formazione di uno strato di materiale emesso dal bersaglio sulla sua superficie. L'industria dei compact disc e dei Blu Ray scrivibili utilizza lo sputtering per la deposizione del sottile strato di alluminio.

in una vasca contenente il sol non ancora trasformato in gel, e successivamente, l'ammollo, l'estrazione e l'asciugatura. Con più precisione il dipping può essere diviso in cinque distinte fasi, come mostrato in Fig.2: immersione, ammollo, deposizione, drenaggio ed evaporazione. Diversi sono i parametri in gioco in questo processo, e che vanno monitorati per controllare lo spessore dello strato depositato, come per esempio la forza di gravità, resistenza viscosa, forze inerziali e tensione superficiale.

### 1.2. Spin coating

Lo *spin coating* è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido piano. Il processo, illustrato in Fig.3, può essere suddiviso in quattro fasi: *deposizione*, *spin-up*, *spin-off* ed *evaporazione*. Una quantità di una soluzione molto diluita viene depositata sul materiale, che successivamente viene messo in rotazione tramite un rotore, al fine di spargere il fluido sul campione per effetto della forza centrifuga. In un primo momento l'accelerazione angolare è positiva (*spin-up*), in modo da depositare la soluzione in maniera uniforme sul manufatto. Successivamente, nella fase di *spin-off*, la velocità angolare diventa costante e lo spessore del fluido si stabilizza. Più fino è lo strato infatti, maggiore è l'adesione superficiale. Infine, si procede con l'evaporazione del solvente ed il consolidamento quindi del rivestimento.



**Fig.3** - Schematizzazione delle fasi dello spin coating.  
(Brinker & Scherer, 1990, p.796)

### 1.3.Applicazioni di film e rivestimenti

La realizzazione di film sottili e di rivestimenti tramite i processi descritti nei paragrafi precedenti e tramite il processo sol-gel, è molto comune. Al fine della comprensione, è utile suddividere l'analisi in funzione ai campi di applicazione finale dei materiali.

### *1.3.1. Film e rivestimenti con funzioni ottiche*

Realizzati sin dagli anni 60-70, i film e rivestimenti simili sono vetri con specifiche proprietà ottiche. L'applicazione più comune è il rivestimento colorato sui cristalli delle automobili, grazie alle proprietà di assorbimento di radiazioni UV, o su bottiglie e piatti, con lo scopo di rendere più semplice il riciclaggio.

Oggi giorno, si sta diffondendo anche l'utilizzo di rivestimenti di silice e ossido di Zirconio ( $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) nei cristalli dei televisori, dei telefono cellulari e dei computer, con lo scopo di aumentarne contrasto e resistenza.

L'industria internazionale Schott AG, leader mondiale nel campo della produzione di materiali ceramici e di cristalli, produce ogni anno milioni di metri quadri di rivestimenti ottici multistrato antiriflesso su vetro, ottenuti da sistemi binari  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , ove l'indice di rifrazione per film solidificati a  $500^\circ\text{C}$  diminuisce con il contenuto di silice.

Infine, oltre ai rivestimenti colorati o riflettenti, questo tipo di film sottili vengono applicati anche a substrati di silicio impiegati nelle celle fotovoltaiche contenenti nano strutture porose di biossido di Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ottenute tramite processo sol-gel.

### *1.3.2. Film e rivestimenti con funzioni elettriche*

Un'ulteriore applicazione riguarda la produzione di memorie ad accesso casuale non volatili, in cui di recente sono stati introdotti film ferroelettrici realizzati tramite processo sol-gel. Inoltre molto importante per l'industria di display al plasma, display a cristalli liquidi e celle solari, è la realizzazione di conduttori in sottili strati trasparenti. Il processo sol-gel rappresenta quindi in tale contesto una valida alternativa alla classica deposizione chimica CVD.

### *1.3.3. Film e rivestimenti con funzioni meccaniche*

La maggior parte di fibre e lamine in plastica sono molto fragili e presentano scarsa resistenza ad abrasione. Usualmente rivestimenti ibridi I/O sono impiegati per proteggere tali strutture o per assicurare l'aderenza con film successivi (appretto di fibre). I film protettivi infatti non solo aumentano la resistenza alla corrosione e all'abrasione, ma migliorano anche l'adesione e aumentano la robustezza del materiale che ricoprono.

