

Sol-gel postupak za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala

KUI – 14/2008
Prispjelo 11. lipnja 2007.
Prihvaćeno 4. siječnja 2008.

J. Macan*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, p.p. 177, 10 001 Zagreb, Hrvatska

Organsko-anorganski hibridni materijali vrsta su nanostrukturnih materijala u kojima su organska i anorganska faza međusobno pomiješane na molekularnoj razini. Anorganska faza u hibridnim materijalima priprema se sol-gel postupkom koji obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih (većinom silicijevih) alkoksida. Da bi se spriječilo razdvajanje faza tijekom pripreme hibrida, poželjno je poboljšati međudjelovanje faza stvaranjem vodikovih ili kovalentnih veza među njima. Kovalentna veza najjednostavnije se uvodi uporabom organski modificiranih alkoksilana s reaktivnom organskom skupinom koja može reagirati s organskom fazom. Da bi se pripravili hibridni materijali željene strukture, potrebno je detaljno poznavanje mehanizama reakcija hidrolize i kondenzacije. U ovom radu izložit će se utjecaji reakcijskih uvjeta na hidrolizu i kondenzaciju silicijevih alkoksida i organski modificiranih alkoksilana.

Ključne riječi: *Organsko-anorganski hibridni materijali, organski modificirani alkoksilani, reakcijski uvjeti, sol-gel postupak, struktura*

Uvod

Potreba za lakšim, boljim i ekološki prihvatljivim materijalima svrnula je posljednjih desetljeća zanimanje na nanostrukturne materijale, većinom kompozite u kojima je jedna od faza nanometarske veličine, tzv. nanokompozite.^{1,2} Takvi se materijali zbog velike dodirne površine među fazama mogu ponašati kao jednofazni materijali novih, sinergijskih svojstava.³ No u posljednje se vrijeme prefiks "nano", samo zato što je moderan, pripisuje sustavima koji nisu uistinu nanostrukturni.⁴ Nanokompoziti s polimernom maticom obično se pripremaju na isti način kao i klasični polimerni kompoziti, umješivanjem punila nanometarskih dimenzija u gotovu polimernu maticu ili u još neumreženi monomer.⁵ Pritom je ključni problem postignuti dobro raspršenje punila u matici, jer punilo teži stvaranju nakupina mikrometarskih dimenzija, tvoreći zapravo klasične kompozite umjesto istinskih nanokompozita.^{6,7} Stoga je kao alternativni način pripreme nanostrukturnih materijala zanimljivo stvaranje anorganske faze *in situ*, anorganskom polimerizacijom unutar polimerne matice ili usporedo s njome. Tako pripremljeni materijali nazivaju se organsko-anorganskim hibridnim materijalima, kraće hibridima, jer je kod njih moguće postići međufazno miješanje na praktički molekularnoj razini.^{8,9} To omogućuje ne samo kombiniranje svojstava obje faze nego i stvaranje novih materijala s istinski jedinstvenim svojstvima.¹⁰ Hibridi mogu varirati od gipkih i mekih do krutih i tvrdih, ovisno o strukturi organske i anorganske komponente i udjelu obje faze.¹¹ Osim hibrida s polimernom maticom tako postoje i hibridi kojima je glavna faza anorganska,¹² a organski modifikatori služe poboljšanju pojedinih svojstava, primjerice mehaničkih (fleksibilnost monolita ili prevlaka),¹³ površinskih (hidrofobnost

organskih skupina na površini pora)¹⁴ ili optičkih (bojila postojano vezana na anorgansku maticu).¹⁵ Zahvaljujući brojnim mogućnostima kombiniranja organskih i anorganskih polaznih tvari i reakcija, mogu se pripraviti materijali najrazličitijih struktura. No u praksi nije lako naći put do korisnog primjenskog materijala, pogotovo što je potreban znatan trošak za ostvarenje poželjnih svojstava.¹⁶

Prvu općenito prihvaćenu podjelu hibridnih materijala predložio je Sanchez,⁸ koji ih je svrstao s obzirom na postojanje kovalentne veze među fazama u I. skupinu ako je ne posjeduju i u II. skupinu ako je posjeduju. Nedostatak te podjele je zanemarivanje primjetnog utjecaja vodikovih veza na homogenost i svojstva hibrida.^{9,17} U novije doba naglim širenjem istraživanja svih vrsta nanokompozita uvriježio se taj naziv, pa se hibridni materijali kojima su organska i anorganska faza nedjeljivo povezane nazivaju hibridnim nanostrukturnim materijalima, dok se u hibridne nanokompozite svrstavaju oni kojima anorganska faza nastaje unutar matice, a od nje se može razdvojiti uvriježenim postupcima.^{18,19}

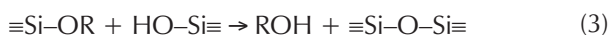
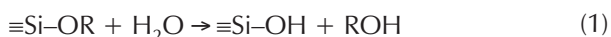
Budući da hibridi nisu u termodinamički ravnotežnom stanju, dolazi do faznog razdvajanja nemješljivih faza unutar materijala. Fazno razdvajanje nije potpuno zahvaljujući kinetičkim učincima, i zaustavlja se prilikom prijelaza materijala u čvrsto stanje.¹⁹ Da bi nastao istinski hibridni materijal, razina razdvojenosti faza treba biti vrlo niska, a faze trebaju biti u dobrom doticaju. U tom slučaju materijal se ponaša kao jednofazni, što je i glavna karakteristika hibridnog materijala.²⁰ Stupanj faznog razdvajanja ovisi o više čimbenika, kao što su molarna masa organske komponente, razlika brzina nastajanja organske i anorganske faze, pojava faznog prijelaza u jednoj od faza. Fazno razdvajanje može se ublažiti poboljšanjem mješljivosti sustava bilo stvaranjem kemijskih veza, bilo poboljšanjem fizikalnog međudjelovanja faza.^{1,21}

