



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

GELACE VODNÍCH SKEL V ZÁVISLOSTI NA JEJICH SLOŽENÍ

GELATION OF WATERGLASSES DEPENDING ON THEIR COMPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Pavλίna Otřísalová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1841/2022 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Pavλίna Otřisalová**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Gelace vodních skel v závislosti na jejich složení

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše na téma gelace vodních skel v závislosti na různých faktorech
- Design a příprava vzorků sodných a draselných vodních skel
- Sledování vlivu koncentrace křemičitanů, křemičitého modulu a typu kationtu na rychlost gelace připravených vzorků
- Zpracování a diskuze získaných výsledků

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Pavλίna Otřisalová
studentka

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá gelací sodných a draselných vodních skel (VS) v závislosti na jejich složení. Jejím hlavním cílem bylo sledování vlivu koncentrace křemičitanů, křemičitého modulu a druhu alkalického kationtu na dobu gelace. Bylo též provedeno kvalitativní posouzení vzniklých gelů. Součástí práce je literární rešerše z oblasti chemie křemičitých solů a gelů. V experimentální části byly připraveny vzorky VS obou kationtů o koncentraci křemičitanů 1–5 M a křemičitém modulu 0,5–3,0, u kterých byla přidávkem vápenatých iontů indukována gelace. Vyhodnocení doby gelace probíhalo pomocí reologických oscilačních testů (časový test) a vizuální metody. Charakterizace gelu byla provedena pomocí reologických oscilačních testů (amplitudový a frekvenční test) a vizuální metody. Byly pozorovány 3 výrazné trendy: 1) vzorky NaVS měly vždy kratší dobu gelace než ekvivalentní vzorky KVS 2) s koncentrací křemičitanů vzrůstala doba gelace 3) doba gelace vzorků o křemičitém modulu 2 byla nejvíce závislá na koncentraci křemičitanů. Také bylo pozorováno, že vznik prostorové gelové struktury byl podporován 1) vyšším křemičitým modulem 2) vyšší koncentrací křemičitanů 3) přítomností kationtů K^+ . Gely o křemičitém modulu ≤ 2 byly zároveň výrazně méně pevné než gely s moduly 2,5 a 3,0.

ABSTRACT

This bachelor thesis studies how are gelation of sodium and potassium silicates (water glass) influenced by their composition. The main goal of the thesis was to investigate the effect of silicate concentration, molar ratio, and alkaline ions on the gelation time. Qualitative analysis of obtained gels was also performed. The thesis includes literature research in the field of chemistry of silicate sols and gels. In the experimental part were prepared samples of both sodium and potassium silicates with silicate concentrations of 1–5 M and molar ratios of 0,5–3,0. Gelation was induced by adding calcium ions. Gelation time was measured using rheological oscillation tests (time sweep) and visual method. Qualitative analysis of the gels was performed using rheological oscillation tests (amplitude and frequency sweep) and visual method. Three significant trends were observed: 1) NaVS samples always had shorter gelation time than KVS samples 2) the higher the silicate concentration the higher the gelation time 3) gelation time of samples with molar ratio of 2 was most influenced by silicate concentration. It was also observed that the formation of gel network was promoted in systems with 1) higher molar ratios 2) higher silicate concentrations 3) presence of K^+ ions. Gels with molar ratios ≤ 2 were significantly weaker than those with ratio of 2,5 or 3,0.

KLÍČOVÁ SLOVA

křemičitany, vodní sklo, reometrie, reologie, gelace, doba gelace, elastický modul, ztrátový modul

KEY WORDS

silicate, water glass, rheometry, rheology, gelation, gelation time, loss modulus, storage modulus