27 Per ulteriori informazioni si rimanda al sito web [www.schott.com](http://www.schott.com).

#### 1.3.4. Film e rivestimenti con funzioni chimiche

I film e i rivestimenti a base di silice sono largamente impiegati nell'industria automobilistica per la realizzazione dei cristalli delle automobili, poiché dimostrano un'elevata idrorepellenza, garantendo così una visibilità anche in cattive condizioni. Diversi tipi di film fabbricati tramite sol-gel, sono anche impiegati per proteggere dalla corrosione e ossidazione tramite passivazione<sup>28</sup>; un esempio sono rivestimenti ibridi a base di Silice ( $\text{SiO}_2$ ) con aggiunta di zirconia (ossido di Zirconio,  $\text{ZrO}_2$ ) o di allumina (ossido di Alluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), impiegati nella protezione di superfici piane di acciaio.

## 2. Manufatti monolitici

I monoliti, definiti con il termine *bulk gels* se non soggetti a densificazione, possono essere ottenuti tramite un processo colata in stampi di soluzioni colloidali, gelation, invecchiamento, asciugatura e talvolta vengono sottoposti a trattamenti ad alte temperature. I gel monolitici sono di particolare interesse poiché possono assumere, a temperatura ambiente, diverse forme, anche piuttosto complesse, e solidificare a basse temperature, senza provvedere alla fusione.

Allo stesso tempo però, questi gel presentano notevoli svantaggi, come la facilità di frattura, la notevole contrazione dopo la fase di colata (Fig.5.), e soprattutto i lunghi tempi di processo.

### 2.1. Applicazioni

#### 2.1.1. Monoliti con funzioni ottiche

Materiali sol-gel speciali, come tubi di vetro di  $\text{SiO}_2$  o film  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , sono impiegati nella trasmissione della luce per la realizzazione di rivestimenti di fibre ottiche.

Il processo comincia con il mescolamento della soluzione colloidale con determinati additivi, per poi procede con la gelation, favorita da particolari agenti. Si ottengono in questo modo delle fibre, che vengono successivamente fatte essiccare e consolidare ad alte temperature, rimuovendo così i composti organici ed ulteriori impurità, per essere infine sinterizzate.

Rispetto alla colata ad alta temperatura, questo processo previene la formazione di difetti all'interno della struttura e garantisce un miglior controllo composizionale, fondamentale per la trasmissione fotonica. Tuttavia, allo stato odierno della tecnica, questo processo non sembra

28 La passivazione è un fenomeno elettrochimico che può rallentare o impedire completamente la reazione di corrosione dei materiali metallici, che altrimenti avverrebbe.

avere particolari vantaggi tecnologici rispetto la produzione tramite CVD, sebbene quest'ultima sia in realtà più costosa e non permetta la realizzazione di forme più complesse di quelle cilindriche.

Un'importante applicazione del processo sol-gel inoltre, riguarda la produzione di lenti e filtri ottici per apparecchi laser, come i vetri dopati con neodimio<sup>29</sup> (Nd). Ottenuti tramite processo sol-gel con successiva sinterizzazione, questi cristalli vengono utilizzati nella costruzione di laser ad impulsi molto potenti, che forniscono, ad ogni impulso, potenze dell'ordine del terawatt;

### *2.1.2. Monoliti con funzioni termiche*

Attraverso la tecnica sol-gel a temperature relativamente basse, sono stati sinterizzati Ceramiche mullitici<sup>30</sup>, partendo da network porosi. Gli Aerogel di silice possono essere impiegati per le loro caratteristiche d'isolamento termico sia sotto forma di vetri, sia come lastre da inserire nelle intercapedini dei muri.

### *2.1.3. Monoliti con funzioni meccaniche*

Studiate come materiali strutturali grazie al basso coefficiente di espansione, le strutture a base di silice e zirconia stabilizzata con ossido di Ittrio ( $Y_2O_3$ ) ottenute tramite processo sol-gel, presentano anche un'elevata resistenza alla frattura ed eccellenti stabilità e longevità. A partire da silice ( $SiO_2$ ), sono stati realizzati anche dei composti *ormosil*. Queste sostanze, silice o silicati organicamente modificati, normalmente impiegati in strutture ibride hanno mostrato notevole resistenza a frattura e durezza.

Al fine di migliorare alcune proprietà fisiche e chimiche di un materiale, o di introdurre specifiche funzionalità, si provvede spesso all'introduzione di particolari ossidi o di composti organici all'interno di matrici silicee.

### *2.1.4. Monoliti con funzioni chimiche*

Un metodo di analisi largamente diffuso, che ha come scopo la divisione di due o più composti presenti all'interno di un solvente, è la cromatografia liquida ad alta prestazione (o ad alta pressione). Tale metodo, protagonista di notevoli innovazioni grazie al processo sol-gel, è basato sull'utilizzo di colonne silicee fortemente impaccate, lungo le quali scorre il fluido che

29 Il neodimio è l'elemento chimico di numero atomico 60 e simbolo Nd. È uno dei più reattivi e si ossida rapidamente all'aria coprendosi di una patina di ossido che desquamandosi espone all'azione ossidante dell'aria nuovi strati di metallo fresco.