* E-mail: jmacan@pierre.fkit.hr

Sol-gel postupak

Za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala rabi se sol-gel postupak, koji je prikladan zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C), čime se izbjegava razgradnja osjetljivijih organskih sastojaka.²² Sol-gel postupak u užem smislu obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida, pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža. Iako je ta pojava bila poznata odavno, a prva sol-gel sinteza silicijevog oksida opisana već 1844.,²³ razvoj tog postupka počinje tek nakon Drugog svjetskog rata. U sol-gel sintezi najčešće se rabe komercijalno dostupni alkoksidi silicija, aluminijski, cirkonijski i titanijski, čija kemijska reaktivnost ovisi o metalu i veličini alkoksidske skupine.^{8,24} Kao polazne tvari najčešće se upotrebljavaju silicijevi alkoksidi, kraće alkoksilani, zbog svoje postojanosti, razmjerno jednostavnog rukovanja i dostupnosti (poznati su već više od stoljeća i pol).²⁵ Stoga će ovaj pregled biti ograničen na silicijevu alkoksidu, Si(OR)₄, gdje je R alifatski lanac, obično –CH₃ (tetrametoksisilan, TMOS) ili –C₂H₅ (tetraetoksisilan, TEOS).

Prvi je korak sol-gel sinteze hidroliza Si–O–R veze (1), praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode (2) ili alkohola (3):



Kad hidroliza započne, sve tri reakcije teku usporedo do nastanka gela, neprekinute silicij-oksidske mreže kroz cijeli obujam otopine.¹¹ U trenutku nastanka gela materijal postaje krut, tj. više ga se ne može oblikovati ulijevanjem u kalup ili nanošenjem na podlogu kao prevlake. Stoga je praćenje stupnja kondenzacije alkoksida i poznavanje točke geliranja nužno. Nastankom gela reakcije se ne prekidaju, već se gel nastavlja granati daljnjim stvaranjem Si–O–Si veza, što se naziva starenjem gela.

Postojanje veza između faza znatno utječe na svojstva hibridnih materijala. Jaka međudjelovanja kao što su kovalentne ili vodikove veze smanjuju termodinamičku težnju za razdvajanjem faza i omogućuju pripremu hibrida dobrih svojstava.^{26,27} Za pripremu hibridnih materijala s kovalentnim vezama među fazama najčešće se rabe organski modificirani alkoksilani, R'Si(OR)₃, gdje je R' organska skupina (supstituent) vezana postojanom Si–C vezom. Naime, zbog svoje niske polarnosti²⁸ kovalentna Si–C veza otporna je na hidrolizu prilikom sol-gel postupka,²² kao i na oksidaciju.¹⁹

Unatoč brojnim prednostima, sol-gel postupak u primjeni pokazuje i nedostatke. Kemijske reakcije hidrolize i kondenzacije vrlo su složene, tako da je građa nastalog materijala vrlo osjetljiva na uvjete pripreve. Uz postojanje kovalentnih veza među fazama, na svojstva hibridnih materijala utječu i vrsta katalizatora, koncentracija i čistoća reaktanta, vrsta alkoksidske skupine i organskog supstituenta, otapalo, temperatura, pa čak i način miješanja smjese. Da bi priprema hibridnih materijala bila ponovljiva, nijedna se od tih veličina ne smije mijenjati, a predviđanje svojstava iz poznatih uvjeta pripreve bez prethodnih pokusa praktički je nemoguće.^{19,25} Alkoksidi su također vrlo osjetljivi na

vlagu, pa treba voditi računa o njihovom pravilnom skladištenju da ne bi došlo do djelomične hidrolize vlagom iz zraka koja može utjecati na daljnji tijek reakcija sol-gel postupka.

