

6. AGREGÁCIA

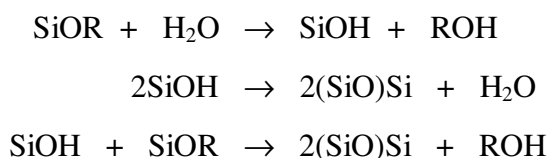
Agregácia je dôležitou fázou vzniku gélu, pri ktorej z menších polymérnych jednotiek vznikajú veľké častice. Spájanie častíc sa deje na veľmi rôznej rozmerovej úrovni. Termínom agregácia sa obyčajne označuje spájanie častíc, napríklad v pravých roztokoch za vzniku koloidných roztokov, alebo koloidných častíc za vzniku hrubodisperzných roztokov. Táto postupnosť platí aj v počiatočných fázach vzniku sólov a gélov. Napriek tomu, že asociácia môže byť spôsobená elektrostatickými silami, v konečnom dôsledku sa jedná o vytvorenie chemickej väzby medzi jednotlivými časticami. Preto téma agregácie je úzko spojená s chemickou podstatou vzniku polymérnej makromolekuly.

6.1. Hydrolýza a kondenzácia – všeobecný pohľad

Počas vzniku sólov a gélov prebieha v rámci súčasne prebiehajúcej hydrolýzy a kondenzácie niekoľko paralelných reakcií. Tieto zahŕňujú jednak reakcie medzi východiskovými látkami, reakcie medzi východiskovými látkami a produktami, vzájomné interakcie produktov a interakcie všetkých zúčastnených zložiek s rozpúšťadlami. Z hľadiska možnosti analýzy tohto deja, predstavuje ďalšiu komplikáciu to, že väčšina dejov, prebiehajúcich mimo počiatočných štádií polymerizácie, je z dôvodu prudkého nárastu viskozity reakčnej zmesi nerovnovážna. Experimentálne štúdium takého systému je veľmi obtiažne, čo znamená, že predpovedať jeho výsledok jednoduchou sumarizáciou faktov o jednotlivých parciálnych dejoch je nemožné. Deje v takýchto systémoch splňujú všetky požiadavky na ich zaradenie do skupiny takzvaných chaotických dejov. Ich najvýraznejším rysom je vysoká citlivosť na zmenu počiatočných a priebežných podmienok, vyúsťujúca do vysokého stupňa nereprodukovateľnosti vnútornej štruktúry

gélov. Produktami týchto dejov sú polymérne útvary s tzv. fraktálovými štruktúrami. Ich charakteristickou vlastnosťou je tzv. „vnútorná podobnosť“, ktorá je výsledkom uplatňovania sa určitých stereotypných algoritmov v procese polymerizácie. Vnútorná podobnosť je tvarová podobnosť štruktúr na rozdielnej rozmerovej úrovni. Bližšie informácie o chaotických dejoch a fraktálových štruktúrach je možno nájsť v doporučenej literatúre.

Jeden z pokusov, ako predpovedať časový priebeh zmeny koncentrácie jednotlivých látok v reakčnej zmesi, pri zohľadnení paralelne prebiehajúcej hydrolyzy a kondenzácie, sa zaoberá riešením problému, ako sa mení zastúpenie troch funkčných skupín: (OR), (OH) a (OSi), ktoré bezprostredne obkolesujú centrálny atóm kremíka. Teoreticky, reakčný produkt so všeobecným vzorcom $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_z$, môže obsahovať okrem východiskovej látky, štrnásť základných štruktúrnych jednotiek (obr. 6. 1.). Kinetiku vzniku jednotlivých štruktúrnych jednotiek možno zistiť z rýchlostných konštánt troch reakcií:



Zložitosť situácie ilustruje nasledovná úvaha. Za predpokladu zohľadnenia iba priamych reakcií a existencii 15 východiskových látok, je pre výpočet koncentrácie reakčných produktov potrebné poznať 165 rýchlostných konštánt. Pre výpočet zohľadňujúci ďalšiu vrstvu funkčných skupín, existuje 1365 typov reakčných produktov, ktorých okamžitú koncentráciu určuje 199 290 rýchlostných konštánt. Nemožnosť teoretického zvládnutia tohoto problému je jasná.

