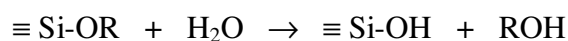
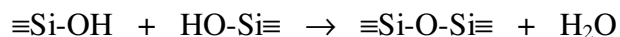
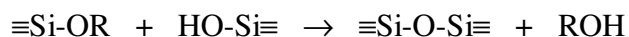


## 4. PRÍPRAVA GÉLOV Z ALKOXIDOV KREMÍKA

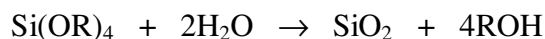
V súčasnosti najčastejšie využívané metódy prípravy anorganických sál-gélových produktov vychádzajú z alkoxidov. Na vzniku gélu sa podieľajú dve reakcie, hydrolýza:



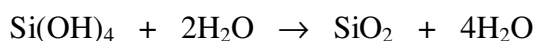
a kondenzácia:



Obe reakcie sú reverzibilné. Spätná reakcia hydrolýzy je esterifikácia a spätne reakcie kondenzačných reakcií sú alkoholýza a hydrolýza. Vznik gélu zahajuje prvá reakcia (hydrolýza alkoxidov), avšak z výnimkou počiatkovej fázy, v priebehu tvorby gélu všetky parciálne deje prebiehajú súčasne. Celkovú reakciu možno vyjadriť reakčnou schémou:



Z nej vyplýva, že pre hydrolýzu jednej molekuly alkoxidov sú potrebné dve molekuly vody. V dôsledku kondenzačnej reakcie sa však uvoľňujú štyri molekuly vody:



z čoho vyplýva, že pre hydrolýzu jednej molekuly alkoxidov sú postačujúce dve molekuly vody. Pri laboratórnych, ale aj priemyselných prípravách gélov sa však málokedy

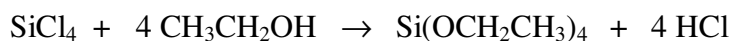
používajú stechiometrické množstvá vody. Molárne pomery  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}$  sa v nich pohybujú vo veľkom intervale od 1 po 50.

Na prvý pohľad sa zdá, že vzhľadom na vyššie uvedený malý počet reakcií zúčastňujúcich sa na tvorbe gélu, jedná sa o jednoduchý dej. Opak je pravdou. Hlavným dôkazom tohoto tvrdenia je to, že sól-gélovými postupmi je možné pripraviť obrovské množstvo rôznych produktov s plynule sa meniacimi fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Hlavný dôvod takejto pestrosti produktov je jednak to, že obe reakcie podieľajúce sa na vzniku gélu, pozostávajú z niekoľkých parciálnych dejov a ďalej to, že modifikácie priestorovej výstavby tuhej kostry gélu, závislé na podmienkach prípravy gélu, nemajú takmer žiadne obmedzenia.

Jedna z najčastejších metód ovplyvňovania štruktúry sól-gélových produktov je voľba množstva vody v reakčnej zmesi. V rámci vyššie uvedeného intervalu molárnych pomerov  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}$  (1~ 50), je možné dosiahnuť vysokú variabilitu štruktúr tuhého skeletu gélov. Napríklad pri kyselinou katalyzovanej hydrolyze, pri nízkych pomeroch  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}$ , vznikajú slabo zosieťované sóly. Naopak, zásadami katalyzovaná hydrolyza s vysokým pomerom  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}$ , vedie k sólom s vysokým stupňom kondenzácie. Medzi týmito dvoma extrémami existuje obrovské spektrum produktov, líšiacich sa štruktúrou a fyzikálnymi vlastnosťami.