OTŘÍŠALOVÁ, Pavlína. *Gelace vodních skel v závislosti na jejich složení*. Brno, 2024. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D., za vstřícný přístup, ochotu, mimořádnou trpělivost a odborné rady a pomoc jak při psaní, tak i při práci v laboratoři.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Oxid křemičitý a jeho formy	7
2.2	Vodní sklo	8
2.2.1	Obecná charakteristika	8
2.2.2	Vodní sklo jako sol	11
2.2.2.1	Obecná charakteristika	11
2.2.2.2	Elektrická dvojvrstva.....	11
2.2.3	Vodní sklo jako gel	12
2.2.4	Výroba vodních skel.....	13
2.3	Gelace.....	13
2.3.1	Hydrolyza	13
2.3.2	Polykondenzace	14
2.3.3	Bod gelace.....	15
2.3.4	Stárnutí.....	16
2.3.5	Sušení	16
2.4	Reologie	16
2.4.1	Popis metody.....	16
2.4.2	Reologické parametry.....	17
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	18
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
4.1	Použité chemikálie	22
4.2	Použité přístroje	22
4.3	Příprava roztoků NaVS a KVS	22
4.4	Charakterizace vzorků.....	23
4.4.1	Oscilační testy	23
4.4.2	Dlouhodobé pozorování stability	25
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
5.1	Vizuální pozorování stability.....	26
5.2	Oscilační testy.....	29
5.2.1	Časové testy	29
5.2.2	Frekvenční testy	34
5.2.3	Amplitudové testy	36
6	ZÁVĚR	44
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
8	PŘÍLOHY	47

1 ÚVOD

V posledních letech projevila průmysl zvýšený zájem o vodné alkalické křemičité roztoky (vodní skla). Jen sodná vodní skla měla v roce 2022 hodnotu 7,5 miliard \$ na globálním trhu. Vodní skla se využívají jako detergenty, deflokulační činidla, ochranné povlaky, aktivizační činidla v cementech, pufrů, emulgátory [1] či reaktanty při výrobě zeolitů a anorganických pojiv [2]. Zvláštní pozornost je věnována metodě sol-gel, kterou lze relativně snadno kontrolovatelnou cestou připravit při nízkých teplotách velmi čisté křemičité materiály vhodných vlastností tzv. CERAMERY nebo ORMOSILy. Jedná se o hybridní materiály obsahující anorganickou křemičitou složku a organickou polymerní složku, které nacházejí uplatnění v oblasti katalýzy, separace látek a mikroelektronice [3].

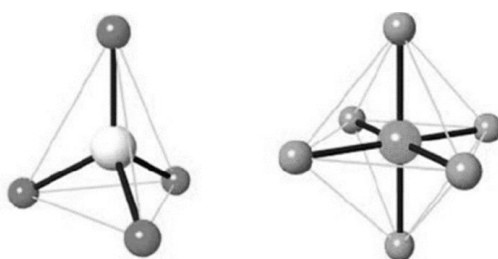
Ve stavebnictví se vodní skla používají pro povrchové úpravy betonů, a to zejména průmyslových podlah. Cílem je zde ucpávání pórů a prasklin původního betonu, což zvyšuje jeho mechanickou i chemickou odolnost. Také v tomto případě hraje gelace alkalických křemičitanů zásadní roli. U betonů obsahujících aktivní formu oxidu křemičitého dochází k tzv. alkalicko-křemičité reakci (ASR), jenž vede ke vzniku Si-Ca-M gelů a následnému vzniku prasklin; v laboratoři lze tuto reakci simulovat přidáním vápenatých iontů do vodního skla. Porozumění gelace vodních skel je tak klíčové pro prevenci degradace betonů vlivem ASR [4][5].

Alkalické křemičitany byly podrobně studovány v pevném stavu, ale jejich chemie ve stavu kapalném zůstává z významné části neobjasněná. Studium křemičitých roztoků je obtížné kvůli přítomnosti více než 20 křemičitých struktur, jejichž chemická rovnováha je velmi komplexní [2]. Mimo jiné nelze však zanedbat ani vlivy pH, viskozity vzorku či povahy přítomných iontů. Tato bakalářská práce si proto neklade za cíl úplně vysvětlit chování vodních skel ale pouze k tomuto porozumění přispět, a to prostřednictvím pozorování gelačních procesů sodných i draselných vodních skel v závislosti na jejich křemičitém modulu a koncentraci křemičitanů. Z důvodu zjednodušení systému beton-vodní sklo byl jako gelační činidlo použit hydroxid vápenatý.