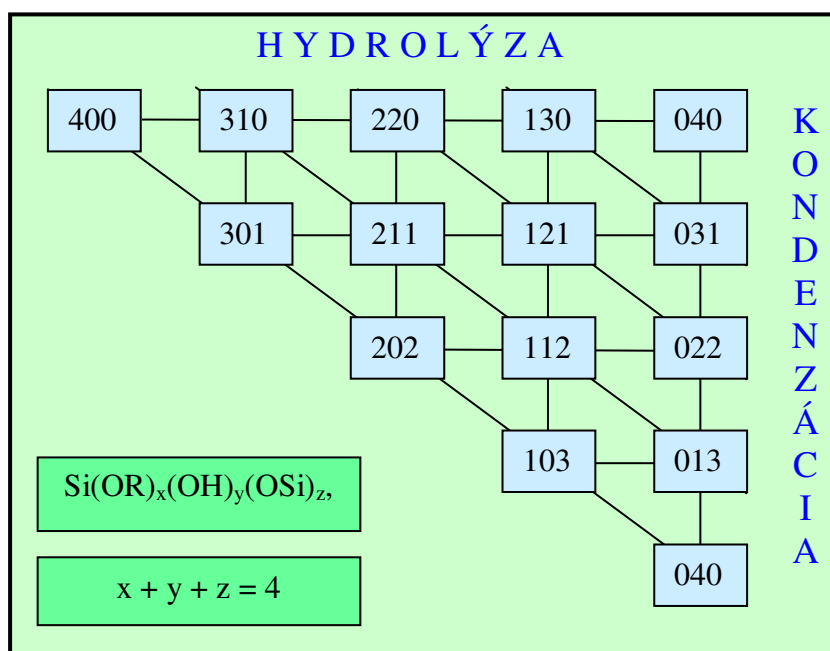
Z experimentálnych zistení metódami ^1H a ^{29}Si NMR však vyplýva niekoľko zjednodušujúcich všeobecných záverov:

Málo kondenzované štruktúrne jednotky sú významne reaktívnejšie, ako jednotky s vyšším stupňom kondenzácie, pričom reaktivita koncových členov reťazcov je vyššia, ako členov vo vnútri reťazca .

Rýchlosť reakcií klesá v poradí: $v_{(\text{monomér} + \text{monomér})} > v'_{(\text{monomér} + \text{dimér})} > v''_{(\text{dimér} + \text{dimér})}$

Zastúpenie jednotlivých kondenzačných produktov je výrazne ovplyvňované množstvom použitej vody. Pri množstve neprekračujúcom látkový pomer alkoxisilánu a vody 1 : 0,5, sú v reakčnej zmesi prítomné diméry a krátke lineárne oligoméry. Pri vyšších prídavkoch vody sa zvyšuje najskôr obsah cyklických tetra- a pentamérov, neskôr polygonálnych jednotiek s ôsmimi a desiatimi atómami Si. Tieto štruktúrne jednotky s veľkosťou asi 0,7 nm sa potvrdili v konečnej fáze tvorby gélu aj metódou nízkoúhľového rozptylu RTG a neutrónového žiarenia (SAXS, SANS).

Pre analýzu reálnych reakčných zmesí (alkoxid, voda, alkohol a katalyzátor) sa v počiatočných štádiách polymerizácie okrem NMR s úspechom využíva aj kapilárna plynová chromatografia. Tab. 6. 1. a tab. 6. 2. ukazujú početné zastúpenie zložiek, prítomných v zmesiach TMOS, metanolu, vody a kyseliny chlorovodíkovej (resp. hydroxidu draselného). V prvom prípade, kyselinou katalyzovanej reakcie, majú dominantné zastúpenie fragmenty s tromi atómami kremíka (21,9 %), ďalej nasledujú fragmenty so štyrmi atómami Si (20,6 %), nasledujú častice s piatimi (cca 16 %) a približne rovnaké zastúpenie majú fragmenty s jedným a šiestimi atómami (cca 10 %). Zásadou katalyzovaná zmes (KOH), obsahovala v prevažnej miere fragmenty s jedným atómom Si (38 %), ďalej s dvoma atómami Si (17,6 %) a napokon s troma atómami Si (7,6 %). Obsah častíc s vyšším počtom Si neprevyšoval 1,5 %, pričom klesal so zvyšujúcim sa počtom atómov kremíka.



