

SOL-GEL POLYKONDENZACE ALKOXYSILANŮ, STRUKTURA A VLASTNOSTI SILOXANOVÝCH MATERIÁLŮ

JIRÍ BRUS* a PETR KOTLÍK

Ústav chemické technologie restaurování památek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 28.VI.1997

Obsah

1. Úvod
2. Hydrolýza a polykondenzace
 - 2.1. Hydrolýza
 - 2.2. Kondenzace
3. Tvorba základních stavebních jednotek
4. Agregace
5. Gelace
6. Vysychání
7. Struktura a vlastnosti siloxanových gelů

1. Úvod

Studiu sol-gel polykondenzace alkoxyasilanů a studiu struktury vzniklých siloxanových gelů je v současné době věnována zvýšená pozornost především proto, že touto relativně snadno kontrolovatelnou cestou je možno připravit při nízkých teplotách velmi čisté křemičité materiály vhodných vlastností tzv. CERAMERY nebo ORMOSILY, které nacházejí uplatnění v oblasti katalýzy, separace látek, mikroelektronice atp.^{1,2}

Je zřejmé, že mechanické a fyzikální vlastnosti siloxanových gelů úzce souvisejí s jejich strukturou a chemickým složením. Při hledání odpovědi na otázku jaká je struktura daného materiálu a jaké je jeho chemické složení, je též nutné si položit otázku, jakou cestou tato struktura vznikla a kterými faktory je její vznik ovlivňován. Těchto faktorů je řada a je možno konstatovat, že zásadní vliv na vznik a strukturu

gelu mají: látkový podíl alkoxyasilan/voda, volba rozpouštědla a jeho množství, volba katalyzátoru hydrolýzy a kondenzace a v neposlední řadě i pH reakční směsi. Všechny tyto faktory zásadním způsobem ovlivňují průběh polykondenzace a tím v konečném efektu i strukturu a chemické složení a tedy i fyzikální a mechanické vlastnosti gelů.

Cílem této práce je shrnout základní známá fakta o průběhu sol-gel polykondenzace alkoxyasilanů a o struktuře vzniklých siloxanových materiálů. Je však nutné podotknout, že ačkoli jsou možnosti katalýzy sol-gel polykondenzace poměrně široké, je v literatuře nejčastěji zmiňována pouze kyselá katalýza, k níž je nejčastěji používána kyselina chlorovodíková. Podstatně menší prostor je věnován katalýze bazické (vodný roztok amoniaku, morfolin) a téměř žádné práce nejsou věnovány katalýze organokovovými sloučeninami³⁻⁵, např. dibutyl-bis-[1-oxo(dodecyl)oxy]stannanem (semitriviálně dibutylcindilaurát). Z tohoto důvodu je tedy následující práce z větší části věnována právě kyselé katalyzovaným systémům.

2. Hydrolýza a polykondenzace

2.1. Hydrolýza

Hydrolýza je vůbec první proces, ke kterému při sol-gel polykondenzaci dochází. Rychlost a stupeň hydrolýzy jsou závislé na množství vody v systému, na pH reakční směsi a tedy i volbě katalyzátoru. Hydrolýza je v kyselém prostředí velmi rychlá a v závislosti na množství vody v systému téměř úplná, což znamená, že téměř veškerá voda, pokud není v nadstechimetrickém množství, vstoupí do hydrolyzní reakce. V zásaditém prostředí je tomu naopak - hydrolýza je velmi pomalá a neúplná⁶. Obecně se v kyselém prostředí předpokládá elektrofilní mechanismus hydrolýzy, kdy H^+ ion napadá kyslík alkoxyasilanové skupiny. Alkoxyasilanová skupina je poté eliminována a nahrazena skupinou hydroxylovou^{8,9}. Naproti tomu v zásaditém prostředí se předpokládá nukleofilní mechanismus hydrolý-

* Současná adresa: Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

zy^{8,9}, který podrobně ve své práci popsali Boonstra a Bernards¹⁰ (schéma 1).

Velmi podobný mechanismus hydrolyzy je předpokládán i v případě katalýzy kyselinou fluorovodíkovou, přičemž tyto předpoklady vycházejí ze sledování doby gelace směsi a z fyzikálních vlastností vzniklého gelu, které jsou obdobné jako v případě bazické katalýzy. Uvádí se, že fluoridový anion napadá přímo atom křemíku za vzniku přechodného fluoridového komplexu, který se velmi rychle rozpadá⁸ (schéma 2).

Na tomto místě je vhodné poznamenat, že obecně se názory na mechanismus hydrolyzy i kondenzace uváděné v literatuře různí a někteří autoři¹¹ předpokládají stejný mechanismus hydrolyzy, uvedený na schématu 2 i pro ostatní anorganické kyseliny (HCl, H₂SO₄, HNO₃, atp.). Tyto předpoklady však nejsou ničím potvrzeny a nejspíše jsou nesprávné. V jejich neprospěch hovoří především podstatně větší velikost aniontu disociované kyseliny a rozdíly ve vlastnostech vzniklých siloxanových gelů od vlastností gelu vzniklého při polykondenzaci katalyzované HF. (Vlastnosti siloxanových gelů jsou diskutovány níže.)

Vrátíme-li se k hydrolyze katalyzované HCl, může být celkový proces hydrolyzy např. tetraethoxysilanu (TEOS) popsán následujícími čtyřmi reakcemi:

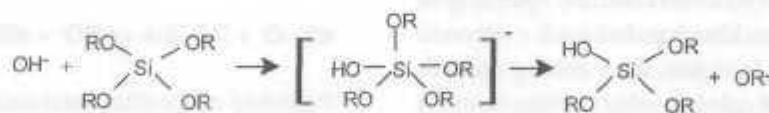
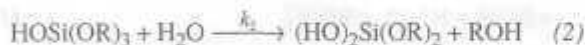
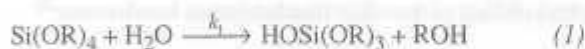


Schéma 1

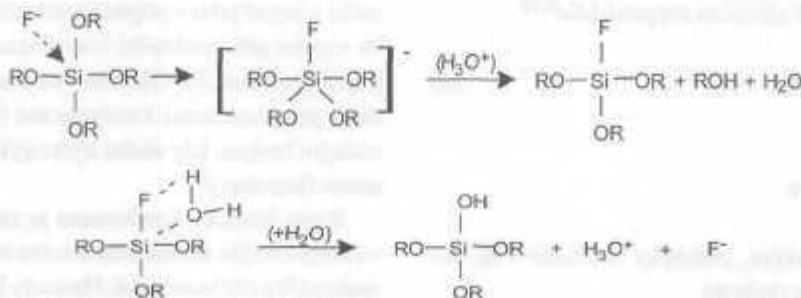


Schéma 2

Hodnoty kinetických konstant jednotlivých kroků hydrolyzy a jejich poměry vypovídají o tom, která reakce je za daných podmínek preferována. Například se uvádí¹², že při látkovém poměru voda/TEOS = 4/1 a pH = 3, je poměr $k_1/k_2 = 5$, $k_3/k_1 = 12$ a $k_4/k_1 = 5$, z čehož vyplývá, že rychlost hydrolyzy velmi závisí na stupni substituce ethoxy skupin a úbytek dihydrolyzátu je nejrychlejší. To velmi úzce souvisí se sterickými a zřejmě i indukčními efekty^{12,13}. Stejně tak, v důsledku pozitivního indukčního efektu nehydrolyzovatelné alkylové a vinylové skupiny, které zvyšují hustotu negativního náboje na atomu kyslíku, čímž podporují elektrofilní reakce, je rychlost hydrolyzy např. methyltriethoxysilanu (MTEOS) a vinyltriethoxysilanu (VTEOS) v porovnání s tetraethoxysilanem vyšší¹⁴.