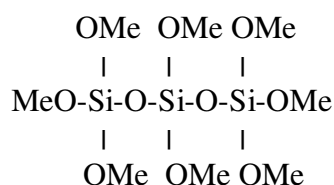
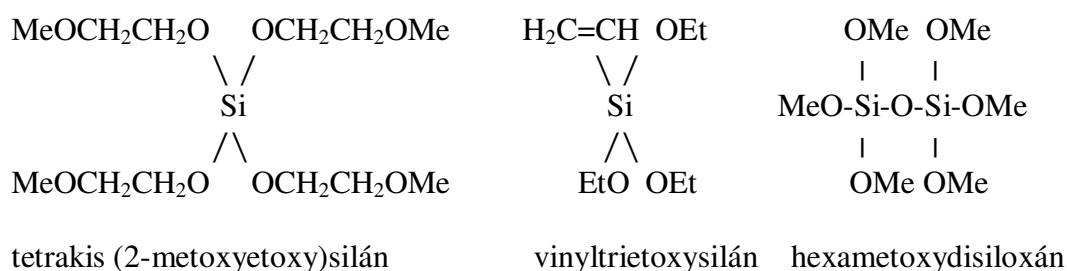
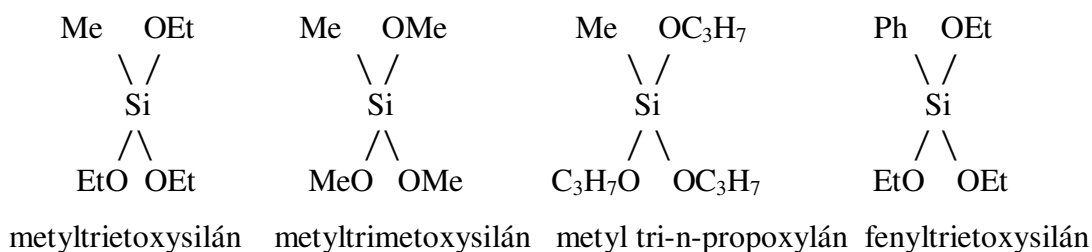
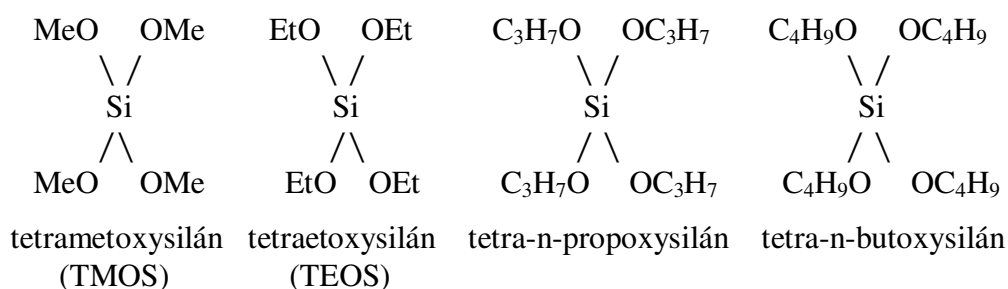
#### 4. 1. Východiskové látky

Najčastejšie používanými alkoksidmi pre prípravu gélov sú tetraalkoxisilány, zvlášť tetrametoxysilán (TMOS) a tetraetoxysilán (TEOS). Tradičnou metódou ich prípravy je reakcia chloridu kremičitého s bezvodými alkoholmi, napríklad TEOS sa pripravuje reakciou  $\text{SiCl}_4$  s etanolom:



Celkový počet známych prekurzorov je približne 60.

Dôležité prekurzory pre prípravu kremičitých gélov sú tieto:



oktametoxytrisiloxán

Z hľadiska mechanizmu ďalej diskutovaných reakcií je dôležitá prítomnosť resp. neprítomnosť nehydrolyzovateľných metylových, etylových alebo iných skupín viazaných priamo na atóm kremíka. Polysiloxány s lineárnou štruktúrou ( $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_3$ ) prípadne cyklické polysiloxány ( $\text{Si}_8$ ) nie sú však pre prípravu  $\text{SiO}_2$ -gélov typické prekurzory.

## 4. 2. Hydrolýza

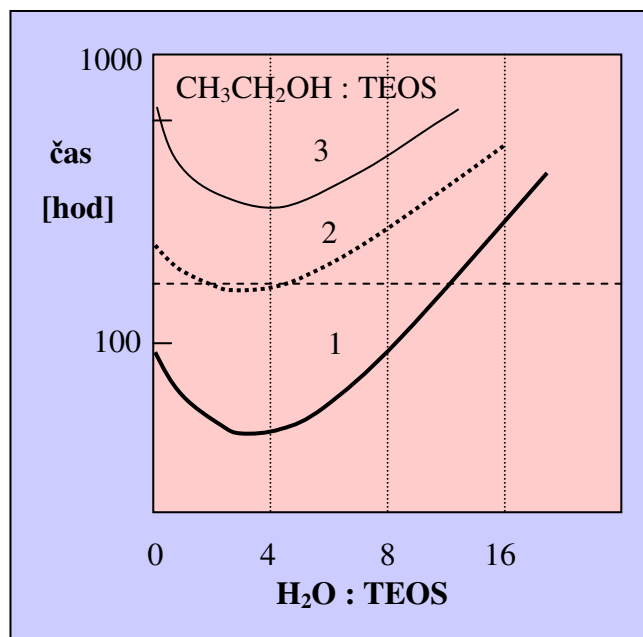
Hydrolýza alkoxidov môže prebiehať ako v kyslom, tak aj zásaditom prostredí. V oboch prípadoch sa však ako reakčné rýchlosti, tak aj vlastnosti produktov, značne odlišujú. Dôležitým faktorom ovplyvňujúcim priebeh hydrolýzy je aj výber média, v ktorom sa reakcia uskutočňuje.