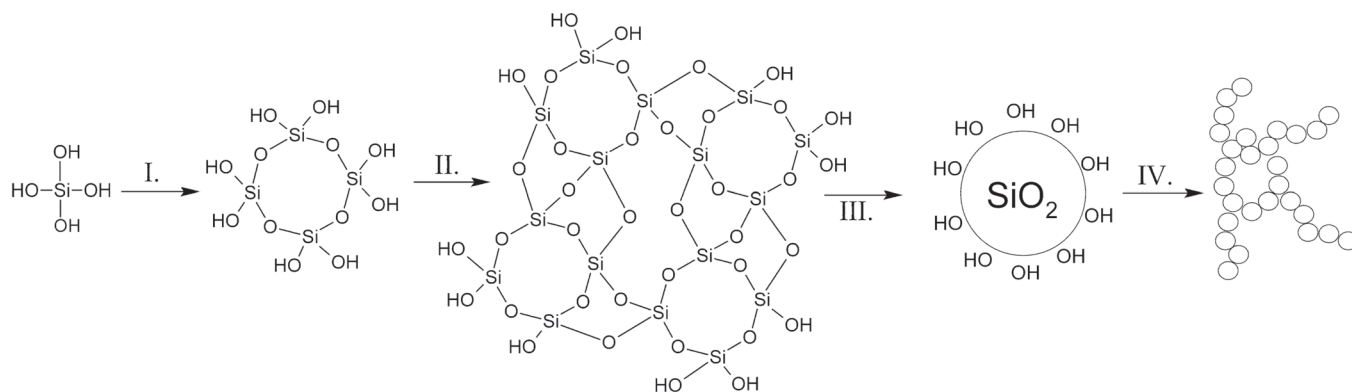
Kemizam sol-gel postupka

Iako je razvoj magnetske rezonancije ¹³C i ²⁹Si jezgri omogućio potanje praćenje reakcija hidrolize i kondenzacije silicijevih alkoksida, nije ih moguće pratiti na molekularnoj razini od početka do kraja, zato što reakcije, jednom kad hidroliza počne, nije moguće prekinuti čak ni uklanjanjem vode. Potpuna kinetička analiza tih procesa vrlo je složena, i zato se pribjegava pojednostavljenjima uz ne uvijek opravdane pretpostavke: neovisnost reaktivnosti silanolnih (Si–OH) i alkoksidskih skupina bez obzira na supstituiranost silicijevog atoma na koji su vezane, ireverzibilnost reakcija hidrolize i kondenzacije, isključiva kondenzacija uz izdvajanje vode (jed. (2)) pri određenim reakcijskim uvjetima i sl. Stoga se većina istraživanja svodi na praćenje trendova pri promjeni reakcijskih uvjeta.²⁹ Kemijske osnove sol-gel postupka počele su se istraživati tek nakon opsežnih proučavanja utjecaja ograničene promjene uvjeta pripreve na svojstva materijala.³⁰

Silanolne skupine po prirodi su nepostojane i rado kondenziraju, pogotovo kad je više njih vezano na isti silicijev atom. Kondenzacija se odvija tako da nastane najviše Si–O–Si veza, tj. da se što više smanji broj rubnih silanolnih skupina. Kondenzacija hidroliziranih alkoksilana odvija se u nekoliko stupnjeva³¹ (slika 1), što je potvrđeno i magnetskom rezonancijom jezgri. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju (I.) nastaju cikličke strukture na koje se vežu monomeri tvoreći u drugom stupnju (II.) trodimenzijske čestice. One u trećem stupnju (III.) rastu, a u četvrtom (IV.) se povezuju u lance čime nastaje neprekinuta trodimenzijska mreža, tj. gel. Istraživanja kisele hidrolize i kondenzacije TEOS-a³² pokazala su da nastajanje cikličkih struktura (ciklizacija) nije slučajno, već da redovito nastaju pravilni poliedri koji daljnjim povezivanjem daju konačni gel. Naime, do geliranja otopine TEOS-a u svim reakcijskim uvjetima dolazi tek kad konverzija silanolnih skupina u Si–O–Si veze premaši 80 %, što nije u suglasju s Floryjevom teorijom slučajnog grananja.³³ Prema njoj bi tijekom reakcije uvijek trebao biti najbrojniji monomer, dok se brojnost ostalih molekularnih vrsta monotono smanjuje s njihovom veličinom. No monomeri TEOS-a troše se brže od oligomera, što se tumači ciklizacijom na samom početku reakcije. Tako nastale vrlo kompaktne prizmaste šestero- do dvanaesteročlane prijelazne strukture, zapažene i mikroskopijom, ponašaju se kao monomeri za slučajno grananje, čime je dobiveno poklapanje teorijske konverzije s eksperimentalnom.

Nastale čestice služe kao klice daljnjeg rasta, pri čemu im se broj smanjuje budući da se sitnije čestice otapaju i ponovno talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pri višim temperaturama, posebno u lužnatim uvjetima, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice.

Kondenzacija je dakle vrlo složen proces, u kojemu se sve do nastanka koloidnih čestica međusobno natječu reakcije



Slika 1 – Shema kondenzacije hidroliziranih silicijevih alkoksida: I. kondenzacija monomera u cikličke strukture, II. nastajanje trodimenzijskih SiO_2 čestica, III. rast SiO_2 čestica, IV. povezivanje čestica u trodimenzijsku neprekinutu mrežu, gel

Fig. 1 – Condensation scheme of hydrolysed silicon alkoxides: I. condensation of monomers into cyclic structures, II. formation of three-dimensional SiO_2 particles, III. growth of SiO_2 particles, IV. linking of particles to form an uninterrupted three-dimensional network – gel

stvaranja i otvaranja cikličkih struktura i njihove pregradnje. Stoga kinetički detalji kondenzacije nisu poznati i jedini poznati podaci odnose se na nekoliko prvih koraka reakcije, što onemogućuje predviđanje svojstava nastale krutine.¹⁹ Građa nastale anorganske mreže ovisi o omjeru brzina reakcija hidrolize i kondenzacije, i može se ciljano oblikovati reguliranjem prirode međuprodukata reakcijskim uvjetima. Glavne su veličine reaktivnost alkoxisilana, omjer vode i alkoksidnih skupina, otapalo, temperatura te uporaba kompleksirajućih agensa ili katalizatora.⁸