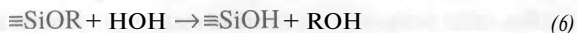
Hydrolyza je však v každém případě reakce rovnovážná a je do jisté míry vyvážena zpětnou esterifikací jak uvolněným alkoholem tak i alkoholem, který je velmi často používán jako rozpouštědlo a tvoří tedy prostředí ve kterém sol-gel polykondenzace probíhá^{12,13,15}. Uvádí se, že rychlost zpětné esterifikace je ovlivněna koncentrací H⁺ iontů více než vlastní hydrolyza, a že tedy při nižším pH nabývá zpětná esterifikace většího významu¹⁶. Autoři J. Sanchez a A. McCornic¹⁵, kteří podrobně studovali kinetiku hydrolyzy, uvádí, že první dva kroky hydrolyzy TEOS nebo TMOS jsou zdánlivě ireverzibilní, přičemž reverzibilita následujících dvou kroků vzrůstá. Vzhledem k tomu, že rychlost hydrolyzní reakce vzrůstá pro každý následující krok, byl jimi navržen jiný než elektrofilní mechanismus hydrolyzy. Předpokládá se tedy bimolekulární mechanismus nukleofilní substituce (S_N2), kdy rychlá protonace

alkoxylové skupiny je následována pomalým rychlostně limitujícím nukleofilním atakem vody na atom křemíku a následnou eliminací alkoholu.

Kinetiku kyselě katalyzované hydrolýzy při nízkém obsahu vody, kdy úbytek vody při hydrolýze není zanedbatelný, je možno popsat rovnicí

$$-d[\text{SiOR}]/dt = k_h[\text{SiOR}][\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

kteřá je odvozena z následujícího reakčního schématu.



V literatuře uváděné hodnoty rychlostní konstanty k_h hydrolýzy, probíhající při podstechiometrickém množství vody, jsou následující: $k_h > 0,19 \text{ l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, pH = 0,7–1,6, látkový poměr TMOS/ H_2O = 1/1, katalyzátor HCl, cit.¹⁷; $k_h = 0,2 \text{ l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, pH neuvedeno, látkový poměr TMOS/ H_2O = 1/0,5–1/1, katalyzátor HCl, cit.¹⁸. Při vyšším, přibližně stechiometrickém obsahu vody ve směsi jsou uváděny následující hodnoty rychlostní konstanty k_h , ($\text{l.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$): $4,6 \cdot 10^{-2}$, pH = 3, látkový poměr TMOS/ H_2O = 1/2,8, katalyzátor HCl, cit.⁹; $14 \cdot 10^{-2}$, pH = 2,5, látkový poměr TEOS/ H_2O = 1/4, katalyzátor HCl, cit.¹²; $1,2 \cdot 10^{-2}$, pH = 5,5, látkový poměr TEOS/ H_2O = 1/4, cit.¹⁹. Pokud je voda v reakční směsi v přebytku, je její úbytek během reakce zanedbatelný a kinetiku hydrolýzy je možno popsat následující rovnicí

$$[\text{SiOR}] = [\text{SiOR}]_0 e^{-k_h[\text{H}_2\text{O}]_0 t} \quad (7)$$

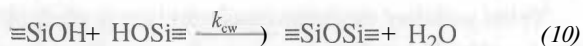
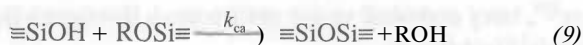
Uváděné^{9,12} hodnoty rychlostní konstanty hydrolýzy se pohybují v závislosti na reakčních podmínkách v intervalu $23 \text{ až } 25 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Je zřejmé, že za těchto podmínek proběhne hydrolýza téměř úplně ve velmi krátkém časovém intervalu, což umožňuje sledovat kinetiku kondenzace odděleně od hydrolýzy.

Závislost rychlosti hydrolýzy, tedy rychlostní konstanty hydrolýzy, na pH reakční směsi byla popsána následující rovnicí, kde parametr b závisí na rozpouštědle⁹⁻¹⁶.

$$\log k_h = \log[\text{H}^+] + b \quad (8)$$

2.2. Kondenzace

Okamžitě po hydrolýze, prakticky současně s ní, dochází ke kondenzačním reakcím

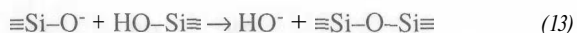


přičemž při vysokém obsahu vody ve směsi se díky vysokému stupni hydrolýzy uplatňuje především reakce (70).

Mechanismus kondenzace je ovlivňován řadou faktorů, přičemž rozhodujícími jsou pH směsi a použitý katalyzátor. Obecně platí, že s klesajícím pH reakční směsi, roste rychlost hydrolýzy a naopak rychlost polykondenzace se zpomaluje. Při nízkém pH (menším než 1,5) byl pozorován velmi rychlý vznik dimerů a krátkých lineárních popř. cyklických oligomerů v reakční směsi. Následný vznik více kondenzovaných produktů byl však již výrazně zpomalen. Naopak při pH vyšším (pH = 3,0) je počáteční rychlost kondenzace pomalejší a kondenzáty se objevují později, ale následná tvorba více kondenzovaných oligomerů již zpomalena není⁹. Z toho je zřejmé, že s rostoucím pH rychlost kondenzačních reakcí vzrůstá, avšak nejpomalejší je při pH = 2,5, což je blízko izoelektrického bodu H_4SiO_4 . Silanoly jsou při pH > 2 ionizovány ve formě $\equiv\text{SiO}^-$ a při pH < 2 ve formě $\equiv\text{SiOH}_2^+$. Z toho vyplývá, že izoelektrický bod je hranice, kdy se mění elektrofilní mechanismus kondenzace na nukleofilní¹⁷. Při pH pod izoelektrickým bodem se předpokládá elektrofilní mechanismus kondenzace²⁰



a nad izoelektrickým bodem mechanismus nukleofilní^{9,14}.