### 4. 2. 1. Vplyv rozpúšťadiel

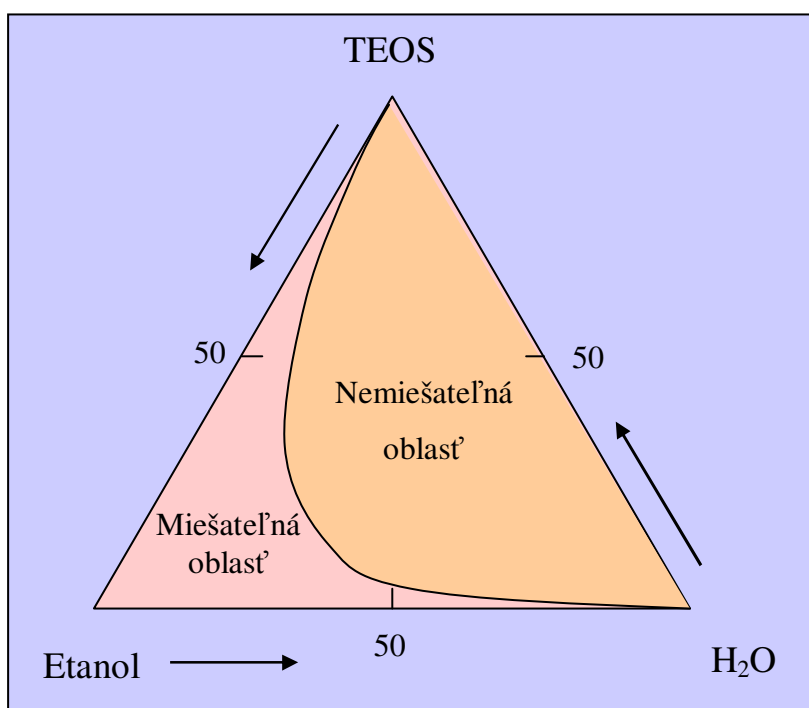
Hydrolýza alkoxisilánov môže prebehnúť pri ich styku s vodnými parami, ale najčastejšie sa využívajú reakcie v homogénnom kvapalnom prostredí, obsahujúcom alkoxisilán, vodu a rozpúšťadlo.

Ako rozpúšťadlo sa používajú rôzne organické kvapaliny, ako napríklad metanol, etanol, acetón, dioxán, formamid ( $\text{CH}_3\text{ON}$ ), dimetylformamid ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) a tetrahydrofurán ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ). Všeobecne, tieto kvapaliny je možno rozdeliť do kategórií polárnych protických (napr. voda, metanol a formamid), polárnych aprotických (dimetylformamid, acetonitril) a nepolárnych aprotických. Posledná skupina je reprezentovaná najmä dioxánom. Použitím rozpúšťadiel je možné dosiahnuť vyšší stupeň homogenizácie reakčnej zmesi, ako aj reguláciu reakčnej rýchlosti hydrolýzy (obr. 4. 1.). Oblasť použiteľných koncentrácií jednotlivých zložiek reakčnej zmesi je však daná obmedzenou miešateľnosťou alkoxidu, vody a alkoholu. Oblasti vzájomnej miešateľnosti a nemiešateľnosti kvapalín reakčnej zmesi TMOS vody a etanolu ukazuje obr. 4. 2.

Výber rozpúšťadiel sa riadi tiež požiadavkami na štruktúrne vlastnosti produktu, z čoho vyplývajú určité obmedzenia pre použitie organických kvapalín, z jednotlivých vyššie uvedených skupín rozpúšťadiel. Napríklad, pri zásadami katalyzovanej kondenzácii, aprotické rozpúšťadlá nedovoľujú tvorbu vodíkových mostíkov. Dôsledkom toho je veľké zvýšenie rýchlosti kondenzácie, s následkom vzniku veľkých sférických častíc. Ďalší vplyv výberu a koncentrácie použitého rozpúšťadla súvisí s obmedzením spätného posunu rovnováhy hydrolýzy smerom k východiskovým látkam (obmedzenie esterifikácie).