30 La mullite è un silicato di alluminio generata dal metamorfismo di una roccia argillosa per contatto con una massa ignea ad alta temperatura. Lo stesso composto si può ottenere durante la lavorazione dei materiali ceramici, per interazione tra i minerali argillosi, l'ossido di alluminio e la silice a temperature superiori a 1400 °C.

si vuole analizzare. Grazie ad esso è stato possibile realizzare un nuovo tipo di colonne monolitiche composte da un singolo network poroso di silice, migliorando notevolmente la qualità dell'analisi.

I Gel porosi sono inoltre spesso impiegati come catalizzatori per via dell'estesa area superficiale che presentano.

### **3.Polveri**

Le polveri sono il punto di partenza per molti processi atti alla realizzazione di materiali ceramici policristallini. Tramite il processo sol-gel si possono realizzare quindi polveri che, oltre a risultare omogenee dal punto di vista dimensionale, presentano un elevato controllo strutturale. Con i tradizionali metodi di precipitazione, trasformazione di fase o aerosol infatti la diversità nella forma e nella grandezza delle particelle ottenute rappresentano uno svantaggio quando si vogliono realizzare densi manufatti ceramici. Al contrario, tramite idrolisi e parziale condensazione (interrompendo la reazione di polimerizzazione quando si raggiunge la dimensione dei cluster desiderata), si possono ottenere sfere monodimensionali dell'ordine del nanometro, che normalmente vengono impiegate per ottenere un "verde" (insieme di polveri debolmente legato) che risulti più compatto e sinterizzabile più facilmente.

Polveri ottenute dal processo sol-gel si rivelano un'ottima alternativa alle polveri tradizionali, anche in quei casi ove è necessario un elevato controllo della composizione e della struttura del materiale di partenza. Purtroppo per gli elevati tempi richiesti dalla realizzazione ed i notevoli costi di processo, ne hanno sfavorito lo sviluppo.

Infine, un'ultima interessante osservazione può essere fatta sull'utilizzo di sfere di dimensioni colloidali al fine di modificare le proprietà meccaniche di un materiale.

#### 3.1.Applicazioni

A partire da polveri ottenute tramite sol-gel, è possibile realizzare lenti speciali o superconduttori ad elevate temperature.

Tuttavia, l'applicazione più degna di nota delle polveri sol-gel, riguarda la produzione di abrasivi.

Grazie all'alta fragilità dei gel nella fase di asciugatura infatti, la produzione di particelle abrasive risulta energeticamente meno dispendiosa rispetto alla tradizionale frantumazione di cristalli. I grani abrasivi sono solitamente realizzati tramite la frantumazione del gel a base di allumina e successivo riscaldamento delle polveri, ottenendo  $\alpha$ -allumina.

## 4. Fibre

In alternativa ai tradizionali processi, partendo da gel particolarmente diluiti, è possibile intervenire con un congelamento unidirezionale immergendo lentamente la struttura in un bagno a temperatura molto bassa, ottenendo così fibre utilizzabili come rinforzo. Vengono realizzate con questo metodo fibre commerciali di allumina, zirconia o titania, il cui vantaggio sta nella possibilità di ottenere anche in condizioni ambientali, ciò che normalmente richiederebbe temperature molto elevate.

Vi è inoltre anche la possibilità di ottenere strutture irraggiungibili con i metodi tradizionali, come fibre di vetro contenenti più del 20% di zirconia. Nel processo di realizzazione di tale materiale, il passaggio da struttura cristallina tetragonale a monoclina<sup>31</sup>, in condizioni normali di fusione e raffreddamento, causerebbe la cricatura della matrice.

## 5. Compositi

Grazie alle basse temperature che caratterizzano gli step principali, il processo in analisi si adoperava molto bene alla realizzazione di materiali ibridi organico-inorganico I/O, ma anche compositi ceramico-metallici.

Tuttavia, la contrazione del gel e la sua fragilità sono causa di tensioni, che rendono difficoltosa la realizzazione di matrici ceramiche di gel che non incorrano in cricche vicino alla fase metallica rinforzante.

Compositi ceramico-metallici sono comunque impiegati in ambito ottico per la realizzazione di sensori o cristalli fotocromatici, mentre, assai più interessante e ricca di prospettive in ambito biomedicale, è la possibilità di inglobare in matrice inerte le molecole organiche.

## 6. Membrane porose

La piccola dimensione dei pori fa sì che le membrane in gel siano spesso utilizzate come filtri o separatori come, per esempio, nella microfiltrazione dell'acqua, del latte o di bevande in genere. Grazie alla notevole area superficiale però, i gel sono anche impiegati sotto forma di membrane, come catalizzatori in sistemi in reazione.