Podrobný elektrofilní mechanismus kondenzace však není v literatuře zcela přesně popsán.

Nukleofilní mechanismus kondenzace je předpokládán i při polykondenzaci bazičky katalyzované HO^- ionty a vychází z představy, že hydroxylový anion napadá atom křemíku a stejně jako v případě nukleofilní hydrolýzy dochází ke vzniku pětivazebného komplexu, který se později rozpadá¹⁰ (schéma 3). Obdobný mechanismus je předpokládán i při kondenzaci katalyzované HF a to i pod izoelektrickým bodem, kdy úlohu hydroxylového aniontu převzal anion fluoridový⁸.

Popis kinetiky kondenzace je závislý na obsahu vody v reakční směsi. Při nízkém obsahu vody ve směsi probíhají reakce (9) a (10) současně. Hodnoty kinetické konstanty k_{ca}

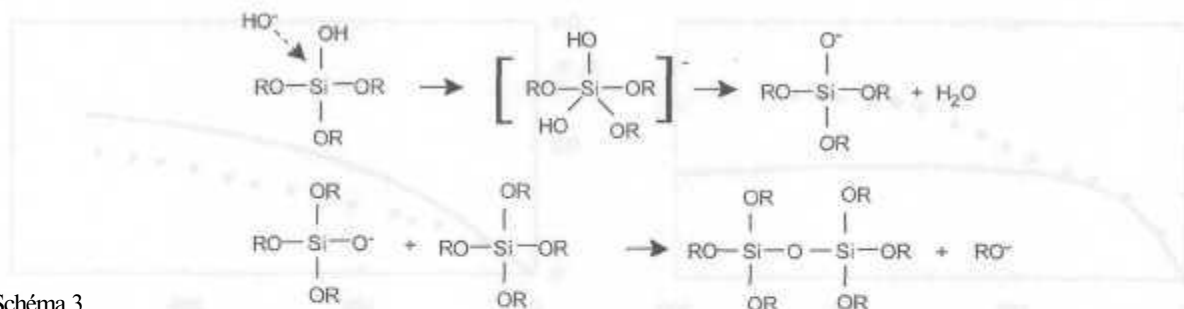
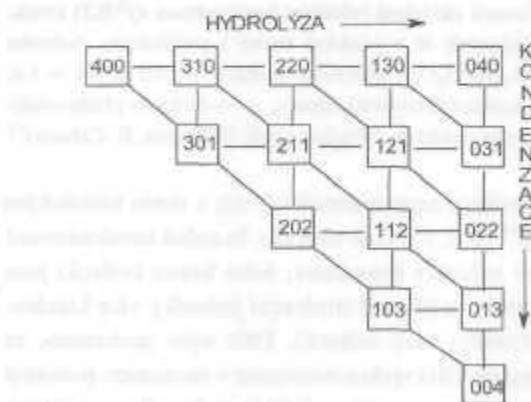
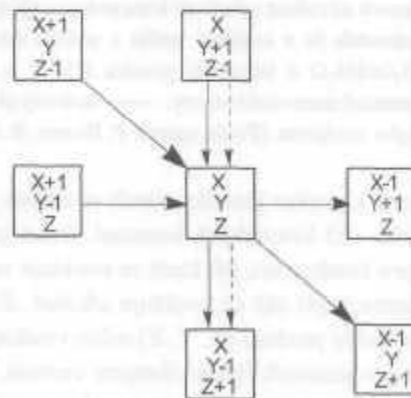


Schéma 3



Obr. 1. Veškeré možné produkty sol-gel procesu tetrafunkčního monomeru (např. TEOS) popsané maticí (X, Y, Z) = Si(OR)_X(OH)_Y(OSi)_Z. (podle autorů: B. D. Kay, R. A. Assink)²⁰

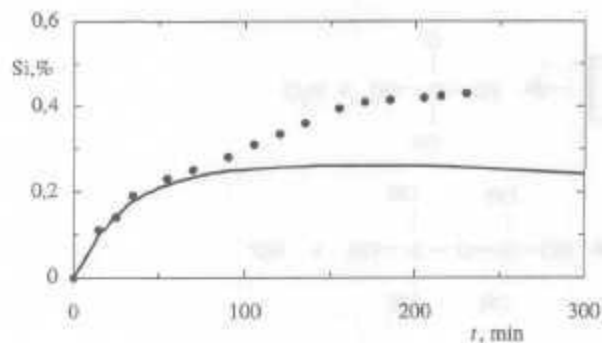
kyselé katalyzované (HCl) kondenzace, při které se uvolňuje alkohol, se v literatuře^{17,18,21} uvádějí v intervalu 1 až $2 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ a hodnoty kinetické konstanty kondenzace k_{cw} , při které se uvolňuje voda, v intervalu 4 až $6 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Z těchto hodnot plyne, že kondenzační reakce jsou vzájemně rychlostně srovnatelné, ale řádově pomalejší než rychlost hydrolyzy. Při vysokém obsahu vody, kdy probíhá pouze kondenzace, při níž se uvolňuje voda, jsou hodnoty^{9,12} kinetické konstanty k_c v rozmezí $0,1 \cdot 10^{-2}$ až $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Přítomnost nehydrolyzovatelných skupin v molekule alkoksysilanu, např. metylové nebo vinylové, vede k snížení rychlosti kondenzace. Uvádí se¹⁴, že při pH vyšším než 2,5 klesá rychlost kondenzace v řadě TEOS > VTEOS > MTEOS, přičemž rozdíly v rychlosti kondenzace se s rostoucím pH reakční směsi prohlubují. Tyto změny v reaktivitě odrážejí změny náboje na Si atomu, což je při nukleofilní kondenzaci klíčový parametr. S rostoucím pozitivním indukčním efektem nehydrolyzovatelné skupiny klesá pozitivní náboj na atomu Si a tím i jeho náchylnost k nukleofilnímu útoku. Rychlost polykondenzace směsí různých monomerů (např. VTEOS, MTEOS



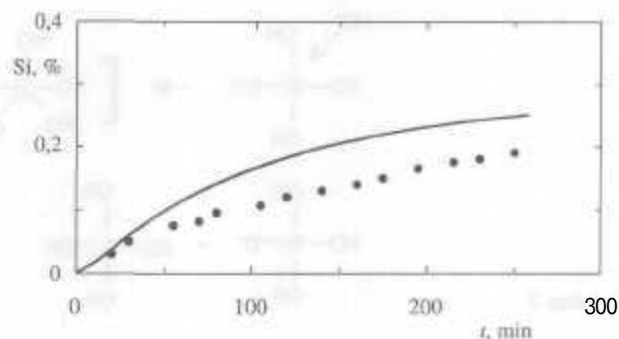
Obr. 2. Reakční cesty zahrnující reakční produkt (X, Y, Z). — hydrolyza, — kondenzace při níž se uvolňuje alkohol, — kondenzace při níž se uvolňuje voda. (podle autorů: B. D. Kay, R. A. Assink)²⁰

a TEOS) je podobná kinetice čistých látek. Kinetické konstanty kondenzace mají průměrné hodnoty, které jsou úměrné množství jednotlivých monomerů ve směsi.

