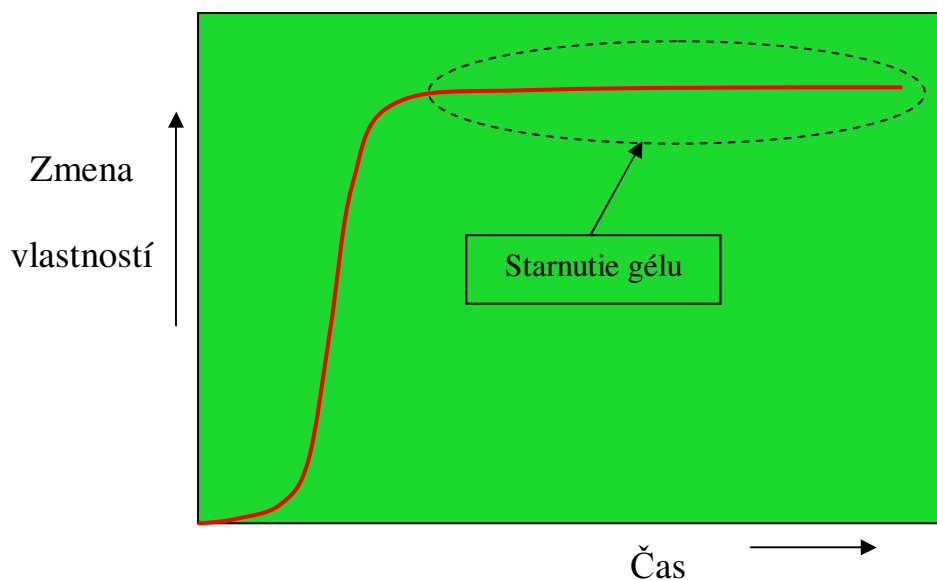


8. STARNUTIE GÉLOV

Zmeny, ktoré sa odohrávajú od okamihu zmiešania prekursorov, až po bod gelácie, sú veľmi dramatické a vedú k vytvoreniu súvislej siete klastrov. (Transformácia východiskových látok na gél je kvalitatívnou premenou kvapaliny na tuhú látku.) Po bode gelácie nastáva fáza, ktorá sa vyznačuje skôr pomalými zmenami a jej trvanie poriadkovo prevyšuje časový interval prvej fázy. Táto fáza sa nazýva starnutie alebo zrenie gélu a spravidla trvá niekoľko dní až niekoľko mesiacov. Porovnanie zmien prvej a druhej fázy sól-gél procesu ilustruje obr. 8. 1. Napriek tomu, že veľkosť zmien v géloch počas starnutia je výrazne nižšia ako v predchádzajúcej etape, sú tieto zmeny jasne identifikovateľné. Zmeny je možné pozorovať priamo vo vlastnostiach samotného gélu, alebo vo vlastnostiach konečných sól-gél produktov. Všeobecným výsledkom procesu starnutia gélov je najmä zmena reologických a mechanických vlastností, predovšetkým zvýšenie ich tuhosti a mechanickej pevnosti.



Obr. 8. 1. Ilustrácia všeobecnej zmeny vlastností počas gelácie a starnutia gélov

V bode gelácie sa v zostávajúcej kvapalnej fáze nachádza ešte stále značný podiel nespolymerizovanej fázy. Všeobecným rysom starnutia gélov je konečné dotvorenie tuhej siete klastrov. Častkové deje odohrávajúce sa pri starnutí sú tieto:

- a) Vymiznutie zbytkových monomérov a iných malých častíc ich pripojením na existujúcu makromolekulu.
- b) Zväčšenie priemeru polymérnych reťazcov.
- c) Fázové zmeny, spôsobujúce premenu homogénneho jednofázového systému na systém s lokálnym oddelením niekoľkých fáz gélu. Tieto zmeny sa obyčajne chápu ako defekty. Napriek tomu, že nie sú nevyhnutným doprovodným javom starnutia, vyskytujú sa často.