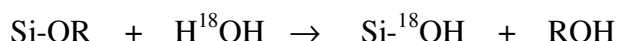
**Obr. 4. 1.** Vplyv molárneho pomeru H<sub>2</sub>O : TEOS na dobu gelácie pri rôznych molárnych pomeroch etanolu a TEOS



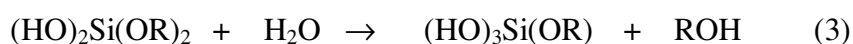
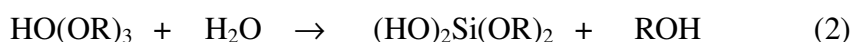
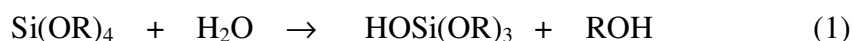
**Obr. 4. 2.** Fázový diagram vzájomnej miešateľnosti TEOS, etanolu a vody

#### 4. 2. 2. Hydrolýza katalyzovaná kyselinami

Hydrolýza so substechiometrickými a stechiometrickými množstvami vody prebieha v kyslom prostredí takmer okamžite. I keď mechanizmus tejto reakcie sa môže líšiť podľa typu použitej kyseliny, všeobecne sa predpokladá elektrofilný mechanizmus reakcie, pri ktorej  $H^+$  ión atakuje kyslík siloxánovej skupiny a v konečnej fáze sa nahrádza alkoxy skupina -OR hydroxylovou skupinou. S použitím vody obsahujúcej nuklid  $^{18}O$ , hydrolýzu možno znázorniť schémou:



Ako príklad kyselinou katalyzovanej hydrolýzy, je reakcia tetraetoxysilánu vo vodnom roztoku HCl:

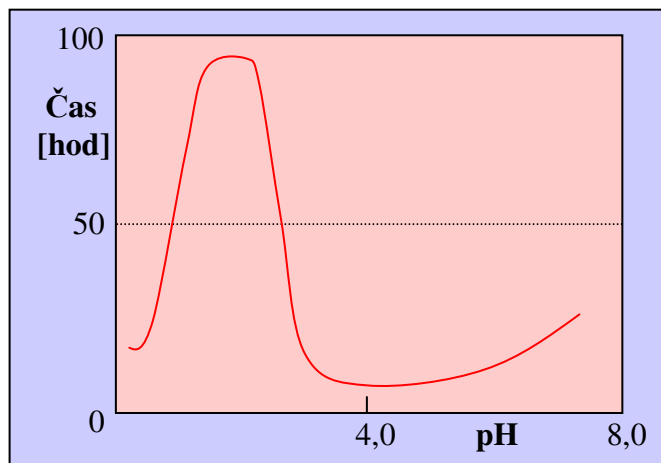


Pomery rýchlostných konštánt druhej, tretej a štvrtej reakcie ku rýchlostnej konštante prvej reakcie sú v pomeroch 5:12:5. Z toho vyplýva, že úbytok reakčného produktu  $(HO)_2Si(OR)_2$  je najrýchlejší. Na základe rovnovážnych konštánt je možné predpokladať ireverzibilnú povahu prvých dvoch stupňov hydrolýzy; v ďalších dvoch reakciách dochádza ku spätnej esterifikácii produktov hydrolýzy.

Pre hydrolýzu je najčastejšie používaným kyslým katalyzátorom kyselina chlorovodíková, namiesto nej je však možné použiť aj iné kyseliny, ako napríklad  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$  alebo HF. S výnimkou kyseliny fluorovodíkovej, konečný čas tvorby gélu však nie je významne ovplyvňovaný typom použitej kyseliny. Vplyv pH hodnoty na gelačný čas ukazuje obr. 4. 3.