Důležité informace o chování reálného systému podává porovnání průběhu polykondenzace s jednoduchým kinetickým modelem, který popisuje obecně všechny sol-gel procesy a vychází ze zjednodušené představy, že reaktivita všech produktů polykondenzace a hydrolyzy je během celého procesu stejná²⁰. Na základě těchto předpokladů byl sestaven model popisující časové závislosti látkových zlomků jednotlivých produktů kondenzace a hydrolyzy, které jsou symbolicky popisovány schématem $Q^n(i, j)$ nebo maticí (X, Y, Z). Q značí, že se jedná o čtyřfunkční strukturní jednotku. Trifunkční strukturní jednotka je značena písmenem T, difunkční písmenem D. Hodnota n resp. Z je počet -O-Si≡ skupin, i resp. Y je počet -OH skupin a j resp. X je počet -OR skupin, které jsou vázané na daném Si atomu. Veškeré produkty, které jsou v tomto modelu uvažovány jsou uvedeny na obr. 1, z kterého plyne, že existuje 15 základních rozlišitelných produktů strukturních jedno-



Obr. 3. Časová závislost relativní koncentrace $Q^1(0,3)$ strukturních jednotek Si v reakční směsi s počátečním složením TMOS/CH₃OH/H₂O o látkovém poměru 1/3,7/1 a pH = 1,6. • experimentálně stanovené hodnoty, — hodnoty předpověděné kinetickým modelem. (Podle autorů: F. Brunet, B. Cabane)¹⁷



Obr. 4. Časová závislost relativní koncentrace $Q^2(0,2)$ strukturních jednotek Si v reakční směsi s počátečním složením TMOS/CH₃OH/H₂O o látkovém poměru 1/3,7/1 a pH = 1,6. • experimentálně stanovené hodnoty, — hodnoty předpověděné kinetickým modelem. (Podle autorů: F. Brunet, B. Cabane)¹⁷

tek, přičemž k popisu kinetiky všech možných reakcí by bylo potřeba 165 kinetických konstant. Deset pro hydrolyzu, 55 pro kondenzaci, při které se uvolňuje voda a 100 pro kondenzaci, při níž se uvolňuje alkohol. Z obr. 2 je zřejmé, že každý produkt (X, Y, Z) může vzniknout pouze ze tří různých jednotek čtyřmi různými cestami. Pokud se vezmou v úvahu všechny vzájemné reakce mezi produkty je možno po úpravách popsat kinetiku vzniku jednotlivých strukturních jednotek touto rovnicí:

$$\begin{aligned} d[X, Y, Z] / dt = & k_h \cdot \{ (X+1) \cdot [(X+1), (Y-1), Z] - \\ & - X[X, Y, Z] \} \cdot [H_2O] + k_{cw} \{ (Y+1) \cdot [X, (Y+1), \\ & (Z-1)] - Y[X, Y, Z] \} \cdot [SiOH] + k_{ca} \{ (X+1) \cdot \\ & + \{ (Y+1) \cdot [X, (Y+1), (Z-1)] - Y[X, Y, Z] \} \cdot [SiOR] \}, \end{aligned} \quad (14)$$

což je nejobecnější rovnice, z které mohou být vyjádřeny následující kinetické rovnice

$$d[SiOR]/dt = -k_h[SiOR][H_2O] - 1/2 k_{ca}[SiOH][SiOR] \quad (15)$$

$$d[SiOH]/dt = k_h[SiOR][H_2O] - 1/2 k_{ca}[SiOH][SiOR] + k_{cw}[SiOH]^2 \quad (16)$$

$$d[SiOSi]/dt = k_{cw}[SiOH]^2 + k_{ca}[SiOH][SiOR], \quad (17)$$

$$d[H_2O]/dt = -k_h[SiOR][H_2O] + 1/2 k_{cw}[SiOH]^2 \quad (18)$$

$$d[ROH]/dt = k_{ca}[SiOR][H_2O] + 1/2 k_{ca}[SiOH][SiOR] \quad (19)$$

a vypočítány koncentrace jednotlivých produktů polymerace ve směsi.

Porovnáním experimentálních dat s tímto kinetickým modelem¹⁷ (obr. 3 a 4) se ukázalo, že méně kondenzované strukturní jednotky (monomer, nebo konce řetězců) jsou výrazně reaktivnější než strukturní jednotky více kondenzované (střední části řetězců). Dále bylo prokázáno, že nejrychleji probíhá reakce monomer + monomer, pomaleji monomer + dimer a nejpomalejší je reakce dimer + dimer, čímž je vysvětlováno zvýšené množství Q^1 strukturních jednotek (obr. 3) a nižší obsah Q^2 (obr. 4) strukturních jednotek v reakční směsi v porovnání s kinetickým modelem. Rozdíly v reaktivitě různě kondenzovaných produktů, které byly též potvrzeny porovnáním experimentálně stanovené početní distribuce polymeračního stupně s Floryovým-Stockmayerovým modelem^{17,22}, jsou důsledkem indukčních a především sterických efektů.

Avšak nejenom rychlost sol-gel procesu je ovlivňována složením a pH reakční směsi, ale změny ve složení reakční směsi se odrážejí i v zastoupení jednotlivých oligomerů a produktů kondenzace v reakční směsi. Uvádí se, že při velmi nízkém obsahu vody v reakční směsi (látkový poměr alkoksysilan/voda je větší jak 1/0,5) jsou přítomny pouze dimery nebo krátké lineární oligomery, přičemž s rostoucím obsahem vody se zvyšuje zastoupení cyklických produktů a v pozdějších fázích polykondenzace se předpokládá vznik polygonálních útvarů s 8-10 Si atomy¹⁷. K cyklizaci ve větší míře dochází až v tom okamžiku, kdy je ve směsi dostatečně velké množství tetramerů a pentamerů. Dále se prokázalo, že s klesajícím pH vzrůstá reaktivita monomeru více než reaktivita více kondenzovaných částic. Tudiž, relativní podíl různých produktů v reakční směsi se mění v závislosti na koncentraci H^+ iontů⁹. Bylo zjištěno, že na počátku reakce, v čase odpovídajícím 0,01 t_g (t_g - doba