Obr. 6. 1. Schéma ukazuje základné jednotky vznikajúce pri hydrolýze a kondenzácii za predpokladu, že celkový počet funkčných skupín v $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_z$ sa rovná štyrom

Tab. 6. 1. Relatívne zastúpenie jednotlivých fragmentov prítomných v reakčnej zmesi, identifikovaných tri dni po zmiešaní TMOS, H₂O, CH₃OH a HCl. Koncentrácie zložiek sú nasledovné : $c(\text{TMOS}) = 3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 14,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{HCl}) = 0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$

Počet atómov Si	1	2	3	4	5	6
Relatívne zastúpenie, %	10,2	18,3	21,9	20,6	16,1	10,1

Tab. 6. 2. Obsah jednotlivých fragmentov prítomných v reakčnej zmesi, zistený jeden deň po zmiešaní TMOS, H₂O, CH₃OH a KOH. Koncentrácie zložiek: $c(\text{TMOS}) = 3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 14,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{KOH}) = 0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$

Počet atómov Si	1	2	3	4	5
Relatívne zastúpenie, %	38,0	17,6	7,3	3,1	1,3

6. 2. Možnosti identifikácie vnútornej štruktúry gélov a spôsoby ich popisu

Gelácia je dej, pri ktorom sa základné stavebné jednotky spájajú a v konečnej fáze vytvoria jedinú makromolekulu s objemom limitovaným objemom nádoby. V predchádzajúcich kapitolách bolo ukázané, že napriek veľmi obmedzenému počtu primárnych reakcií, jedná sa o mimoriadne komplikovaný dej, poskytujúci takmer nekonečné množstvo štruktúrnych variácií tuhej kostry gélov. Dokumentovať tento fakt je možné na počiatkových fázach polymerizácie. Tieto poskytujú v porovnaní s jej neskoršími fázami, relatívne dobré možnosti identifikácie týchto štruktúr. Charakteristickým rysom týchto fáz je to, že počas nich sa vytvárajú štruktúry s veľkosťou 1 až 200 nm. Tieto štruktúry však nie je možné popísať ako jednoduché geometrické priestorové útvary. Sú to napríklad vlákna stočené do chumáčov, rozvetvené kríčkovité útvary, guľovité útvary poskladané zo strapcovitých útvarov a podobne. Pre popis tvarových charakteristík takýchto útvarov sa používajú parametre fraktálovej geometrie. K najdôležitejším patrí fraktálna dimenzia alebo fraktálny rozmer. Informácie o týchto parametroch je možné nájsť v doporučenej literatúre.

Informácie o tvarových charakteristikách reálnych štruktúr v géloch sa najčastejšie získavajú metódami vyhodnotenia rozptylu neutrónov resp. prípadne RTG žiarenia pri malých uhloch (SANS: small angle neutrons scattering, SAXS: small angle X-ray scattering). Týmito metódami je možné odlišovať niektoré tvarovo podobné skupiny štruktúrnych stavebných jednotiek. Takto je možné identifikovať jednak fraktálové útvary, ale aj nefraktálové štruktúry. Prvá skupina obsahuje dve triedy fraktálových štruktúr – takzvané hmotné, objemové resp. priestorové fraktály a skupinu plošných alebo povrchových fraktálov. Prvá skupina je početnejšia ako druhá skupina, a je reprezentovaná najmä ideálnym lineárnym polymérom (random walk), lineárne náhodne zosieťovaným polymérom, (self-avoiding walk) a rôznymi klastrami a agregátmi častíc. Druhá skupina je reprezentovaná najmä tzv. fraktálne hrubým povrchom. Metódy SANS a SAXS umožňujú okrem tvaru štruktúr, identifikovať aj existujúce rozhrania medzi týmito štruktúrami, čo znamená určiť ich geometrický rozmer.