2 TEORETICKÁ ČÁST

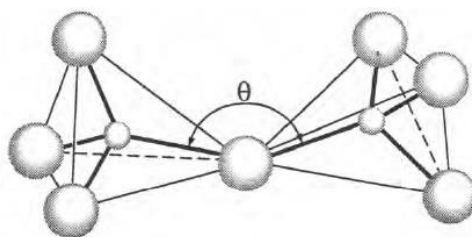
2.1 Oxid křemičitý a jeho formy

Základní stavební jednotkou křemičitanů je tetraedr SiO_4 , jehož vrcholy jsou tvořeny atomy kyslíku a atom křemíku se nachází v jeho středu v tzv. tetraedrické poloze. Oxidové anionty O^{2-} jsou mnohem větší než kation křemičitý Si^{4+} a vzájemně se dotýkají. Kromě tetraedrických jednotek $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se někdy vyskytují též oktaedrické jednotky $(\text{SiO}_6)^{8-}$; obě stavební jednotky jsou znázorněny na Obr. 1. Křemičitany mají tendenci vytvářet prostorové struktury. Délka Si–O vazby je 0,162 nm, což je podstatně méně než součet kovalentních poloměrů účastnících se prvků (0,191 nm). Délka vazby je z velké části zodpovědná za její částečně iontový charakter a vysokou stabilitu; jedná se o nejpevnější jednoduchou vazbu křemíku s jiným prvkem [6].



Obr. 1: Molekulový model tetraedrické jednotky $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (vlevo) a oktaedrické jednotky $(\text{SiO}_6)^{8-}$ (vpravo); centrálním atomem je křemík, ve vrcholech se nacházejí atomy kyslíku [7]

Křemičitanové jednotky, podobně jako boritany a fosforečnany, vytvářejí mezi sebou můstky sdílením kyslíkových atomů, jak lze vidět na Obr. 2. Jeden tetraedr je tak schopen vazby s až čtyřmi dalšími jednotkami, přičemž 2 tetraedry se k sobě mohou vázat vždy jen jedním kyslíkovým můstkem. Dle celkového počtu kyslíkových atomů, které tetraedr sdílí, mohou vznikat řetězce (2 atomy), plošné útvary (3 atomy) či prostorové útvary (4 atomy) [6].



Obr. 2: Molekulový model dvou tetraedrů SiO_4 , které spolu sdílí kyslíkový atom. Úhel Si–O–Si je označen jako θ [6]

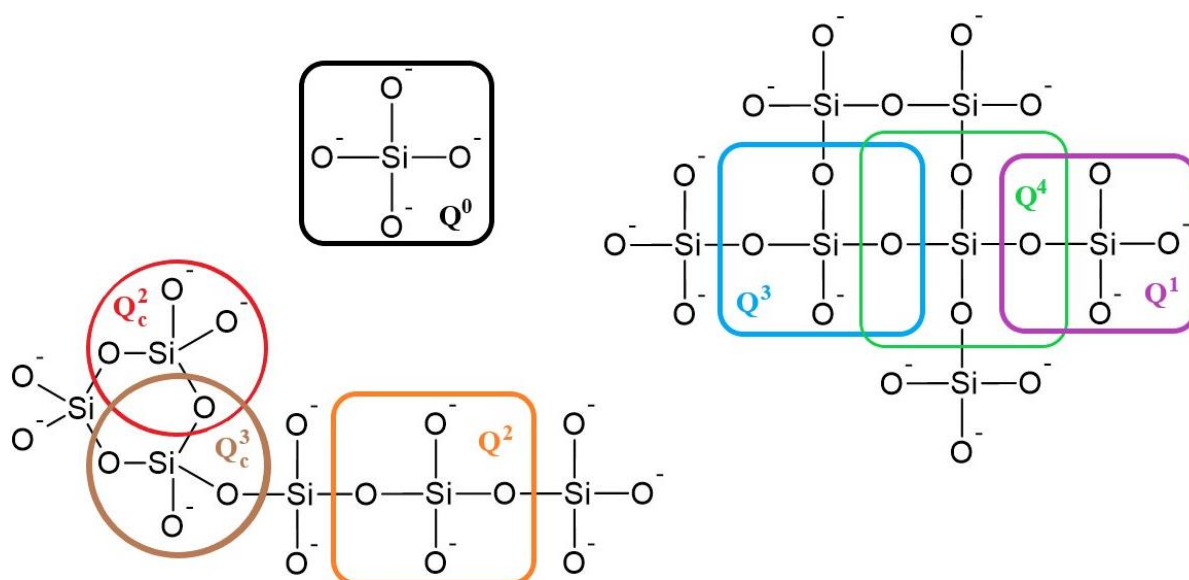
Křemičitany mohou vytvářet jak krystalickou, tak amorfnní strukturu. U krystalické struktury vznikají rozdílným uspořádáním SiO_4 jednotek různé formy oxidu křemičitého; tento jev se nazývá polymorfie. Křemen má uzavřenější strukturu, a tím i větší hustotu než tridymit a cristobalit. Na konkrétní modifikaci závisí též úhel Si–O–Si (př. 142° u křemene, ale 150° u cristobalitu). Amorfnní struktura postrádá periodické uspořádání částic na dlouhou vzdálenost, ale dochází v ní ke vzniku prostorově omezených domén s vysokým stupněm uspořádání. Úhel Si–O–Si dosahuje v rámci jedné struktury různých hodnot, avšak vzdálenost Si–O zůstává konstantní [6].