gelace) obsahuje směs při poměrně vysokém pH ≈ 8 pouze monomer a velmi malé množství hydrolyzátu. Naopak při nízkém pH (pH < 1) se monomer ve směsi již vůbec nevyskytuje, ale jsou přítomny pouze produkty kondenzace a to lineární i cyklické molekuly a částečně i Q^3 a Q^4 strukturní jednotky. V době těsně před bodem gelace ($\bar{r} = 0,94 t_g$) obsahují směsi při vysokém pH stále ještě velké množství monomeru a monomerního hydrolyzátu. Uvádí se, že při látkovém poměru voda/TEOS = 2,6 a pH = 7 je v reakční směsi před bodem gelace přítomno asi 70 mol.% monomeru, tedy že zkondenzovalo jen asi 30 mol.% výchozí látky. Z toho 18 mol.% je zcela zkondenzovaného Q^4 produktu a kolem 3 mol.% Q^3 strukturní jednotky. Směsi o nízkém pH neobsahují před bodem gelace žádný monomer ani koncové Q^1 jednotky, z čehož vyplývá že zkondenzovalo 100 mol.% monomeru. Z toho však pouze 26 mol.% produktů jsou zcela kondenzované strukturní jednotky Q^4 . Obsah Q^3 strukturních jednotek je asi 55 mol.%. Z těchto dat vyplývá, že složení gelu, který vzniká v kyselém prostředí je podstatně odlišné od struktury gelu, který vznikl za bazických nebo neutrálních podmínek²⁵. Tyto informace potvrzují předchozí předpoklady, že hydrolyza je za bazických podmínek velmi pomalá a kondenzace naopak velmi rychlá a intenzivní.

Pro posouzení míry cyklizace při polykondenzaci byl sledován průběh reakce, při které nebyl použit jako výchozí látka monomerní TEOS, ale trimer - oktaethoxytrisiloxan²⁶. Ukázalo se, že v počátečních fázích kondenzace je dominantní lineární kondenzace a polymerační stupeň relativně rychle vzrůstá. Později se dominantním procesem stává cyklizace a růst polymerů je výrazně zpomalen. To je vysvětlováno tím, že s poklesem počtu řetězců ve směsi během reakce klesá pravděpodobnost reakce mezi jejich konci, protože vzrostla obtížnost jejich vzájemného setkání. Proto vzrůstá podíl intramolekulárních cyklizačních reakcí. Významné je i zjištění, že během sol-gel procesu nedochází k depolymerizaci²⁶, ani ke štěpení vazby $\equiv Si-O-Si \equiv$ v cyklických produktech²⁷. Avšak použitím předkondenzovaných směsí se ve vzniklém gelu vytvoří lokální heterogenity.

3. Tvorba základních stavebních jednotek

Dosavadní poznatky naznačují, že v kyselé katalyzovaném systému koresponduje začátek kondenzace s tvorbou malých stavebních jednotek. Uvádí se¹⁴, že stupeň kondenzace systému c , který je definován jako

$$c = \frac{1}{f} \sum_{n=1}^f nQ^n$$

kde f je funkčnost monomeru, dosahuje v systémech tří-funkčních monomerů hodnoty až 0,95, přičemž, pokud reakce probíhá v uzavřeném systému kdy je zabráněno odpařování rozpouštědla, nedochází ke gelaci. V reakčním systému obsahujícím tetrafunkční TEOS dosahuje stupeň kondenzace c v bodě gelace hodnoty 0,81. To ukazuje na přítomnost vysoce kondenzovaných aglomerátů, což však neodpovídá statisticky náhodné polykondenzaci²⁸, neboť Flory definoval gelovatění jako konverzi, při níž koeficient větvení dosáhne kritické hodnoty a dojde k vytvoření nekonečně velké makromolekuly. Za těchto předpokladů a s použitím kombinatorické statistiky odvodil závislost mezi stupněm kondenzace systému a funkčností monomeru, který má pro nejjednodušší případ tvar $c = 1 / (f - 1)$, kde f je funkčnost monomeru. V tomto případě je stupeň kondenzace v bodě gelace pro tetrafunkční monomer 0,33 a pro trifunkční monomer 0,50. To je výrazně méně, než bylo naměřeno. Vzhledem k tomu, že teorie neuvažuje efekt cyklizace, který je zvláště ve zředěném prostředí významný, jsou výše uvedené rozdíly mezi teoretickými a experimentálně stanovenými hodnotami stupně kondenzace v bodu gelace vysvětlovány negativním substitučním efektem, nižší funkčností monomeru v případě neúplné hydrolyzy a především významným podílem cyklizačních reakcí a tvorbou polycyklických stavebních jednotek.

Za velmi zjednodušujícího předpokladu, že všechny výchozí primární jednotky jsou stejné a tvořené m Si atomy o stupni kondenzace c_0 , je konečný stupeň kondenzace v bodu gelace c_∞ vyjádřen vztahem

$$c_\infty = c_0 + 2 / mf \quad (20)$$

V případě tetrafunkčního monomeru (např. TEOS) jsou uváděny následující hodnoty c_∞ pro jednotlivé primární jednotky¹⁴:

tříčlenné cykly, $m = 3, c_0 = 1/2, c_\infty = 2/3 = 0,67$
čtyřčlenný cyklus, $m = 4, c_0 = 1/2, c_\infty = 5/8 = 0,63$
krychlové útvary, $m = 8, c_0 = 3/4, c_\infty = 13/16 = 0,81$

Z těchto hodnot vyplývá, že jednoduché cykly nejsou dostatečně kondenzovány tak, aby odpovídaly konečnému stupni kondenzace TEOS. Podobný a důkladný popis vzniku základních stavebních jednotek provedl L. V. Ng a spol.²⁹

Předpokládá se tedy, že primární jednotky jsou poly-
cyklické molekuly s osmi až deseti křemíkovými atomy
o velikosti asi 0,7 nm, která byla stanovena malouhlovým
rozptylem rtg. záření (SAXS). Vznik cyklických struktur
byl též potvrzen sledováním difrakce rtg. paprsků na gelu
modifikovaného SiO_2 , který byl připraven sol-gel proce-
sem MTEOS. Ukázalo se, že v pevném gelu jsou přítomny
ve velké míře struktury tvořené čtyřčlennými cykly, při-
čemž jejich velikost je kolem 0,4 nm, což je vzdálenost
dvou protilehlých křemíkových atomů v čtyřčlenném cyklu³⁰.