8. 1. Ukončenie polymerizácie

Ako bolo ukázané v predchádzajúcich kapitolách, v bode gelácie obsahuje gél jedinú makromolekulu, rozprestierajúcu sa v celom objeme reakčnej nádoby. Napriek tomu, celkový stupeň polymerizácie nedosahuje ani polovičnú hodnotu z maximálne dosiahnuteľnej hodnoty. Počas starnutia gélu sa stupeň polymerizácie postupne zvyšuje. Pretože zvýšenie stupňa polymerizácie je čiastočne spôsobené pripájaním sa voľných nezreagovaných častíc k existujúcej makromolekule, rýchlosť tohoto deja je značne obmedzovaná zníženou pohyblivosťou častíc vo vakantných priestoroch existujúcej tuhej kostry gélu v dôsledku postupného zmenšovania objemu pórov.

8. 2. Zväčšovanie hrúbky reťazcov

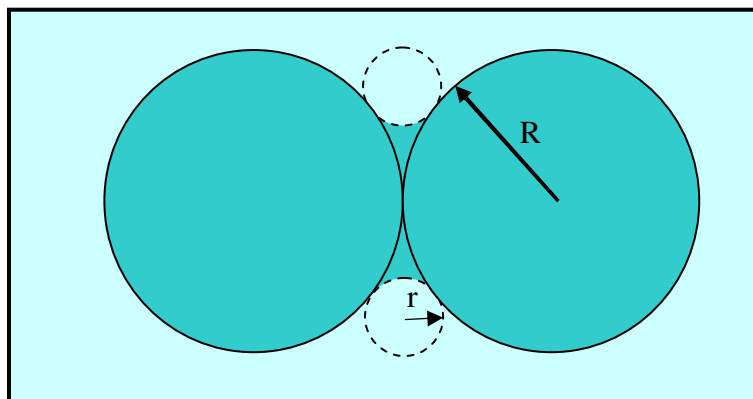
Najvýznamnejším dejom počas starnutia gélov je zväčšovanie priemernej hrúbky polymérnych reťazcov, ktorého výsledkom je spevnenie tuhej kostry gélu. Zmena hrúbky reťazca sa zároveň prejavuje po vysušení gélu ako zmena pórovitej štruktúry sól-gélového produktu a to jednak v dôsledku zmeny samotnej hrúbky reťazca, ako aj v dôsledku rôznych sekundárnych zmien ovplyvňujúcich jeho „geometriu“ po vysušení.

Zväčšenie priemernej hrúbky reťazca je spôsobené transportom nezreagovanej tuhej fázy (zostávajúcej v kvapalnej fáze) k vytvorenému polymérnemu reťazcu. Tento transport

sa realizuje jednak pripájaním sa častíc k makromolekule, ale zároveň aj rozpúšťaním sa týchto častíc a ich spätným vyzrážaním na polymérnom reťazci.

Hlavným rysom starnutia je periodické rozpúšťanie a zrážanie jednak voľných častíc a jednak samotného hlavného polymérneho reťazca. Rozpúšťanie je tu chápané ako transport látky do kvapalnej fázy a je spôsobené jednak skutočným rozpúšťaním v dôsledku vyššej rozpustnosti, ako aj v dôsledku prebiehajúcej alkoholýzy a hydrolyzy.

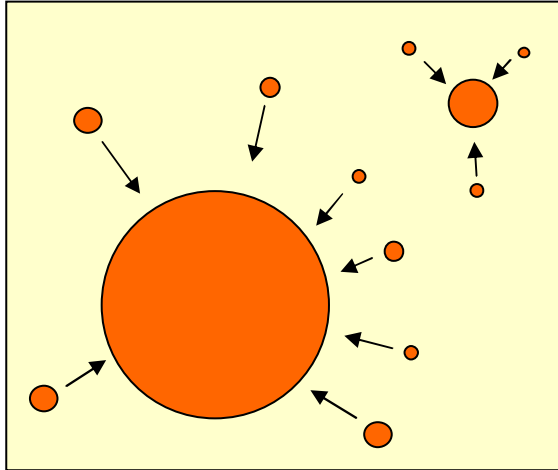
Zmeny tvaru polymérneho reťazca počas starnutia zahrňujú jednak zmeny jeho maximálneho priemeru a zmeny hrúbky spojov medzi časticami. Oba deje sú významne ovplyvňované tým, že rozpustosť tuhých látok je ovplyvňovaná jednak typom zakrivenia povrchu (konkávne a konvexné), ako aj polomerom tohoto zakrivenia (obr. 8. 2.). Tento fakt významne ovplyvňuje aj rýchlosť rozpúšťania malých častíc a ich spätné vyzrážavanie na polymérnom reťazci (obr. 8. 3.).



