

3. PRÍPRAVA GÉLOV Z KYSELINY KREMIČITEJ

Sú dve hlavné možnosti prípravy SiO₂-gélov, líšiac sa podľa typu použitých východiskových látok. Prvým možným prekursorom sú vodné roztoky kyseliny kremičitej alebo kremičitanov, druhým sú alkokoxy kremíka.

3. 1. Polykondenzácia vodných roztokov kyseliny kremičitej a kremičitanov

Vo vodných roztokoch kyseliny kremičitej je možno identifikovať niekoľko typov iónov: Si₄O₈(OH)₆²⁻, Si₄O₈(OH)₄⁴⁻, SiO(OH)₃⁻, SiO₂(OH)₂²⁻. Ich zastúpenie v roztoku je závislé na pH a koncentrácii kremíka. Ich distribúciu v závislosti na pH ukazuje obr. 3. 1., z ktorého vyplýva, že pri pH < 7 je prítomná ako hlavná zložka Si(OH)₄. Nad pH = 7, vznikajú ďalšie ióny v dôsledku hydrolyzy kyseliny kremičitej:



pričom, hlavným iónom je SiO(OH)₃⁻. Nakoľko tento ión je veľmi slabá kyselina, SiO₂(OH)₂²⁻ sa pozoruje v značných množstvách až nad pH 12.

Kyselinu kremičitú je možno pripraviť oksylením vodných roztokov kremičitanov alkalických kovov:



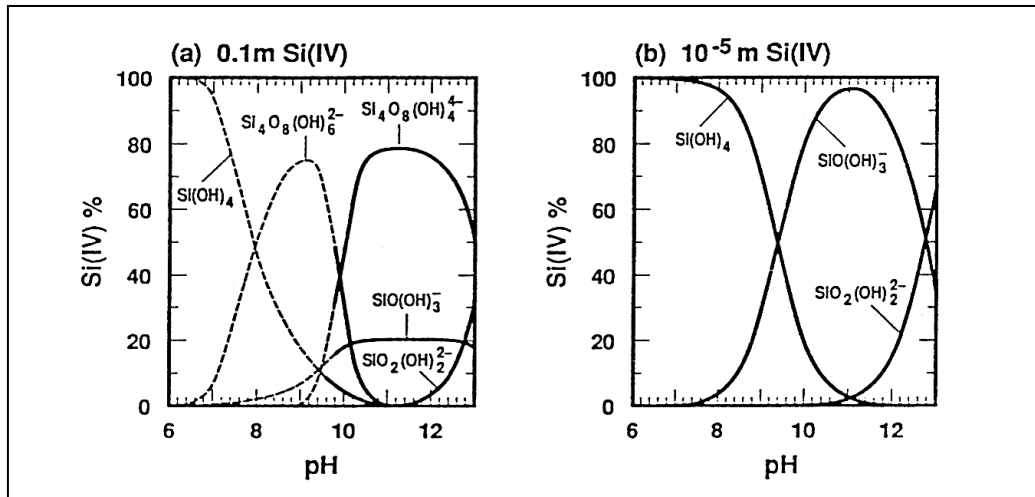
Druhá možnosť je hydrolýza esterov:



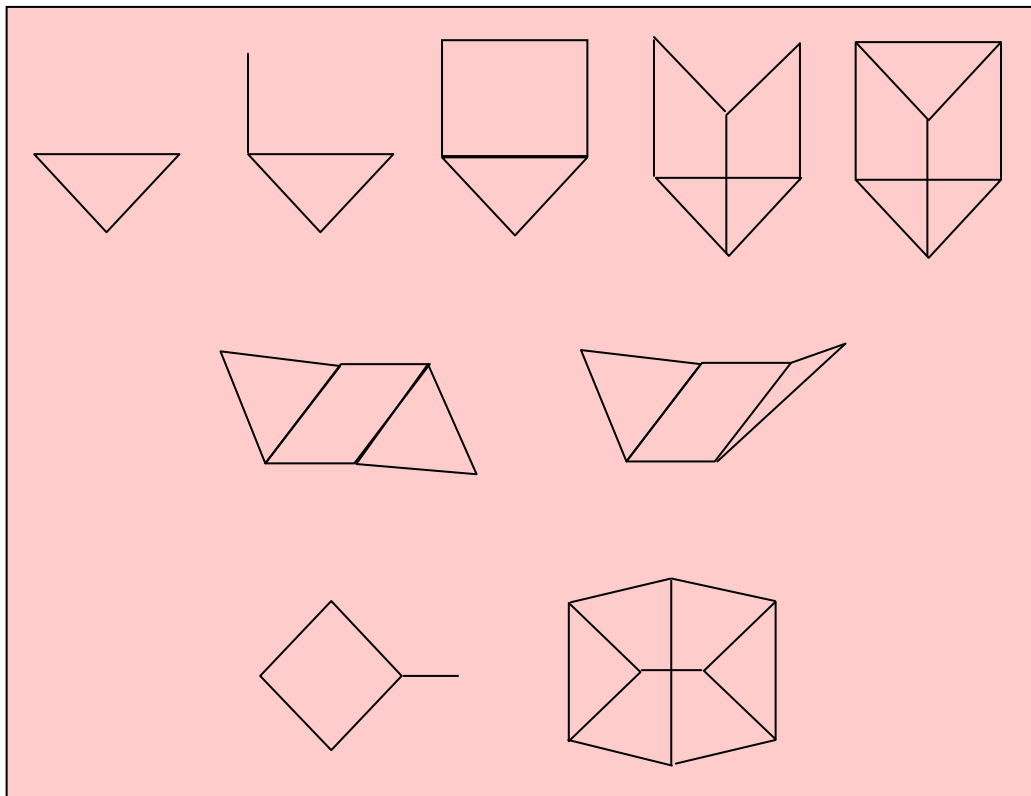
Charakteristickou vlastnosťou kyseliny kremičitej je, že pri reakcii vzniká ako monomérený produkt, ktorý postupom času vytvára stále väčšie častice. Tento jav bol v minulosti spozorovaný na schopnosti difúzie kyseliny kremičitej cez rôzne typy živočíšnych a rastlinných membrán. So starnutím roztoku tejto kyseliny sa však zistilo, že rýchlosť difúzie sa s časom výrazne znižovala, až do jej úplného zastavenia. Proces starnutia týchto roztokov je doprevádzaný ich postupným zahusťovaním až do fázy vzniku gélu. Až do roku 1979 sa predpokladalo, že za tento jav je zodpovedná polymerizácia $\text{Si}(\text{OH})_4$ na priečne zosieťované reťazce siloxánov. Na základe tohoto predpokladu sa verilo, že polymerizácia kyseliny kremičitej je analógiou tvorby organických polymérov. V roku 1979 bolo R. K. Ilerom dokázané, že takáto analógia neexistuje. Zásadný rozdiel kondenzácie kyseliny kremičitej oproti kondenzácii organických monomérov je v tom, že pri polymerizácii kyseliny kremičitej dochádza ku vzniku diskrétnych častíc, ktoré v ďalších fázach aglomerujú za vzniku reťazcov. Podľa toho bola navrhnutá aj chronologická postupnosť tvorby gélu:

1. Prvá etapa predstavovala tvorbu častíc z monomérov
2. V druhej etape dochádzalo ku rastu častíc
3. V poslednej etape dochádza k tvorbe reťazí a ich zosieťovaniu

Pre identifikáciu častíc, vznikajúcich v prvej etape tvorby gélu, boli využité potenciometrické metódy, papierová chromatografia a NMR. Takto bolo v roztokoch kremičitanu draselného pri koncentrácii $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ dokázaných dvanásť druhov základných častíc, obsahujúcich jeden až osem atómov kremíka. Hlavnými jednotkami boli: monomér, dimér, lineárny a cyklický trimér, substituovaný cyklický trimér, cyklický tetramér a prizmatický hexamér. Na obr. 3. 2. sú zobrazené niektoré z častíc, nachádzajúce sa v roztoku s molárnym pomerom $\text{K} : \text{Si} = 1,0$, identifikované metódou ^{29}Si NMR.



Obr. 3. 1. Prítomnosť jednotlivých iónov v roztoku v závislosti na pH. (Vodné roztoky s koncentráciou kremíka $c_{\text{Si}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (vľavo) a $c_{\text{Si}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (vpravo))