4. Agregace

Předpokládá se, že začátek agregační fáze primárních
stavebních jednotek se předpokládá po dosažení stupně
kondenzace systému $c = 0,6$, což odpovídá konci loga-
ritmické závislosti stupně kondenzace c na čase t . Před-
poklady byly potvrzeny měřením malouhlového rozptylu
rtg. záření (SAXS) provedeným v dané reakční směsi, které
ukazuje, že částice detegovatelné velikosti začínají růst
po dosažení stupně kondenzace $c = 0,6$. R_g (gyrační po-
loměr) vzrůstá lineárně s časem ve velké části růstového
procesu, přičemž platí, že $R_g = r_0 + at$, kde $r_0 = 0,9$ nm a $a =$
 $0,1$ nm/den. Agregující částice mají polymerní strukturu
charakterizovanou nízkou fraktální dimenzí D ; $D = 1,9$.
Objem frakce Φ zaujímaný klastry je popsán vztahem $\Phi =$
 $\Phi_i (R_g/r_i)^{3-D}$, kde Φ_i je počáteční objem frakce a r_i poloměr
molekul. Za předpokladu, že $\Phi_i = 0,05$ a $r_i = 0,3$ nm, bylo
stanoveno, že R_g má v bodu gelace ($\Phi \sim 1$) hodnotu $R_g = 5$ nm.
Jedná se však o hrubý, spíše kvalitativní, odhad prostorové
korelační vzdálenosti, která charakterizuje určitým způ-
sobem strukturu gelu. Ukázalo se, že kinetika agregace je
limitována spíše chemickou reakcí než difuzí, a že se tedy
jedná o reakčně limitovanou agregaci klastr-klastr, kterou
navrhl a pro kyselé katalyzovanou agregaci popsal Schae-
fer³¹. Naproti tomu při bazicky katalyzované agregaci se
uvažuje tzv. agregace monomer-klastr⁶. Ze SAXS měře-
ní byla také experimentálně stanovena kinetická rovnice
pro růst hmotnosti siloxanového řetězce, která je ve tvaru
 $dM/dt \sim M$ místo obvyklého $dM/dt \sim M$, který by odpovídal
exponenciálnímu růstu. Takové chování je vysvětlováno
mírnou modifikací reakčně limitované agregace klastr-klastr
a to tak, že kondenzační reakce probíhá preferenčně na
vnějších stranách aglomerátů. Pak by rychlost růstu hmot-
nosti siloxanové částice měla být úměrná vnějšímu povr-
chu, tedy $M^{(D-1)/D} \sim M$. To je způsobeno buď chemickými
vlivy (lepší reaktivita vnějších míst), nebo geometrickými

vlivy (sterické zábrany rigidních molekul). Takto omezené
agregaci odpovídá hodnota fraktální dimenze $D = 1,9$, která
je nižší než hodnota $D = 2,1$ korespondující s neomezenou
reakčně limitovanou agregací klastr-klastr^{14,32}.

5. Gelace

Následující fází po agregaci je vlastní vznik gelu, tedy
gelace. Jak bylo uvedeno výše, jsou chemické složení
a struktura vznikajícího gelu velmi závislé na pH reakční
směsi, avšak při konstantním pH se chemické složení gelu
se změnou složení reakční směsi příliš nemění. Stejně
složení gelu v době gelace t_g bylo při pH = 2,5 zjištěno pro
reakční směsi TEOS/EtOH/voda rozdílného složení (po-
měr látkových množství je 1/6/10, 1/6/6, 1/4/4). Uváděný
poměr $Q^2/Q^3/Q^4$ strukturních jednotek ve vznikajícím gelu je
 $Q^2/Q^3/Q^4 = 10/55/35$ zatímco doba gelace t_g se pohybuje
od 49 do 76 dní. (Je nutné připomenout, že tyto úvahy se
týkají omezené oblasti složení reakčních směsí – nadste-
chiometrický obsah vody, neboť je pochopitelné, že při
podstechiometrickém obsahu vody je chemické složení
gelu, pokud dojde k jeho vzniku, závislé na stupni hy-
drolýzy.) Dále se uvádí^{14,33}, že za bodem gelace, která byla
katalyzována kyselé, v čase $t = 1 t_g$ až $9 t_g$, již dochází jen
k malým změnám poměru $Q^2/Q^3/Q^4$. To naznačuje, že
hlavní část kyselého katalyzované polykondenzace proběhne
před vytvořením gelu, a že za bodem gelace dochází již jen
k malým změnám ve struktuře sítě. Ukázalo se³³, že v bodu
gelace je systém tvořen pevným nehybným gelem (řídká
sít) a mobilním solem (malé agregáty), který se pomalu
spojuje s pevnou sítí, přičemž poměr $Q^2/Q^3/Q^4$ a tedy
i stupeň kondenzace vzrůstá jen minimálně z 0,81 v bodu
gelace na 0,84 v čase $t = 9 t_g$. Jestliže jsou fyzikální vlast-
nosti dané topologií křemíkové sítě, pak tyto výsledky
indikují, že velmi malý přírůstek v síťové hustotě má hlu-
boký vliv na fyzikální vlastnosti gelu. Na druhou stranu se
také uvádí, že spoje mezi řetězci a tedy i fyzikální vlastnosti
gelu mohou být zčásti zajišťovány vodíkovými vazbami³⁴.

6. Vysychání

Bylo zjištěno, že k významným změnám v zastoupení
strukturních jednotek v pevném gelu nedochází ani při jeho
vysychání. Uvádí se³⁴, že poměr $Q^2/Q^3/Q^4$ klesá z 1/5/6
(stupeň kondenzace $c = 0,85$) v bodu gelace na 0/1/1 ($c =$
0,87) při úplném vysušení gelu. Z toho vyplývá, že na

každých 12 Si atomů připadne pět nebo šest Si atomů, které nesou OH skupiny a jeden nebo žádný, který nese dvě OH skupiny. Tudíž obsah OH skupin poklesne jen velmi málo z poměru OH/Si = 0,6 na poměr OH/Si = 0,5, zatímco na druhé straně jsou změny ve viskoelastických vlastnostech velmi výrazné, přičemž tvorba nových siloxanových můstků je omezená a jen malé množství Si atomů je zahrnuto do nových spojů mezi klastry, které se spojují s nepohyblivým gelem pouze v několika bodech. Zdá se, že mezimolekulární síly odpovědné za vzrůst tuhosti mají převážně povahu vodíkových vazeb zahrnující silanolové skupiny a zbytkovou vodu³⁴. (Rozdíly v hodnotách stupně kondenzace c v bodu gelace a za bodem gelace uváděné v této kapitole 6, viz. cit.³⁴ a v kapitole 5 viz. cit.¹⁴⁻³³ jsou s největší pravděpodobností dány metodou stanovení stupně kondenzace. Stupeň kondenzace byl stanoven na základě měření ²⁹Si MAS NMR spekter, přičemž přesnost kvantitativního vyhodnocení je v ideálním případě $\pm 15\%$ (cit.⁴⁰). Kvantitativní vyhodnocení ²⁹Si NMR experimentu provedeného na kapalném vzorku je zatíženo chybou $\pm 5\%$ (cit.²⁷).)