Obr. 8. 2. Schéma kontaktu dvoch častíc s pozitívne a negatívne zakrivenými povrchmi

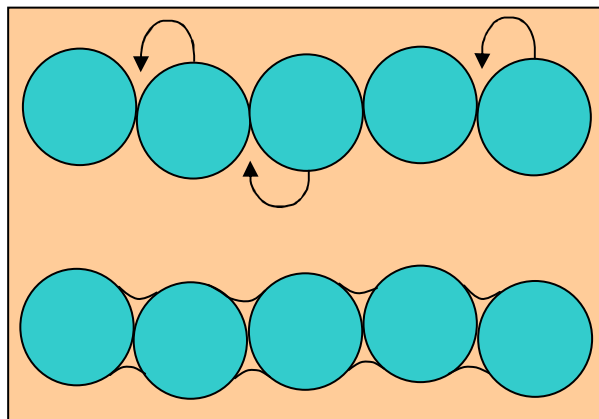
V primárne vytvorenom reťazci sa častice guľového tvaru dotýkajú iba malou styčnou plochou. Pretože rozpustnosť tuhých látok je ovplyvňovaná typom zakrivenia povrchu (u negatívne zakrivených je rozpustnosť nižšia, ako u pozitívne zakrivených povrchov), dochádza počas starnutia gélu k transportu tuhej fázy z častice na jej styčný povrch. Tento dej je ilustrovaný na obr. 8. 4. Ako ukazuje obr. 8. 5., tento jav sa prejavuje v zmenšení maximálnej hrúbky reťazca a vo zväčšení šírky spojov medzi časticami - teda priemerná hrúbka reťazca sa nemení. U tenkých reťazcov je vzájomný pomer ich priemeru v najhrubšej a najtenšej časti výrazne menší ako u hrubých reťazcov. Napríklad hrúbka spoja reťazca s hrúbkou 20 nm je 4, 4 nm, teda asi jej pätina, ale hrúbka spoja dvoch častíc

s priemerom 2 nm tvorí asi 70 % tohoto priemeru. Tento fakt je príčinou toho, že aj malá hrúbka reťazcov môže zabezpečiť relatívne vysokú mechanickú pevnosť gélu. Zmeny mechanických a reologických vlastností sú pri starnutí gélov signifikantné a dobre merateľné vlastnosti.