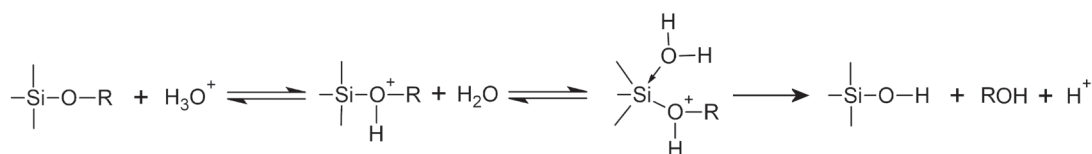
Kako reakcija hidrolize može biti katalizirana kiselinom ili bazom, mehanizam je ovisan o kiselosti sredine, što znatno utječe i na građu gela. U kiselim uvjetima (slika 2) hidroliza alkoxisilana inicirana je brzim protoniranjem alkoksidne skupine, čime nastaje alkohol koji se lako odvaja od silicijeva atoma, što ubrzava hidrolizu.²¹ Zatim slijedi nukleofilni napad molekule vode, pri čemu silicijev atom u prijelaznom stanju dijeli pet veza s kisikovim atomima i sam je pozitivno nabijen.^{34,35} Kako vodikovi ioni izravno sudjeluju u reakciji, brzina reakcije hidrolize očekivano ovisi o njihovoj koncentraciji³⁵ i količini vode, barem na samom početku reakcije.³² Kiselo katalizirana hidroliza alkoksida mnogo je brža od kondenzacije i vrlo malo ovisi o stupnju kondenzacije silanola,³² tako da u prvoj fazi hidrolize reagiraju svi monomeri i nastaju cikličke strukture koje se postupno kondenziraju tvoreći otvorenu, slabo razgranatu strukturu. Hidroliza je također to brža što je alkoksidna skupina koja se oslobađa manja, jer inače dolazi do steričkih smetnji.^{11,35} Kondenzacija je otežana, a kisela sredina pogoduje nastajanju protoniranih silanolnih skupina, pogotovo onih najbazičnijih u monomerima i slabo razgranatim oligomerima.²¹ Takvi protonirani silanoli mogu kondenzirati samo s neu-

tralnima, pa se krajevi lanaca produljuju brže nego grane, što pridonosi rahlosti građe nastalog gela.²⁰ Sustav gelira sporo, znatno sporije nego pri baznoj katalizi, tek nakon potpune konverzije alkoksidnih skupina.

Bazni uvjeti povoljni su za obje reakcije, no hidroliza je nešto sporija od kondenzacije. Kod kondenzacije dolazi do vezanja deprotoniranog silanola, SiO^- , na alkoksidne skupine. Kako se kiselost silanolne skupine povećava supstituiranjem s drugim SiO^- skupinama zbog manje elektronske gustoće na atomu silicija, dolazi do preferirane reakcije alkoksidnih skupina s cikličkim strukturama koje sadržavaju silanolne skupine.²¹ Tako do geliranja dolazi dok se još sve alkoksidne skupine nisu hidrolizirale. Variranje reakcijskog medija iz kiselog u bazni ubrzava kondenzaciju, te se cikličke strukture nastale u kiseloj sredini odmah povezuju i sustav brzo gelira.³⁶ Kako se sol-gel postupak uglavnom provodi u alkoholnim otapalima, kiselost otopine nije pogodno opisivati pH vrijednošću koja je namijenjena isključivo vodenim otopinama.¹⁹

Temperatura također utječe na omjer brzina hidrolize i kondenzacije. Na sobnoj temperaturi najveću brzinu ima reakcija kondenzacije, što znači da je hidroliza stupanj koji određuje brzinu reakcije. Međutim, pri povišenim temperaturama brzina hidrolize veća je od brzine barem jedne od mogućih kondenzacija, vjerojatno od brzine kondenzacije uz izdvajanje vode.³⁷

Količina vode veća od stehiometrijske pogoduje potpunoj hidrolizi i nepovoljno djeluje na kondenzaciju, jer je riječ o povratnoj reakciji: u suvišku vode dolazi do hidrolize $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ veza i ponovnog nastajanja silanolnih skupina. Utjecaj je sličan onome kisele katalize, pa nastaje razgranatija i



Slika 2 – Shema hidrolize silicijevog alkoksida u kiselim uvjetima

Fig. 2 – Scheme of hydrolysis of silicon alkoxide in acid conditions

rahlija anorganska struktura.³⁸ Substehiometrijska količina vode onemogućuje potpunu hidrolizu molekula alkoksilana, a kondenzacija se gotovo isključivo odvija uz izdvajanje alkohola (jed. (3)).³⁹

Vrste organski modificiranih alkoksilana

Organski modificirani alkoksilani imaju reaktivnu ili nereaktivnu organsku skupinu izravno vezanu na silicijev atom. Reaktivna skupina polimerizira ili reagira s polimerom maticom, a nereaktivna samo poboljšava kompatibilnost anorganske faze s polimerom. Ako modificirani alkoksilan sadržava reaktivnu skupinu koja može polimerizirati, reakcije takve molekule obično se provode u dva stupnja: prvo nastaje silikatna mreža hidrolizom i kondenzacijom alkoksidnih skupina, a u drugom stupnju reaktivne organske skupine reagiraju stvarajući polimernu mrežu.⁴⁰ Pritom obje komponente djeluju kao mrežotvorci stvarajući isprepletene organsko-anorganske mreže međusobno povezane kovalentnim Si–C vezama. Primjer takvih hibridnih materijala su epoksidno-silicijoksidni hibridi, čijom se pripravom i proučavanjem utjecaja uvjeta umrežavanja obiju faza na konačna svojstva materijala bavi autorica ovog članka.⁴¹ Jednostupanjna priprema dviju tako različitih mreža kao što su polimerna i anorganska nije jednostavna. U većini slučajeva reakcija gotovo od samog početka teče u matici jedne od mreža, jer čak i u slučaju simultanih reakcija različite komponente reagiraju različitim mehanizmima i brzinama tako da se jedna od mreža razvija prva i služi kao medij za nastanak one druge.²¹ U tim uvjetima reaktivne skupine ne uspiju uvijek reagirati zbog steričkih smetnji nastajućih mreža.^{28,42} Da bi se mogli pripremiti hibridni materijali točno određene građe, trebalo bi dakle uskladiti brzine nastajanja obiju faza. Kinetička istraživanja te problematike zbog složenosti vrlo su rijetka, pa se većinom radi metodom pokušaja i pogreške uz oslanjanje na poznati kemizam sol-gel postupka. Građa i svojstva hibridnih materijala također se mogu nadzirati mijenjanjem omjera organske i anorganske komponente dodavanjem silicijevog oksida odnosno odgovarajućeg organskog monomera, ali i alkoksidima drugih metala, alkoksilanimi modificiranim drugim supstituentima i različitim organskim monomerima, čime se može postići iznimna raznolikost svojstava gotovog materijala.⁴³