6.3. Modely rastu polymérnej siete

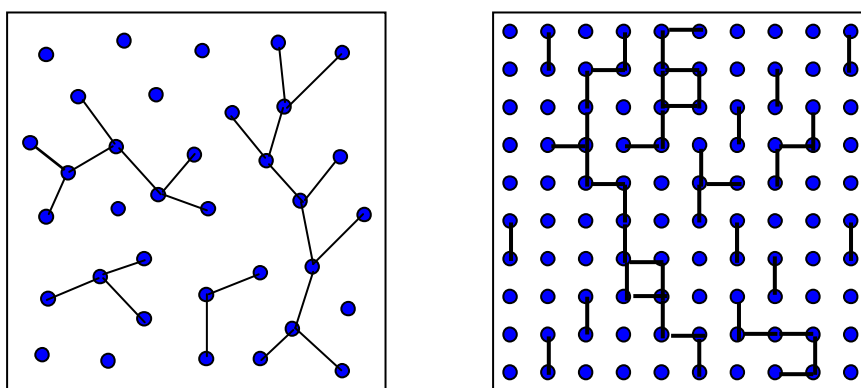
Napriek relatívne veľkému pokroku metodík využiteľných pre popis vznikajúcich polymérnych útvarov, informácie ktoré poskytujú sú veľmi obmedzené. Z toho dôvodu, podobne ako pri mnohých iných dejoch s komplikovaným priebehom spadajúcim do tzv. oblasti deterministického chaosu, existujú značné aktivity v oblasti ich matematického modelovania. Všeobecným cieľom takýchto snáh je pokúsiť sa na základe určitého obmedzeného počtu vstupných parametrov predpovedať priebeh deja v určitom intervale podmienok. Pre počiatočné fázy polymerizácie na úrovni vzniku častíc do 200 nm boli vypracované dve skupiny modelov rastu polymérnych sietí. Sú to rovnovážne a kinetické rastové modely.

6. 3. 1. Rovnovážne modely

Prvé, ale doteraz aj najrozšírenejšie modely, navrhol P. J. Flory a W. H. Stockmayer. Jedná sa o podobné modely a preto sa niekedy spájajú do jednotného modelu označovaného ako FS model. Oba modely popisujú vznik polymérneho reťazca na nekonečnej pravidelnej sieti tak, že väzba sa vytvára náhodne medzi susednými bodmi,

reprezentujúcimi prvotné nukleačné centrá. Tieto body sú v FS modeloch distribuované na takzvanom Cayleyho strome (Cayley tree) (obr. 6. 2.). Prednosťou modelu je jeho akceptovateľnosť pri vysvetlení experimentálne pozorovanej časovej zmeny viskozity reakčnej zmesi. Jeho veľkou nevýhodou je to, že nezohľadňuje existenciu experimentálne dokázaných primárnych štruktúr, ako napríklad trojčlenných a štvorčlenných cyklov.

Perkolačný model je druhý model v skupine rovnovážnych rastových modelov. Je založený na podobnej úvahe ako v predchádzajúcich modeloch, že väzba vzniká náhodne medzi susednými bodmi na pravidelnej, napríklad pravouhlej alebo náhodne generovanej priestorovej mriežke (obr. 6. 2.). Simulácia vytvárania väzieb sa deje pomocou generátora náhodných čísiel. Perkolačný model nevylučuje vznik cyklických útvarov a používa sa aj na popis neskorších fáz gelácie (viď. kapitolu o gelácii).



Obr. 6. 2. Modely rastu polymérnej siete. Floryho a Stockmayerov model (vľavo) a perkolačný model (vpravo)

6. 3. 2. Kinetické modely

Väčšina kinetických modelov poskytuje fraktálne polymérne štruktúry. Fraktálový priebeh rastu polymérnej siete môže simulovať napríklad určité stericke predpoklady molekúl vzájomne reagujúcich látok, alebo trajektórie pohybu molekúl reaktantov, prípadne rozdiely reakčných rýchlostí, ktoré preferujú vznik určitých typov produktov. Kinetické modely sa rozdeľujú na dve skupiny. Prvá skupina modelov opisuje polymerizáciu cestou pripájania sa monomérnych jednotiek ku klastrom a druhá skupina, vzájomným spájaním klastrov. Predpokladá sa, že reálny dej tvorby gélu pozostáva z paralelne prebiehajúcich oboch typov polymerizácie; vo väčšej miere však prebieha

asociácia susediacich klastrov. Jej výsledkom je vznik menej kompaktných štruktúr ako v prípade pripájania monoméru ku klastru (obr. 6. 3.).

Je zrejme že rôzne typy reálneho rastu tuhých kostier gélu sú zvyhodňované určitými podmienkami polymerizácie, ktoré zahŕňujú pH reakčnej zmesi, vzájomné látkové pomery, koncentrácie, teploty a iné.

6. 3. 2. 1. Modely: monomér – klaster

Tento model agregácie počíta s predpokladom, že počas celého rastového procesu, bude v abstraktnej reakčnej zmesi zabezpečený neustály zdroj monomérových jednotiek. Pretože reálny reakčný systém je uzavretý, tento predpoklad nemôže byť v skutočnosti splnený a model sa môže aplikovať iba pre počiatočné fázy polymerizácie. Modely monomér-klaster majú dve alternatívy, nazývajúce sa difúzne limitovaná monomér-klaster agregácia (diffusion-limited monomer-cluster aggregation) (DLMCA) a reakčne limitovaná monomér-klaster agregácia (reaction-limited monomer cluster aggregation) (RLMCA).