Užitím ¹H NMR spektrometrie byl stanoven celkový obsah vodíkových atomů v tuhém gelu. Látkový poměr H/Si, který zahrnuje Si-OH skupiny, molekuly vody a ethoxylové skupiny, se ve vzorcích různě zahříváního a evakuovaného gelu pohybuje v rozmezí od 0,5 do 2,4. Evakuované vzorky měly podíl H/Si = 0,5–0,9. Z ¹H MAS NMR spekter vyplynulo, že ethoxy skupiny nejsou v suchém gelu téměř přítomny a poměr EtO/Si je menší než 0,02, tudíž zanedbatelný. Ve vysušených vzorcích je pak obsah OH v souladu s obsahem SiOH zjištěných ²⁹Si MAS NMR spektroskopii (0,5–0,6 H/Si), což indikuje, že veškerá volná voda byla z gelu odstraněna. V gelech, kde je více než 0,6 OH na Si, existuje rovnováha mezi hydroxylovými skupinami a molekulami vody.

Dále se ukázalo, že pokud hladina vlhkosti poklesne a poměr H/Si je menší jak 0,9, potom je zbytková voda pevně zabudována do sítě. Na druhou stranu, je-li obsah vlhkosti vyšší (poměr H/Si je větší jak 1,5), pak všechny protony molekul vody a silanolových skupin jsou v „kapalně fázi“ a vodík se velmi rychle vyměňuje mezi volnými molekulami vody a vázanými hydroxylovými skupinami³⁴.

Také se ukázalo, že i při nízkém obsahu vody v těchto vzorcích, kdy jedna molekuly vody připadne na tři SiOH skupiny, jsou v podstatě všechny povrchové OH skupiny zapojeny do výměnného procesu. NMR data tudíž ukazují, že molekuly zbytkové vody jsou velmi rovnoměrně rozloženy v celé hmotě suchého gelu. Atomy vodíku jsou

přítomny v malých shlucích pravděpodobně v párech, což naznačuje, že hydroxylové skupiny mají v sousedství jinou SiOH skupinu nebo molekulu vody. Dále byly identifikovány OH skupiny, které jsou vodíkovou vazbou spojeny s kyslíkem, a také zcela izolované hydroxylové skupiny³⁴.

Podrobnou analýzou posunu ²⁹Si MAS NMR signálů v pevném vzorku při vysychání bylo zjištěno, že $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ síť prochází fází napínání, pokud obsah vody klesne pod kritickou hranici. Tento proces je souběžný se základními změnami ve stavu vodíkových vazeb. Při vysychání je siloxanová síť vystavena enormnímu napětí a dochází ke snižování průměrného valenčního úhlu ze 150° na 145° v dehydratovaném stavu³⁴.

7. Struktura a vlastnosti siloxanových gelů

Jak vyplývá z výše uvedených údajů, struktura, specifický povrch, hustota, porozita a distribuce pórů vzniklého siloxanového produktu jsou významně ovlivněny použitým katalyzátorem polykondenzace, hodnotou pH reakční směsi a použitým rozpouštědlem⁸. Obecně platí, že s rostoucím pH směsi vzrůstá porozita gelu a klesá objemová hustota a specifický povrch. Objemová hustota gelů připravených bazicky katalyzovanou polykondenzací (NH_4OH) je výrazně nižší ($\rho = 0,49\text{--}0,54\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) než u gelů vzniklých polykondenzací alkoksysilanů katalyzovanou kyselinami (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $\rho = 1,1\text{--}1,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), přičemž uváděná skeletální hustota³⁶ siloxanového materiálu je $2,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výjimečné postavení zaujímají gely připravené polykondenzací katalyzovanou kyselinou fluorovodíkovou, které i při nízkém pH ($\text{pH} < 1$) mají objemovou hustotu nízkou ($\rho = 0,54\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), blízkou hustotě gelů připravených bazicky katalyzovaným procesem. Vysoká porozita, 70 až 80 %, a nízká objemová hustota je vysvětlována nukleofilním mechanismem polykondenzace, během níž vznikají velké koloidní částice. Na těchto částicích dochází k rozptýlu světla a proto jsou vznikající materiály mírně opalescentní (katalyzátor - HF) až zakalené a opakní⁸ (katalyzátor - NH_4OH). Hodnoty specifického povrchu BET siloxanových gelů připravených kyselé katalyzovaným procesem se v literatuře³⁶⁻³⁸ uvádí v rozsahu $200\text{--}900\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, přičemž hodnota specifického povrchu stanovená z NMR dat je výrazně nižší³⁴, $110\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Z toho vyplývá, že v těchto gelech převládají mikropóry, jejichž průměr je menší jak 2,5 nm. Gely vzniklé bazicky katalyzovanou polykondenzací mají specifický povrch BET nižší - v rozsahu 30 až $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a jsou tvořeny především mezopóry o uváděném

průměru větším než 4 nm. Na porozitě gelu je přímo závislá tvrdost, která s rostoucí porozitou gelu klesá, což je popsáno rovnicí⁸

$$H = H_0 e^{-bP} \quad (21)$$

kde hodnota konstanty $H_0 = 750$, $b = 4,6$ a P je porozita gelu.

Elektronovou mikroskopií bylo zjištěno, že gely vzniklé nekatalyzovanou polykondenzací alkoxysilanů jsou tvořeny sférickými částicemi, jejichž velikost a míra koalescence se mění v závislosti na použitém rozpouštědle. Uváděný poloměr částic³⁷ je 10 až 30 nm, přičemž tyto částice jsou složeny z primárních částic o velikosti asi 3 až 6 nm. Tato hodnota je v dobrém souhlasu s hodnotou gyračního poloměru částic v bodu gelace stanoveného SAXS¹⁴. Obdobné částice byly pozorovány i na snímcích z elektronového mikroskopu gelů připravených bazicky katalyzovanou polykondenzací³⁸. Velikost primárních částic je přímo ovlivněna rychlostí polykondenzačních reakcí, přičemž se uvádí, že s rostoucí rychlostí polymerní reakce roste velikost primárních částic a zároveň klesá specifický povrch gelu. Zřejmě z toho důvodu nebyly sférické částice pozorovány v gelech připravených kysle katalyzovaným procesem³⁷. Zároveň se změnou specifického povrchu se mění i distribuce a průměrná velikost pórů. Velmi úzká distribuce pórů byla zjištěna u produktů, jejichž rychlost vzniku byla relativně nízká. Průměrný poloměr pórů je nízký a má hodnotu 2–2,5 nm. Širší distribuce a větší velikost pórů byla stanovena u gelů vznikajících relativně rychle³⁶.