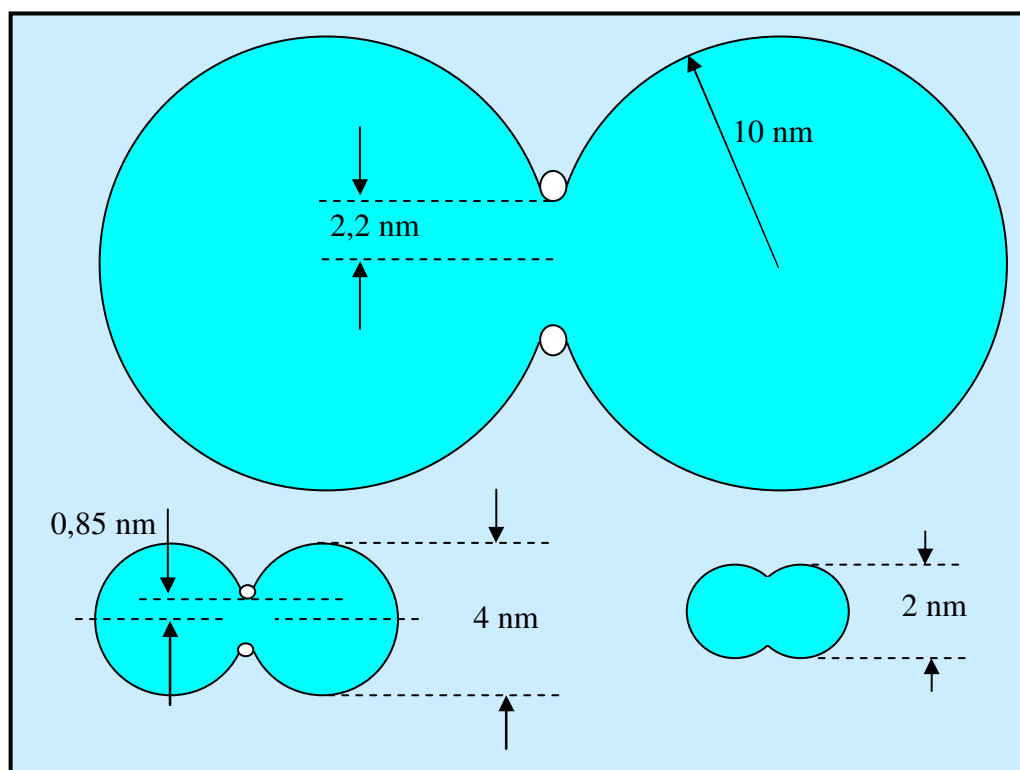


Obr. 8. 3. Ilustrácia transportu látky v roztoku z malých na veľké častice v dôsledku ich rôznej rozpustnosti

Transport látky z pozitívne zakrivených povrchov na negatívne zakrivené povrchy sa môže prejavovať veľmi diferencovane, a to najmä v závislosti na type polymérnej štruktúry, teda v závislosti od toho, či sa jedná o zhluky objemných alebo kompaktných častíc, spleť nitkovitých vlások a pod. Starnutie gélu sa potom sekundárne prejavuje aj na zmenách, ktorým podliehajú gély pri sušení.



Obr. 8. 4. Ilustrácia transportu látky z pozitívne zakrivených povrchov na negatívne zakrivené povrchy



Obr. 8. 5. Znázornenie reálnej hrúbky spojov medzi časticami rôznych veľkostí v kremičitých géloch.

8. 3. Fázové zmeny

Fázové zmeny počas starnutia sa prejavujú premenou homogénneho jednofázového systému na viacfázový systém. Takéto zmeny môžu mať charakter náhodných alebo pravidelných porúch, pričom sa môžu vyskytovať lokálne alebo v celom objeme gélu. Na lokálnej úrovni sa takto vytvárajú nehomogenity na veľmi rôznej rozmerovej úrovni. Veľmi častou nehomogenitou v géloch je tzv. synerézny efekt. Je to väčšinou veľmi dobre viditeľné rozhranie medzi dvoma homogénnymi fázami gélu, ktoré je spôsobené vylúčením kvapaliny z pórov. Tento jav je veľmi častý preto, lebo ako hydrolyza, tak aj kondenzácia, poskytujú ako reakčný produkt molekuly vody a molekuly alkoholu, ktoré majú tendenciu vytvárať v géloch novú oddelenú fázu.

Častým javom fázových zmien v géloch je oddelenie niekoľkých kvapalných fáz, napríklad rozpúšťadla, nezreagovaného alkoxydov a vody. Takýto jav nastáva napríklad pri ponorení gélu, vytvoreného v alkoholickom prostredí, do vody. Výsledkom je vznik zákalu v dôsledku fázových rozhraní nemiešateľného TMOS s vodou.

Vznik kryštalických fáz je ďalšou fázovou premenou. Ich vznik je spôsobený rozpúšťaním skeletu gélu a následnou rekryštalizáciou. Vznik kryštalických fáz je častý pri príprave Al_2O_3 , ZrO_2 alebo TiO_2 gélov.

Vznik viacerých fáz v géloch je väčšinou hodnotený ako nežiadúci dej a ich existencia je chápaná ako defektná štruktúra. Bližšie informácie o nich sú uvedené v 10. kapitole.