Ako supstituent nije reaktivan, često je riječ o organskoj molekuli koja posjeduje neka poželjna optička ili električna svojstva i koja se tako veže uz materijal da je ne bi uklonilo ispiranje ili starenje.¹² Ipak, vjerojatno su najstariji hibridni materijali u primjeni organski modificirani monolitni anorganski kserogeli (ormogeli) pripremljeni iz TEOS-a i R'–Si(OR)₃,¹⁵ gdje je R' nereaktivna metilna, etilna ili fenilna skupina koja se dodaje da bi se ublažio problem pucanja gela prilikom sušenja i priskrbila hidrofobna površina. Ostale primjene ormogela uključuju modifikaciju površina prevlaka ili čestica,⁴⁴ korozijsku zaštitu,⁴⁵ izradu matica za optički aktivne molekule,²¹ pripremu membrana i kromatografskih podloga⁴⁶ i drugo.⁴³

Bifunkcionalni modificirani alkoksilani, R'R''Si(OR)₂, ne mogu sami biti mrežotvorci jer hidrolizom i kondenzacijom daju isključivo cikličke strukture ili eventualno lance, koji geliraju tek dodavanjem alkoksilana s tri ili četiri alkoksid-

ne skupine. Sklonost stvaranju lanaca primjenjuje se za poboljšanje fleksibilnosti oksidne mreže, što se izražava omjerom alkoksidnih skupina i silicija: ako je on manji od 2,3, nastaju viskozne kapljevine koje nikad ne geliraju, za omjer 2,3–2,8 nastaju fleksibilni gelovi, a za veće omjere krti.²¹

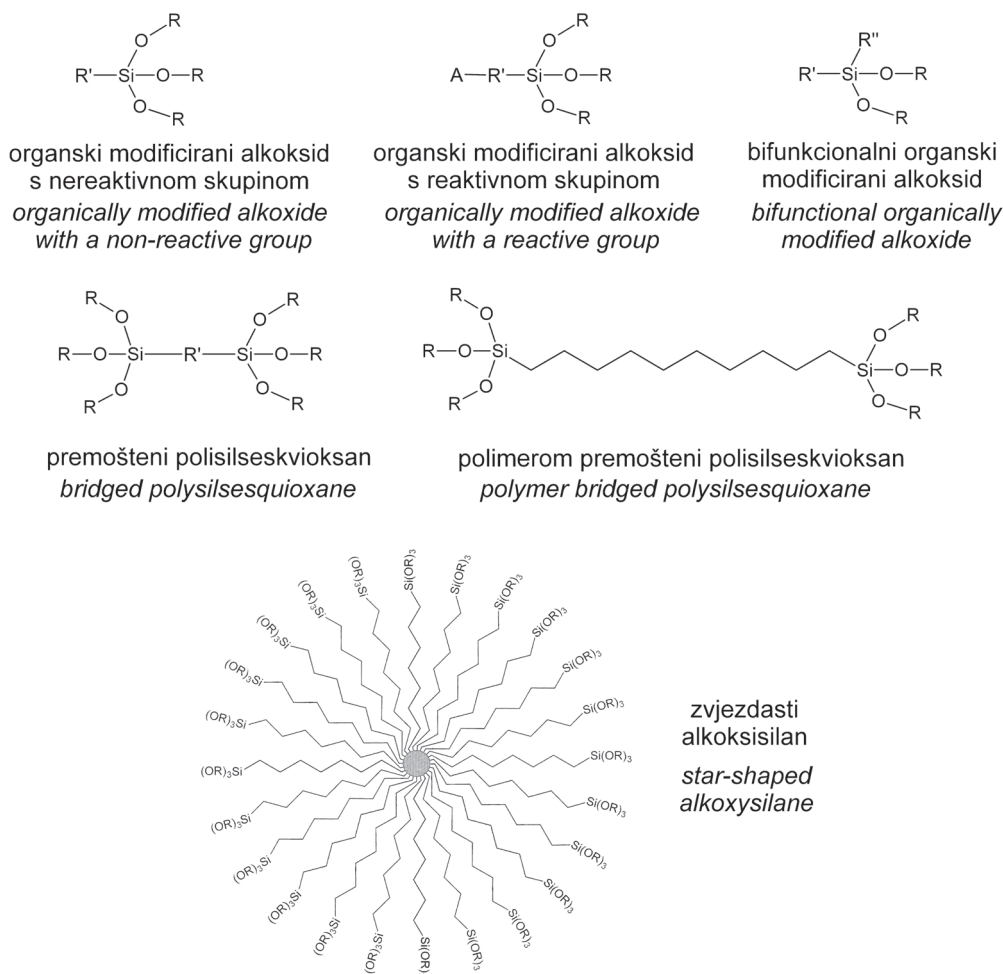
Još jedna vrsta modificiranih alkoksilana su tzv. premošteni polisilsekvioksani,⁴⁷ (OR)₃Si–R'–Si(OR)₃, nazvani još polifunkcionalnim alkoksilanimi, u kojima kraći organski lanci različitih duljina, krutosti i funkcionalnosti¹⁰ povezuju dvije ili tri silicij-alkoksidne skupine.⁴⁸ Njihovom kondenzacijom nastaju porozni hibridni materijali čija su građa i svojstva određeni organskim mostom koji postaje sastavnim dijelom građe. Most može biti i optički ili katalitički aktivna skupina, sadržavati metalne atome i sl. Takvi alkoksilani poznati su od 1944., otkad se primjenjuju za modifikaciju površina ili kao veziva polimernih prevlaka za anorganske supstrate, jednako kao i monofunkcionalni alkoksilani. Također se rabe polimeri na čijim su krajevima nacijepljene silicij-alkoksidne skupine,^{19,21} koji tvore hibride većinom kondenzacijom s TMOS-om ili TEOS-om. Kako je reaktivnost istovrsnih alkoksidnih skupina usporediva, dolazi do slučajne kondenzacije koja daje hibridne materijale s dobro raspršenim fazama.¹¹ Ovdje se još mogu ubrojiti tzv. zvjezdasti alkoksilani, dendritične molekule sa silicij-alkoksidnim skupinama na vrhovima fleksibilnih radijalnih ograna. Zahvaljujući velikom broju reaktivnih alkoksidnih skupina, sami vrlo brzo geliraju i čak i u malim količinama znatno ubrzavaju geliranje klasičnih sol-gel sustava. Zbog veličine molekule dolazi i do unutarmolekulske kondenzacije. Jezgra tog dendrimera može biti atom (najčešće silicijev), te linearna ili ciklička struktura (silicij-oksidna ili aromatska).⁴⁹ Općenite formule svih navedenih vrsta organski modificiranih alkoksilana dane su na slici 3.