<sup>31</sup> In una struttura cristallina tetragonale due degli assi hanno uguale lunghezza e il terzo è più lungo o più corto. Tutti e 3 gli angoli che formano sono retti. Nella struttura monoclinica invece i 3 assi sono di diversa lunghezza. Un asse è perpendicolare al piano formato dagli altri due, che formano tra loro angoli diversi da 90°.

## 7.Applicazioni biomedicali

Tramite il processo sol-gel, possono essere realizzati materiali utili ad applicazioni biomedicali grazie all'intrappolamento di molecole biologiche o tessuti vivi all'interno di matrici ibride o di ossidi di natura metallica. I composti che possono essere introdotti nei gel sono:

- Proteine come enzimi o antibiotici;
- Microorganismi come batteri o funghi;
- Tessuti viventi;
- Sostanze antibatteriche.

I gel porosi ottenuti in questo modo, sono ambienti perfetti per ospitare queste entità biologiche, grazie all'elevata porosità e alla possibilità di controllare la dimensione dei pori.

L'effetto delle sostanze contenute nel gel si rivela nel momento avviene il contatto con un altro substrato, permettendo il passaggio dei composti attraverso i pori.

Un esempio può essere la sintesi di materiali biologici per mezzo di microorganismi produttori intrappolati e immobilizzati all'interno di gel di silice in specifiche soluzioni.

Nel momento in cui, all'interno del network di silice vengono inseriti degli agenti antibatterici, può avvenire non solo la generazione di enzimi e proteine come emoglobina o lipasi, ma anche la purificazione dell'ambiente. Alcuni studi inoltre, inserendo all'interno del network del materiale biologico vivo, hanno permesso di osservare come la struttura sia in grado di preservare le cellule innestate. I gel trasparenti a base di silice sembrano quindi costituire un utile strumento biologico, al fine di studiare l'evoluzione di tessuti vivi.

A livello pratico, il processo sol-gel è tuttora impiegato nella diagnosi di svariate patologie, con la realizzazione di gel con specifiche proteine intrappolate all'interno o marcatori fluorescenti. A titolo d'esempio, i gel di silice con all'interno antigeni di *echinococcus*<sup>32</sup> mischiati con siero umano, hanno permesso ai ricercatori di osservare l'associazione tra anticorpo e antigene nei pazienti infetti e diagnosticare così la malattia.

32 Le echinococcosi sono antro-po-zoonosi parassitarie causate dalla forma larvale di varie specie di elminti cestodi, del genere *Echinococcus*.



## CONCLUSIONI

Si è visto quindi nei capitoli precedenti come il processo sol-gel sia una tecnica molto elaborata ma allo stesso tempo permetta la realizzazione di materiali che rispondano in maniera adeguata alle richieste dell'utente.

Attraverso una sequenza di idrolisi, condensazione, gelation, invecchiamento e asciugatura si possono ottenere ceramici di alta qualità tramite una lavorazione molto delicata dal punto di vista del monitoraggio, che permette allo stesso tempo di non incorrere in cricche nel prodotto finale, che ne comprometterebbero la funzionalità.

I ceramici sono infatti oggi tra i materiali più utilizzati in ambito industriale ed è stato analizzato come riescano a soddisfare i campi di applicazione più diversi: dalla più semplice produzione meccanica, passando per il quotidiano con la filtrazione dei liquidi, fino all'ambito medico, dove il progresso verso nuove tecniche più avanzate è fondamentale.



## BIBLIOGRAFIA

- C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, (1989).
- H.K. Henisch, Crystal Growth in Gels, (Penn. State Univ. Press, University Park, Pa., 1970).
- R.K. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley, New York, 1979).
- K.J. McNeill, J.A. DiCaprio, D.A. Walsh, R.F. Pratt, J. Am. Chem. Soc (1980).
- E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, Molecular Characterization of Composite Interfaces, ed. H. Ishida e G. Kumar (Plenum, New York, 1985).
- E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, Non-Crystalline Solids (1986).
- K.A. Andrianov, Metal Organic Polymers (Wiley, New York, 1965).
- P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953).
- B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys., (1949).
- P.G. de Gennes, Biopolymers, (1968).
- L.L. Hench, J.K. West, The Sol-Gel Process, Chemical review (1990, 90, 33-72).
- R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids (Wiley, New York, 1983)
- D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, Adv. Polym. Sci. (1982)



# SITOGRAFIA

<http://www.chim.unipr.it/lab-vetro/solgel.htm>

<http://www.aerogel.org>