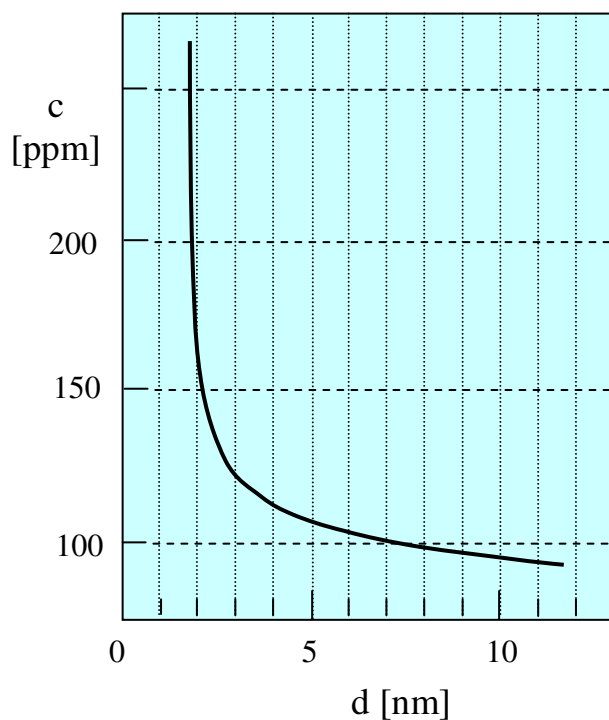


Obr. 3. 2. Častice prítomné vo vodnom roztoku kremičitanu draselného s molárnym pomerom K : Si = 1,0 pri koncentrácii kremíka $1,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, identifikované metódou NMR. Vo vrcholoch útvarov sú umiestnené atómy kremíka viazané na atómi kyslíka

3. 2. Tvorba častíc

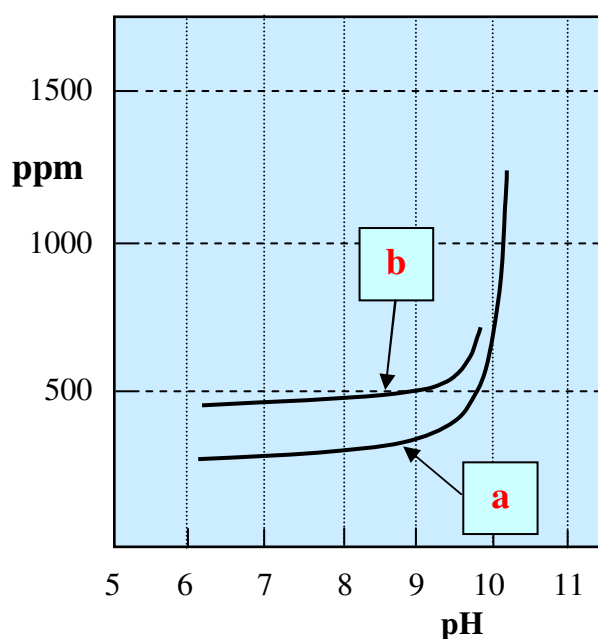
Aglomerácia monomérov na častice sa riadi všeobecným pravidlom dosiahnutia maximálneho počtu Si-O-Si väzieb a minimalizovaním počtu koncových –OH skupín. Znamená to, že v roztoku kyseliny kremičitej prednostne vznikajú kompaktné trojrozmerné častice s –OH skupinami na ich vonkajšom povrchu. Tieto častice sa stávajú zárodočnými nukleačnými centrami. Postupne v dôsledku aglomerácie sa znižuje počet častíc, pričom dochádza ku zväčšovaniu priemeru zostávajúcich častíc. Vznik častíc a ich spätné rozpúšťanie sú reverzibilné deje. Rast častíc je uprednostňovaný aj z toho dôvodu, že vzhľadom na väčšie zakrivenie povrchu malých častíc je ich rozpustnosť vyššia, ako rozpustnosť veľkých častíc (obr. 3. 3.). V dôsledku toho, zvýšenie teploty spravidla podporuje vznik častíc s väčším priemerom.

Ako ukazuje obr. 3. 4., rozpustnosť častíc je závislá aj na hodnote pH. Pri nízkych hodnotách, napr. pH = 2, je výrazne nižšia ako pri pH = 8.



Obr. 3. 3. Vplyv veľkosti častíc (d) amorfneho SiO_2 na jeho rozpustnosť vo vode (c) pri teplote $25\text{ }^\circ\text{C}$