Difúzne limitovaná monomér-klaster agregácia modeluje rast polyméru tak, že k stabilne „umiestnenému“ klastru sa pohybuje po náhodne generovanej dráhe monomér a pri každom kontakte s vonkajším obalom klastra dochádza k jeho nevratnému pripojeniu. Dráha monoméru môže simulovať Braunov pohyb, teda rast klastra je závislý od difúzie monomérov. Takto vzniknuté útvary majú fraktálovú štruktúru, ktorej hustota sa znižuje od stredu smerom k okrajom, a to v dôsledku nemožnosti penetrácie monoméru dovnútra štruktúry. (K fixovaniu monoméru dochádza pri prvom kontakte.) Výsledné štruktúry patria do skupiny takzvaných objemových fraktálov s fraktálnym rozmerom 2,45 (obr. 6. 3.).

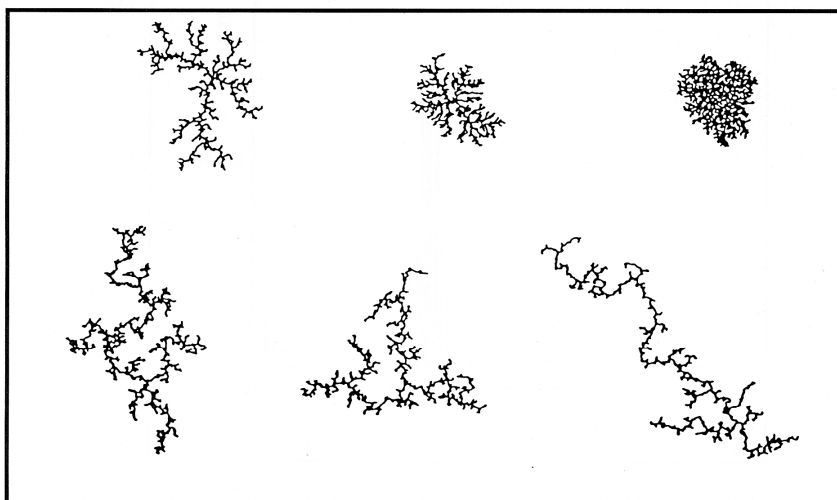
Reakčne limitovaná monomér-klaster agregácia je založená na predpoklade, že k fixovaniu monoméru na klastru dochádza až po splnení niektorých podmienok. Obyčajne sú volené tak, aby zohľadňovali chemickú podstatu deja. K väzbe monoméru dochádza napríklad až po viacnásobnom kontakte. Táto požiadavka simuluje prekonanie určitej energetickej bariéry pri chemickej reakcii alebo zohľadnenie stérických predpokladov pre vznik väzby. (Molekuly musia mať určitú vhodnú polohu.) Pri počítačovom modelovaní sa podmienka agregácie obyčajne formuluje ako vopred určený podiel úspešných kontaktov

vzhľadom na celkový počet kontaktov, vedúcich ku vzniku klastra. Druhá možnosť je definovanie vzájomnej polohy spájajúcich sa jednotiek.

Reakčne limitované modely sú „kompaktné“ fraktály s relatívne homogénnou štruktúrou a nevykazujú zvyšovanie hustoty smerom k stredu. Ich fraktálny rozmer je 3,0.

6. 3. 2. 1. Modely: klaster - klaster

Predpokladá sa, že agregácia typu klaster - klaster je vhodnejším modelom reálnej gelácie. Model je založený na úvahe, že v počiatočných fázach polymerizácie sa monoméry a klastre pohybujú po náhodných dráhach a spájajú sa ako rovnocenné štruktúrne jednotky pri ich vzájomnom kontakte. Aj v prípade agregácií klaster-klaster existujú kategórie difúzne a reakčne limitovaných interakcií (DLCA a RLCA). Agregácie typu klaster-klaster poskytujú „riedke“, pórovité fraktálové štruktúry aj v prípade reakčne limitovanej agregácie (obr. 6. 3.)



Obr. 6. 3. Rôzne typy počítačom simulovaného rastu polymérnych sietí