Reakcije organski modificiranih alkoksilana

Reakcije hidrolize i kondenzacije organski modificiranih alkoksilana većinom su istraživane na smjesama s nemodificiranim alkoksilanimi, ponajprije radi postizanja homogenih ormogela. Proces se uglavnom vodi u uvjetima kisele katalize tako da je većina alkoksilana u potpunosti hidrolizirana prije daljnje reakcije.³⁴ Kad dvije vrste alkoksilana međusobno kondenziraju, građa konačnog kserogela ili ormogela ovisi o tome je li preferirana slučajna kondenzacija koja daje homogeni gel, ili pak homokondenzacija pojedinih vrsta alkoksilana koja vodi razdvajanju faza.

Hidrofobnost organskog supstituenta također znatno utječe na reaktivnost alkoksilana i njegovu kondenzaciju, jer utječe na topljivost u vodenoj smjesi koja se rabi za hidrolizu. Stoga se sol-gel reakcije u otopini provode u zajedničkom otapalu za sve alkoksilane i njihove oligomere.³⁴ I vrsta kiseline može imati utjecaja, što je posebno izraženo kod alkoksilana s vrlo nepolarnim supstituentima kao što su dulji alifatski lanci. Takvi lanci teže stvaranju micela s kojima se anorganske kiseline ne miješaju tako dobro kao organske. Omjer koeficijena brzine reakcije kod katalize organskim i anorganskim kiselinama povećava se gotovo linearno s duljinom alifatskog lanca supstituenta.³⁵

Proučavanje utjecaja supstituenta na reakcije kondenzacije alkoksilana pokazalo je da pojačana supstitucija čini hidrolizu termodinamički povoljnijom.^{31,50} Stoga je hidroliz-



Slika 3 – Općenite formule organski modificiranih silicijevih alkoksida
Fig. 3 – General formulas of organically modified silicon alkoxides

za alkilno monosupstituiranih alkoxisilana i za red veličine brža nego kod nedomodificiranih i dodatno se ubrzava daljnjom modifikacijom. No brzina se kondenzacije modificiranih alkoxisilana smanjuje, prema već utvrđenom pravilu da ono što pogoduje hidrolizi ne pogoduje kondenzaciji. Ta pojava tumači se indukcijskim učinkom određenih skupina na silicijev atom. Tako su alkilne skupine donori elektrona i smanjuju pozitivni naboj silicijevog atoma stabilizirajući time pozitivno nabijeno prijelazno stanje pri hidrolizi, ali istodobno otežavajući nukleofilnu supstituciju pri kondenzaciji.^{15,30,34,51} Elektronegativne skupine kao što su $-OR$, $-OH$ i $-OSi$ pojačavaju pozitivni naboj na siliciju ($-OSi > -OH > -OR$) i imaju suprotno djelovanje. Uz to, alkoxidske skupine zbog steričkih smetnji to sporije hidroliziraju što su veće.^{35,42} Pokazano je da hidrofobnost organskog supstituenta može negativno utjecati na hidrolizu,⁵² no riječ je o fenilnoj skupini koja može djelovati kao elektronegativni akceptor elektrona. Međutim, smanjena brzina hidrolize za takve supstituente većinom se pripisuje jednostavnom steričkom čimbeniku krupnijih skupina i njihovoj hidrofobnosti.^{34,35} Hidrofilniji/polarniji supstituenti olakšavaju hidrolizu modificiranih alkoxisilana, no nije do kraja razjašnjeno je li riječ samo o njihovoj boljoj topljivosti, ili na hidrolizu utječe i funkcionalnost takvih skupina.³⁵