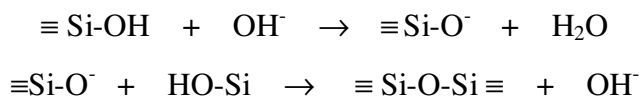
Veľkosť sekundárne vzniknutých aglomerovaných častíc vo vodných roztokoch kyseliny kremičitej a kremičitanov je do značnej miery ovplyvňovaná aj hodnotou pH. Všeobecne platí, že zväčšovanie priemeru častíc sa pozoruje pri vyšších hodnotách pH (7 - 10). Naopak priestorové sieťovanie malých častíc prevláda pri $\text{pH} < 7$ a je podporované prítomnosťou kationov Na^+ a K^+ . Ako je vidieť z obr. 3. 5., následný proces tvorby sietí z častíc je taktiež ovplyvňovaný hodnotou pH. Na obrázku vidieť, že tvorba týchto sietí je v prvom štádiu ovplyvňovaná veľkosťou primárnych častíc. Z hľadiska závislosti na hodnote pH existujú dva kvalitatívne odlišné mechanizmy polymerizácie. Prvý prebieha pri $\text{pH} 2 - 7$ a druhý pri pH honote vyššej ako 7.

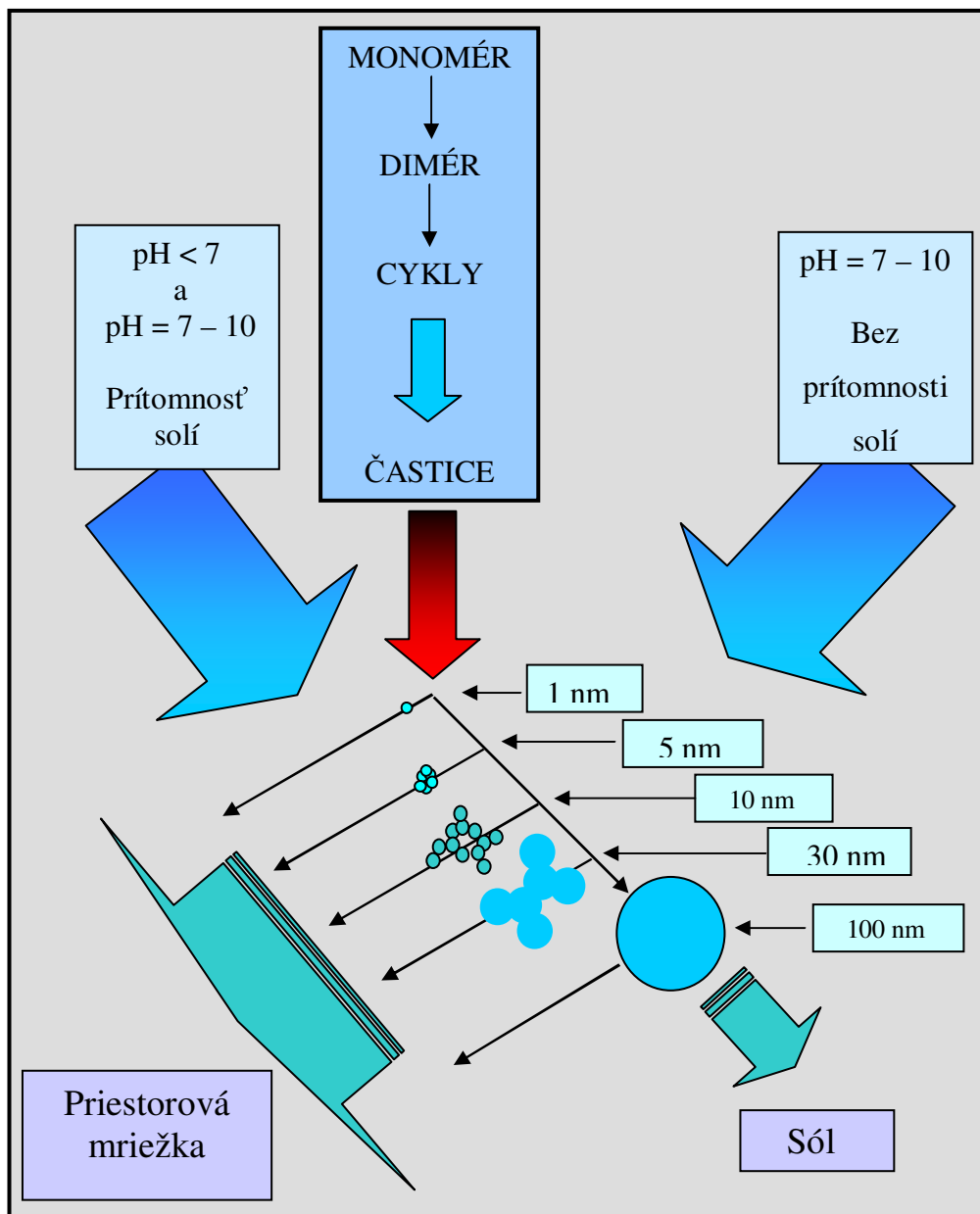


Obr. 3. 4. Rozpustnosť amorfného SiO_2 v závislosti od pH pri $22\text{ }^\circ\text{C}$ (a) a $90\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