Tvorba gélu v prítomnosti HF je obvykle výrazne nižšia. V tomto prípade sa predpokladá, že  $F^-$  anión atakuje priamo atóm kremíka za vzniku prechodného fluoridového komplexu. Vo všetkých prípadoch je rýchlosť hydrolýzy viac alebo menej ovplyvňovaná aj typom alkoxisilánu, teda počtom a typom skupín R. Tento vplyv sa

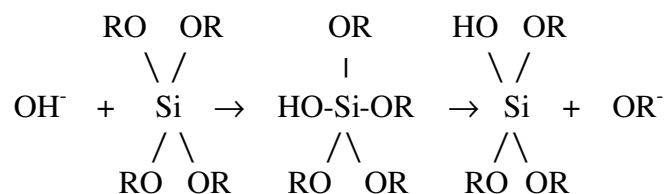
prejavuje jednak v stérických vplyvoch, ako aj v ovplyvňovaní náboja na atóme kremíka. S rastúcim pozitívnym indukčným efektom nehydrolyzovateľnej skupiny R, klesá pozitívny náboj atómu kremíka, čím sa znižuje jeho pravdepodobnosť nukleofilného ataku.



**Obr. 4. 3.** Schématická ilustrácia závislosti doby gelácie TEOS na pH, katalyzovanej kyselinou chlorovodíkovou, kyselinou dusičnou a kyselinou octovou

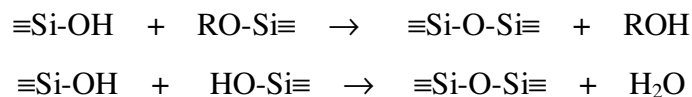
#### 4. 2. 3. Hydrolýza katalyzovaná zásadami

Hydrolýza alkoxisilánov v zásaditom prostredí je pomalá a spravidla neúplná. Predpokladá sa nukleofilný mechanizmus podľa schémy:

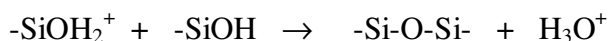


### 4. 3. Kondenzácia

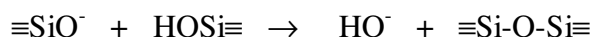
Na kondenzácii alkoxidov sa podieľajú dve reakcie:



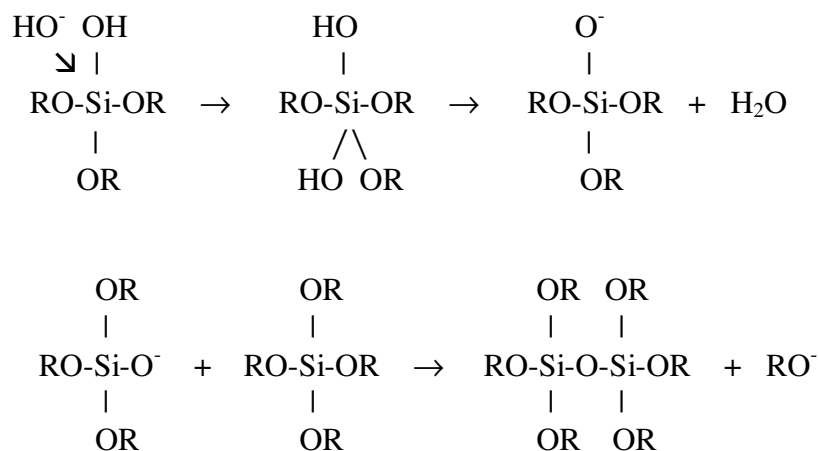
Mechanizmus reakcií, ako aj ich rýchlosť a tým aj spektrum produktov, je závislý na pH roztoku. Pri pH pod hodnotou izoelektrického bodu, sú silanoly prítomné vo forme kationov  $-\text{SiOH}_2^+$  ( $\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SiOH}_2^+$ ) a kondenzácia prebieha elektrofilným mechanizmom:



Nad izoelektrickým bodom je v roztoku prevládajúci ión  $-\text{SiO}^-$  a kondenzácia má nukleofilný mechanizmus:



V zásaditom prostredí sa predpokladá nukleofilný atak hydroxylového aniónu. Labilným medziproduktom je päťväzbový komplex:

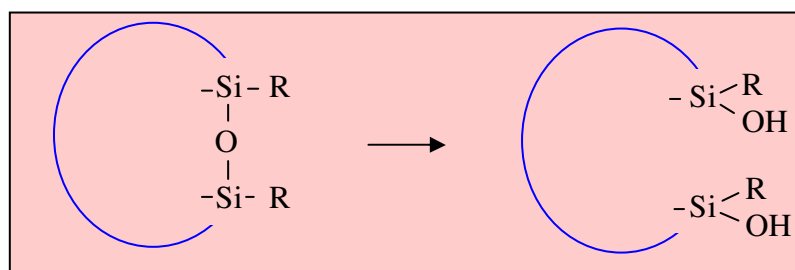




Na rozdiel od hydrolýzy, ktorá kvantitatívne prebieha pri nízkych hodnotách pH, kondenzácia je podporovaná zásaditým prostredím. Typické poradie vzniku primárnych kondenzačných produktov pri týchto podmienkach je vznik: monoméru, diméru, lineárneho triméru, cyklického triméru, cyklického tetraméru a kruhov s vyšším počtom atómov kremíka.