Dok hidroliza alkoxidnih skupina teče lakše ako su susjedne već hidrolizirale (što je izraženije u baznim uvjetima),^{37,53} na kondenzaciju više utječe stupanj kondenzacije alkoxisilana, tj. djelovanje $Si-O-Si$ veza u neposrednoj blizini. To se dijelom može povezati s induktivnim djelovanjem tih skupina, no za kondenzaciju je mnogo bitniji sterički učinak zaklanjanja velikim skupinama, koji je najizrazitiji upravo za $-OSi$ skupine, a uočen je i za veće organske supstituente kao što je fenilna skupina.³⁴ Kod takvih organski modificiranih alkoxisilana kondenzacija, ako nije jako katalizirana, zbog steričkih smetnji može stati na malim oligomerima.²⁸ Veća supstituiranost, pogotovo ako je riječ o većim skupinama, zbog steričkih smetnji i manje mogućnosti stvaranja veza rezultira stabilnim monomernim silanolima.⁴² Ormogeli modificirani fleksibilnijim ili manjim supstituentima pokazuju pak viši stupanj kondenzacije od nedomodificiranih gelova iz TEOS-a.^{54,55} To se tumači fleksibilnijom građom cjelokupnog gela koja olakšava međusobni doticaj i kondenzaciju silanolnih skupina, dok hidrofobne organske skupine možda olakšavaju uklanjanje nastale vode, čime se onemogućuje reverzna reakcija hidrolize $Si-O-Si$ veze. Slično povoljno djelovanje na brzinu kondenzacije pokazuje i $HSi(OCH_3)_3$ zbog sprege manjka steričkog učinka i elektronegativnog djelovanja vodikovog atoma.²¹

Ako je alkoksilana slabo topljiv u otapalu, stupanj je kondenzacije visok.

Kod premoštenih polisilseskvioksana¹⁰ brzina geliranja ovisi i o građi premošćujućih skupina: ako su kratke i krute ili duge i fleksibilne, nisu sterička smetnja doticaju alkoksidnih skupina, pa je geliranje brzo. Kod srednje dugih lanaca pak dolazi do ciklizacije među molekulama, čime se smanjuje stupanj umreženja i usporava geliranje. U slučaju premošćujućih skupina $-(CH_2)_n-$, gdje je $n = 3$ ili 4 , uglavnom prevladava intramolekulna ciklizacija u šestero i sedmeročlane prstenove pa ne dolazi do geliranja. Na građu nastalih gelova velik utjecaj imaju ostale veličine, pogotovo vrsta katalizatora i otapala.^{21,56}

Isprva se pretpostavljalo da kod reakcije modificiranih alkoksilana s nemodificiranima dolazi do slučajne kondenzacije, no različita reaktivnost modificiranih alkoksilana ukazuje da je to prije iznimka. Primjer su hibridni aerogeli pripremljeni iz smjese $RSi(OCH_3)_3$ i TMOS-a, pri čemu prvo nastaje silicij-oksida mreža na koju se zatim vezuju modificirani alkoksilani dajući željena površinska svojstva. Prema tome, različita reaktivnost i nehomogena kondenzacija ne moraju biti nedostatak, a ponekad je heterogenost na nanorazini upravo ono što se traži kod razvoja materijala. No da bi se ta heterogenost nadzirala, potrebno je temeljito poznavati kemizam i međusobni utjecaj polaznih tvari.²⁸

Zaključak

Sol-gel postupak je vrlo prilagodljiv i na prvi pogled jednostavan način za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala. No da bi se njime pripravili materijali točno definirane građe i svojstava, potrebno je mnogo vrlo pažljivog proučavanja i rada. Reakcije hidrolize i kondenzacije vrlo su složene i još uvijek nisu do kraja razjašnjene, a njihova kinetika tek treba biti jasno definirana. To otežava uspješno usklađivanje s reakcijama nastanka organske faze i modeliranje ponašanja materijala tijekom reakcije, kao što je predviđanje točke geliranja. Postupak je također vrlo osjetljiv na okolišne uvjete, što čini prelaženje iz laboratorijskih u industrijske uvjete još složenijim. No zahvaljujući svojoj prilagodljivosti omogućuje pripremu hibridnih materijala, posebice prevlaka, jedinstvenih svojstava. Stoga je sol-gel postupak, unatoč složenosti reakcija, probitačno primijeniti za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala.

ZAHVALA

Rad je dio istraživanja koje financira Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske u sklopu projekta "Biokeramički, polimerni i kompozitni nanostrukturirani materijali", 125-1252970-3005. Autorica se zahvaljuje Ministarstvu na novčanoj potpori projektu.

Popis kratica i oznaka

List of abbreviations and assignations

- R – alifatski lanac
– aliphatic chain
R', R'' – organska skupina (supstituent)
– organic group (substituent)

- ROH – alkohol
– alcohol
TEOS – tetraetoksilana
– tetraethoxysilane
TMOS – tetrametoksilana
– tetramethoxysilane