Dále se předpokládá se, že objemová hustota závisí na stupni agregace siloxanových částic, který je citlivý na velikost náboje na povrchu částic. Jestliže jsou vznikající siloxanové částice pokryty molekulami rozpouštědla, změní se povrchový náboj, čímž je ovlivněna agregace částic a tedy i objemová hustota. Agregace částic je vyjadřována zdánlivým koordinačním číslem k , které je definováno jako:

$$k = 2e^{2,4\Phi} \quad (22)$$

kde Φ je objem pevné frakce a tedy $1 - \Phi$ je porozita gelu. Uvádí se, že průměrné koordinační číslo gelu vznikajícího v alkoholickém prostředí je 5,9 (objemová hustota gelu je 1 g.cmr³), přičemž u gelů vznikajících v prostředí ethylenglykolmonomethyl etheru a ethylenglykolu je hodnota koordinačního čísla k v intervalu 4–5 (objemová hustota

je 0,9–0,8 g.cmr³). Rozpouštědla jako dimethylformamid a formamid koordinační číslo významně snižují na hodnotu přibližně 3. Z toho vyplývá, že tato rozpouštědla snižují agregaci a tím i objemovou hustotu gelu ($\rho = 0,6$ g.cmr³). Obecně mají rozpouštědla, která snižují koordinační číslo a tedy i objemovou hustotu velký dipolový moment. Tato polární rozpouštědla tedy zřejmě interagují s povrchem siloxanových částic a brání jejich agregaci.

Vlastní agregace částic je způsobena kondenzací povrchových SiOH skupin. Z toho plyne, že rychlost a stupeň kondenzace a hydrolyzy těchto skupin má velký vliv na stupeň agregace, přičemž s rostoucím podílem nezreagovaných ethoxylových skupin na povrchu částice stupeň agregace klesá. Některá rozpouštědla, jako např. formamid a dimethylformamid, mohou tvořit vodíkové vazby s povrchovými $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ skupinami a tím výrazně snižovat možnost kondenzace a agregace částic³⁶. Z toho důvodu je formamid používán jako látka, která umožňuje přípravu gelu, který obsahuje jen minimální množství prasklin³⁹.

LITERATURA

1. Baboneau F.: *New J. Chem.* 18, 1065 (1993).
2. Brinker C. J., Scherer G. W.: *Sol-Gel Science*. Academic Press, San Diego 1990.
3. US Patent, 3,955,988. May 11, 1976, Wacker-Chemie GmbH.
4. van der Weij F.W.: *Makromol. Chem.* 181, 2541 (1980).
5. Fierens P., Vandendunghen G., Segers W., van Elsuwe R.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 8, 179, 1978.
6. Chang S. Y., Ring T. A.: *J. Non-Cryst. Solids* 147, 148, 56(1992).
7. El Bakali I., El Rhess E., Rousselot C., Mercier R., Mercier M. F.: *Can. J. Chem.* 70, 1612(1992).
8. Pope E. J. A., Mackenzie J. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 87, 185(1986).
9. Brunet F., Cabane B., Dubois M., Perly B.: *J. Phys. Chem.* 95, 945(1991).
10. Boonstra A. H., Bernards T. N. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 85, 207(1988).
11. Pope E. J. A., Mackenzie J. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 87, 185(1986).
12. Pouxviel J. C., Boilot J. P., Beloeil J. C., Lallemand J. Y.: *J. Non-Cryst. Solids* 89, 345 (1987).
13. Fyfe C.A., Aroca P. P.: *Chem. Mater.* 7, 1800(1995).
14. Devreux F., Boilot J. P., Chaput F., Lecomte A.: *Phys. Rev. A* 41, 6901 (1990).

15. Sanchez I, McCormic A.: J. Phys. Chem. 96, 8973, (1992).
16. Pouxviel J. C, Boilot J. P.: J. Non-Cryst. Solids 94, 374(1987).
17. Brunet F., Cabane B.: J. Non-Cryst. Solids 163, 211 (1993).
18. Assink R. A., Kay B. D.: J. Non-Cryst. Solids 107, 35 (1988).
19. Orcel G., Hench L.: J. Non-Cryst. Solids 79, 177 (1986).
20. Kay B. D., Assink R. A.: J. Non-Cryst. Solids 104, 112 (1988).
21. Liška M., Hulínová H., Mazúr M., Pelikán P.: Sklár a keramik 42, 275 (1992).
22. Klemperer W. G., Ramamurthi S. D.: J. Non-Cryst. Solids 121, 16(1990).
23. Lux P., Brunet F., Desvaux H., Virlet J.: Magn. Reson. Chem. 31, 623 (1993).
24. Brunet F., Lux P., Virlet J.: New J. Chem. 18, 1059 (1994).
25. Kelts L. W., Effinger N. J., Melpolder S. M.: J. Non-Cryst. Solids 83, 353 (1986).
26. Sanchez J., McCormic A.: J. Non-Cryst. Solids 767, 289(1994).
27. Damrau U., Marsmann H. C: J. Non-Cryst. Solids 135, 15(1991).
28. Mleziva J., Kálal J.: *Základy makromolekulární chemie*, str.191. SNTL/ALFA, Praha 1993.
29. Ng L. V., Thompson P., Sanchez J., Macosko C. W., McCormic A.: Macromolecules 28, 6471, (1995).
30. Wada M., Kamiya K., Nasu H.: Phys. Chem. Glasses. 33, 56 (1992).
31. Schaefer D. W.: Science 243, 1023, (1989).
32. Brinker C. I, Assink R. A.: J. Non-Cryst. Solids 111, 48,(1989).
33. Malier L., Devreux F., Chaput F., Boilot J. P., Axelos M. A. V.: J. Non-Cryst. Solids 147, 686 (1992).
34. Vega A. 1, Scherer G. W.: J. Non-Cryst. Solids 777, 153(1989).
35. Bahlmann E. K. F., Harris R. K., Say B. 1: Magn. Reson. Chem. 37, 266 (1993).
36. Tomokatsu Katagiri, Takashi Maekava: J. Non-Cryst. Solids 134, 183(1991).
37. Jae Chul Ro, In Jae Chung: J. Non-Cryst. Solids 730, 8(1991).
38. Dahmouche K., Boukenter A., Bovier C, Dumas J., Duval E., Serughetti J.: J. Non-Cryst. Solids 147, 251, (1992).
39. Blanco E. Ramirez-del-Solar M. de la Rosa-Fox N., Craievitch A.F.: J. Non-Cryst. Solids 147, 238, (1992).
40. Wind R. A., Maciel G. E., Botto R. E., v knize: *Magnetic Resonance of Carbonaceous Solids*, str. 3. Adv. Chem. Ser. 229, Am. Chem. Soc. 1993.

J. Brus and P. Kotlík (*Department of Chemical Technology of Monument Restoration, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Sol-Gel Polycondensation of Alkoxysilanes, Structure and Properties of Siloxane Materials**

The sol-gel polycondensation of alkoxysilanes has been recently used for the preparation of silicate materials called CERAMERs or ORMSILs which found application in the production of various ceramic and glass products for various fields. The reaction mechanism of the whole sol-gel process has to be understood because properties of the products closely depend on the process of formation and reaction conditions. The knowledge of kinetics and mechanism of the acid- and base-catalyzed hydrolysis and condensation is surveyed. The formation of basic building units, their subsequent aggregation, formation and development of gel, gel structure, and chemical composition in the gel point, and changes in the structure of siloxane network during drying are discussed. Some physical properties of gels and siloxane materials are compared as they depend of the conditions of sol-gel process.