3. 3. Polymerizácia pri $\text{pH} 2 - 7$

Doba gelácie od $\text{pH} = 2$ smerom k vyšším hodnotám klesá. Preto sa predpokladá, že stupeň kondenzácie je proporcionálny koncentrácii $-\text{OH}$ skupín. Polymerizácia v uvedenom rozsahu hodnôt pH prebieha podľa dvoch schém:





Obr. 3. 5. Schéma polymerizácie vodných roztokov SiO_2 v kyslom a zásaditom prostredí

Polymerizácia podľa druhej rovnice prebieha prednostne medzi časticami s vysokým stupňom kondenzácie. Rýchlosť prvej reakcie je podstatne vyššia ako rýchlosť druhej reakcie. Rýchlostné konštanty druhej reakcie sa poriadkovo líšia podľa počtu atómov kremíka u reaktantov na ľavej strane rovnice. Rýchlosť dimerizácie je pri týchto pH nižšia ako rýchlosť reakcií, ktoré poskytujú ďalšie členy homologického radu. Preto v roztoku rýchlo vznikajú triméry a tetraméry. U týchto je, vzhľadom na malú geometrickú vzdialenosť medzi koncovými atómami, vysoká pravdepodobnosť vzniku cyklických

produktov. Trojčlenné kruhy sú však pri týchto hodnotách pH, vzhľadom na značnú deformáciu väzbových uhlov Si-O-Si, značne nestabilné.

Hodnoty pH roztoku ovplyvňujú nielen rýchlosť polymerizačných reakcií podieľajúcich sa na vzniku a raste častíc, ale tým že ovplyvňujú náboj na časticiach, ovplyvňujú aj priebeh ich agregácie. Rovnaký náboj na časticiach spôsobuje ich vzájomné odpudzovanie a tým aj zníženie rýchlosti agregácie. Naopak pri pH hodnotách 1 až 3, ktoré sú blízke izoelektrickému bodu kyseliny kremičitej (pH = 2,5) je možné pozorovať rýchly nárast rýchlosti rastu častíc a ich agregácie. U týchto sólov sa priemerná veľkosť častíc pohybuje v rozsahu 2 až 4 nm.

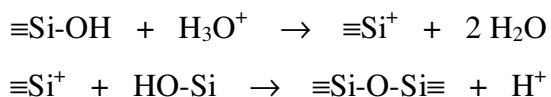
3. 4. Polymerizácia nad pH = 7

V roztokoch s pH vyšším ako 7 prebieha polymerizácia podobným mechanizmom, ako v predchádzajúcom prípade. Zásadný rozdiel je však v tom, že častice sú ionizované, v dôsledku čoho sa vzájomne odpudzujú čím je agregácia značne sťažená. Preto k rastu častíc dochádza skôr interakciou s monomérmi. Pri pH > 7 vznikajú v roztoku častice s veľkosťou 1 až 2 nm v priebehu niekoľkých minút. Nad pH = 12 je však väčšina silanolových skupín deprotonizovaná a tak častice obsahujú prednostne cyklické triméry a tetraméry.

Spätaná rozpustnosť častíc aj v slabozásaditých roztokoch je vysoká a preto dochádza k rýchlemu nárastu veľkosti častíc. Ich konečná veľkosť je závislá na teplote a pohybuje sa v rozsahu 5 až 150 nm. Vzhľadom na výraznú teplotnú závislosť rozpustnosti SiO₂, zvýšenie teploty podporuje vznik veľkých častíc.

3. 5. Polymerizácia pri pH < 2

Stupeň polymerizácie pri veľmi nízkych hodnotách pH je proporcionálny koncentrácii H₃O⁺ iónov. Mechanizmus polymerizácie v prítomnosti kyselín, vyjadruje nasledovná schéma:



Rýchlosť tvorby gélu je pri týchto hodnotách pH obyčajne nízka a stavebné častice sa vyznačujú malým priemerom. Jeden z dôvodov malej veľkosti častíc je aj veľmi nízka rozpustnosť SiO_2 pri týchto hodnotách pH. Zvýšenie priemeru častíc, ako aj skrátenie času gelácie, je možné dosiahnuť prídavkom HF, ktorá zvyšuje rozpustnosť oxidu kremičitého.