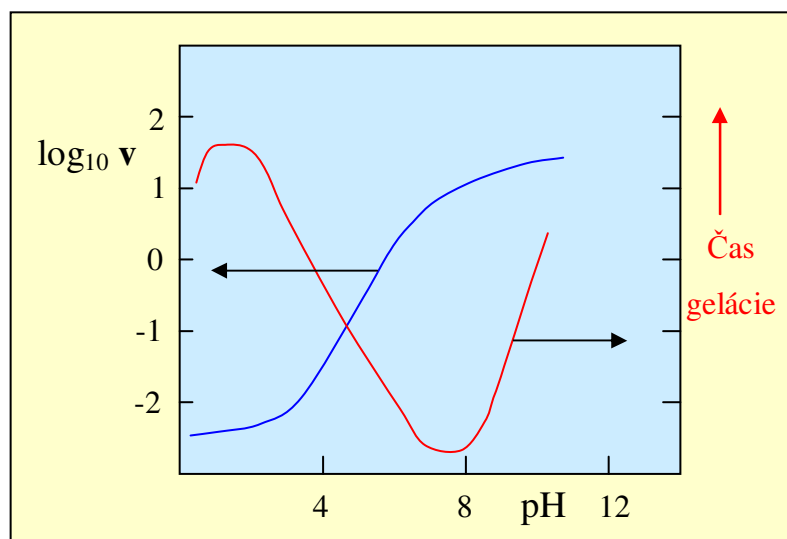
Pri nízkych hodnotách pH ( $\text{pH} < 1,5$ ), je možné pozorovať iba vznik dimérov a krátkych lineárnych, prípadne cyklických oligomérov.

Produktami kondenzačných reakcií, prebiehajúcich pri tvorbe gélov sú alkohol a voda ( $\equiv\text{Si-OR} + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{ROH}$ ,  $\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ ). Spätnými reakciami sú alkoholýza a hydrolýza. Tieto reakcie spôsobujú roztrhnutie polymerizovaných reťazcov, čo zväčša vedie ku vzniku fragmentov s nižšou mólou hmotnosťou:



Zároveň pri reakcii dochádza k redistribúcii siloxánových väzieb v polymérnom reťazci. Obe reakcie takto spôsobujú rozpúšťanie vznikajúcej tuhej kostry gélu. Tieto reakcie sú zodpovedné za ťažkosti pri príprave tenkých sól-gélových filmov. Tento problém je zvlášť významný pri príprave pórovitých telies s malými rozmermi, u ktorých vzhľadom na ich malý rozmer a veľký povrch tuhej zložky gélu, dosahuje ich rozpúšťanie značný rozsah.

Stupeň hydrolýzy je silne ovplyvňovaný hodnotou pH. Z obr. 4. 4. je vidieť, že rýchlosť rozpúšťania je nízka pri nízkych hodnotách pH a pri vysokých hodnotách (nad  $\text{pH} = 8$ ), je vysoká. V rozmedzí  $\text{pH} = 3$  až  $8$ , dochádza k výraznému zvýšeniu rýchlosti o takmer tri poriadky. Pri extrémne nízkych a extrémne vysokých rýchlostiach rozpúšťania sú rýchlosti gelácie vysoké; najnižšie rýchlosti gelácie sú pozorované pri  $\text{pH} = 7 - 8$ .



**Obr. 4. 4.** Závislosť rýchlosti rozpúšťania  $\text{SiO}_2$  vo vode a doby gelácie na pH

Prítomnosť metanolu, resp. etanolu v reakčnej zmesi, vedie k viazaniu molekúl vody, v dôsledku čoho sa rozpustnosť kremíka (presnejšie prestup atómov Si do roztoku) značne znižuje. Rozpustnosť kremíka vo vode bez prítomnosti metanolu, je pri laboratórnej teplote  $140 \text{ mg}^{-1}/\text{l}$ ; vo vodnom roztoku metanolu s koncentráciou 90 hmot. % je  $5 \text{ mg}^{-1}/\text{l}$ , teda rozpustnosť sa znižuje takme 30 násobne.