Literatura

References

1. L. Matějka, O. Dukh, J. Kolařík, *Polymer* **41** (2000) 1449.
2. G. Schmidt, M. M. Malwitz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 103.
3. B. E. Yoldas, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1** (1993) 65.
4. G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 83.
5. N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 1477.
6. R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.* **12** (2000) 608.
7. K. Haraguchi, Y. Usami, K. Yamamura, S. Matsumoto, *Polymer* **39** (1998) 6243.
8. P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 511.
9. Y. Chujo, T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.* **100** (1992) 12.
10. K. J. Shea, D. A. Loy, *Accounts Chem. Res.* **34** (2001) 707.
11. J. Y. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1667.
12. J. D. Mackenzie, E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** (1998) 371.
13. F. del Monte, P. Cheben, C. P. Grover, J. D. MacKenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15** (1999) 73.
14. M. Mager, L. Schmalstieg, M. Mechtel, H. Kraus, *Macromol. Mater. Eng.* **286** (2001) 682.
15. Z. Olejniczak, M. Leczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* **744** (2005) 465.
16. H. Schmidt, *Macromol. Symp.* **159** (2000) 43.
17. T. Saegusa, *Macromol. Symp.* **98** (1995) 719.
18. A. Purkayastha, J. B. Baruah, *Appl. Organomet. Chem.* **18** (2004) 166.
19. R. J. P. Corriu, *Angew. Chem. Int. Edit.* **39** (2000) 1377.
20. I. A. David, G. W. Scherer, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1957.
21. C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **18** (1994) 1007.
22. A. B. Wojcik, L. C. Klein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 115.
23. J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** (1997) 132.
24. R. C. Mehrotra, Present status and future potential of the sol-gel process, u R. Reisfeld, C. K. Jørgensen (ur.), *Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1992.
25. H. Schmidt, Thin films, the chemical processing up to gelation, u R. Reisfeld, C. K. Jørgensen (ur.), *Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1992.
26. A. B. Wojcik, L. C. Klein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **5** (1995) 77.
27. C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, J. A. Wesson, N. Zumbulyadis, J. L. Lippert, *Polymer* **33** (1992) 1496.
28. U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **7** (1995) 2010.
29. J. Sanchez, S. E. Rankin, A. V. McCormick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 117.
30. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 51.
31. R. K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979.
32. L. V. Ng, P. Thompson, J. Sanchez, C. W. Macosko, A. V. McCormick, *Macromolecules* **28** (1995) 6471.

33. P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
34. Y. Sugahara, T. Inoue, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 53.
35. M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram, *Zeitschr. Naturforsch.* **54b** (1999) 155.
36. L. Matějka, J. Pleštil, K. Dušek, *J. Non-Cryst. Solids* **226** (1998) 114.
37. B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, S. Hofacker, M. Müller, G. Schottner, *J. Non-Cryst. Solids* **226** (1998) 76.
38. E. O. Oh, K. Chakrabarti, H. Y. Jung, C. M. Whang, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.* **90** (2002) 60.
39. L. Lan, A. Montenero, G. Gnappi, E. Dradi, *Gazzetta Chim. Ital.* **127** (1997) 505.
40. A. N. Mauri, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *Macromol. Symp.* **151** (2000) 331.
41. J. Macan, Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
42. J. Macan, H. Ivanković, M. Ivanković, H. J. Mencer, *J. Appl. Polym. Sci.* **92** (2004) 498.
43. M. Pilz, H. Römich, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 1071.
44. B. Arkles, *CHEMTECH* **6** (1977) 766.
45. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao, *J. Non-Cryst. Solids* **290** (2001) 153.
46. B. Porsch, *J. Chromatogr. A* **653** (1993) 1.
47. K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3306.
48. F. Surivet, T. M. Lam, J.-P. Pascault, C. Mai, *Macromolecules* **25** (1992) 5742.
49. K. G. Sharp, M. J. Michalczyk, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 541.
50. S. E. Rankin, A. V. McCormick, *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 1955.
51. A. Jitianu, A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu, M. Zaharescu, *J. Non-Cryst. Solids* **319** (2003) 263.
52. J. Mendez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, *J. Non-Cryst. Solids* **261** (2000) 127.
53. G. E. Kozerski, R. H. Gallavan, M. J. Ziemelis, *Anal. Chim. Acta* **489** (2003) 103.
54. A. Kioul, L. Mascia, *J. Non-Cryst. Solids* **175** (1994) 169.
55. M. P. J. Peeters, W. J. J. Wakelkamp, A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids* **189** (1995) 77.
56. G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3373.

SUMMARY

Sol-gel Process in Preparation of Organic-inorganic Hybrid Materials

J. Macan

Organic-inorganic hybrid materials are a sort of nanostructured material in which the organic and inorganic phases are mixed at molecular level. The inorganic phase in hybrid materials is formed by the sol-gel process, which consists of reactions of hydrolysis and condensation of metal (usually silicon) alkoxides. Flexibility of sol-gel process enables creation of hybrid materials with varying organic and inorganic phases in different ratios, and consequently fine-tuning of their properties. In order to obtain true hybrid materials, contact between the phases should be at molecular level, so phase separation between thermodynamically incompatible organic and inorganic phases has to be prevented. Phase interaction can be improved by formation of hydrogen or covalent bonds between them during preparation of hybrid materials. Covalent bond can be introduced by organically modified silicon alkoxides containing a reactive organic group (substituent) capable of reacting with the organic phase. In order to obtain hybrid materials with desired structures, a detailed knowledge of hydrolysis and condensation mechanism is necessary. The choice of catalyst, whether acid or base, has the most significant influence on the structure of the inorganic phase. Other important parameters are alkoxide concentration, water: alkoxide ratio, type of alkoxide groups, solvent used, temperature, purity of chemicals used, etc. Hydrolysis and condensation of organically modified silicon alkoxides are additionally influenced by nature and size of the organic substituent.

Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 19,
P.O. Box 177, 10 001 Zagreb, Croatia

Received June 11, 2007
Accepted January 4, 2008