2.2 Vodní sklo

2.2.1 Obecná charakteristika

Vodní sklo (VS) je koloidní roztok křemičitanu alkalického kovu. Rozpustné alkalické křemičitany mají obecný vzorec $\text{Me}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, kde Me je alkalický kov, m a n jsou počty molů oxidu křemičitého a vody vztahující se k jednomu molu Me_2O . Pro m se používá též označení molární poměr či křemičitanový modul neboli M_s . Obsah sušiny v komerčních vodních sklech je závislý na jejich druhu: pro sodná skla bývá 35–45 % a pro draselná skla 30–40 % [8].

Roztoky vodních skel jsou složité směsi křemičitých aniontů s měnícím se stupněm polymerace v dynamické rovnováze. Dosažení rovnováhy je rychlé v alkalických roztocích o $\text{pH} > 10$. V kyselých roztocích o $\text{pH} = 2$ je rovnováhy dosaženo pomaleji [8]. Tetraedrové křemičitanové anionty jsou složeny ze základních stavebních jednotek označovaných jako Q^n , kde n označuje počet sdílených kyslíkových atomů a jedná se tedy o celé číslo o hodnotě 0 až 4. Křemičitanové jednotky, které jsou součástí tříčlenného kruhu jsou označovány jako Q^n_c , kde $n = 2$ nebo 3 [9]. Všechny základní stavební jednotky jsou znázorněny na Obr. 3.



Obr. 3: Schematické znázornění základních stavebních jednotek křemičitanových aniontů přítomných ve vodním skle; jednotlivé struktury jsou vyznačeny barevnými rámečky nebo kružnicemi

Vlastnosti roztoků vodních skel závisí na koncentraci oxidů a na křemičitanovém modulu. Obecně vykazují vodní skla newtonovské chování. Při nízkých koncentracích se viskozita vodních skel zvyšuje s rostoucí koncentrací jen pozvolna. Postupně se však zvýšení viskozity stává významnějším, až nakonec viskozita prudce stoupá i při malém nárůstu koncentrace. Ostrost tohoto zlomu a sklon konečné křivky závisí na křemičitanovém modulu. Viskozita křemičitanů s větším obsahem SiO_2 se mění podstatně rychleji než u křemičitanů s větším podílem Me_2O ; rychlý vzrůst viskozity nastává u všech křemičitanových roztoků, když koncentrace SiO_2 je mezi 22 % a 28 %. Vodní skla s vyšší viskozitou vykazují tixotropní vlastnosti. Vodní sklo je prakticky opticky inaktivní, což potvrzuje předpokládaný kulovitý tvar micel vodního skla. Index lomu má přímou závislost na ředění vodního skla; jeho

změřením lze tedy stanovit obsah vody ve vodním skle. Při hodnocení koloidních vlastností vodního skla je nutno sledovat 2 stavy: vodní sklo jako disperzní soustavu (sol) a vodní sklo jako přechodovou soustavu (gel) [8], což bude podrobněji rozebráno v kap. 2.2.2 a 2.2.3.

Fyzikálně-chemické a spektroskopické vlastnosti vodních skel mohou být vysvětleny pouze přítomností rozmanitých druhů malých polymerních molekul. Povaha a relativní zastoupení různých křemičitanových aniontů jsou považovány za obzvláště důležité při analýze mechanismu geochemických a hydrotermálních procesů. Nejlepší metodou k určení druhu a zastoupení křemičitanových aniontů ve vodném roztoku je spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) jader ^{29}Si . Tímto způsobem bylo identifikováno nejméně 25 odlišných křemičitých struktur [9], ty nejtypičtější jsou uvedeny Tab. 1. Čím má atom Si více sousedních Si–O skupin, tím více je stíněný. Atom Si v tříčlenném cyklu bývá mnohem méně stíněný než obdobný atom, který není součástí tříčlenného cyklu, a díky tomu jej lze při NMR samostatně identifikovat [10].

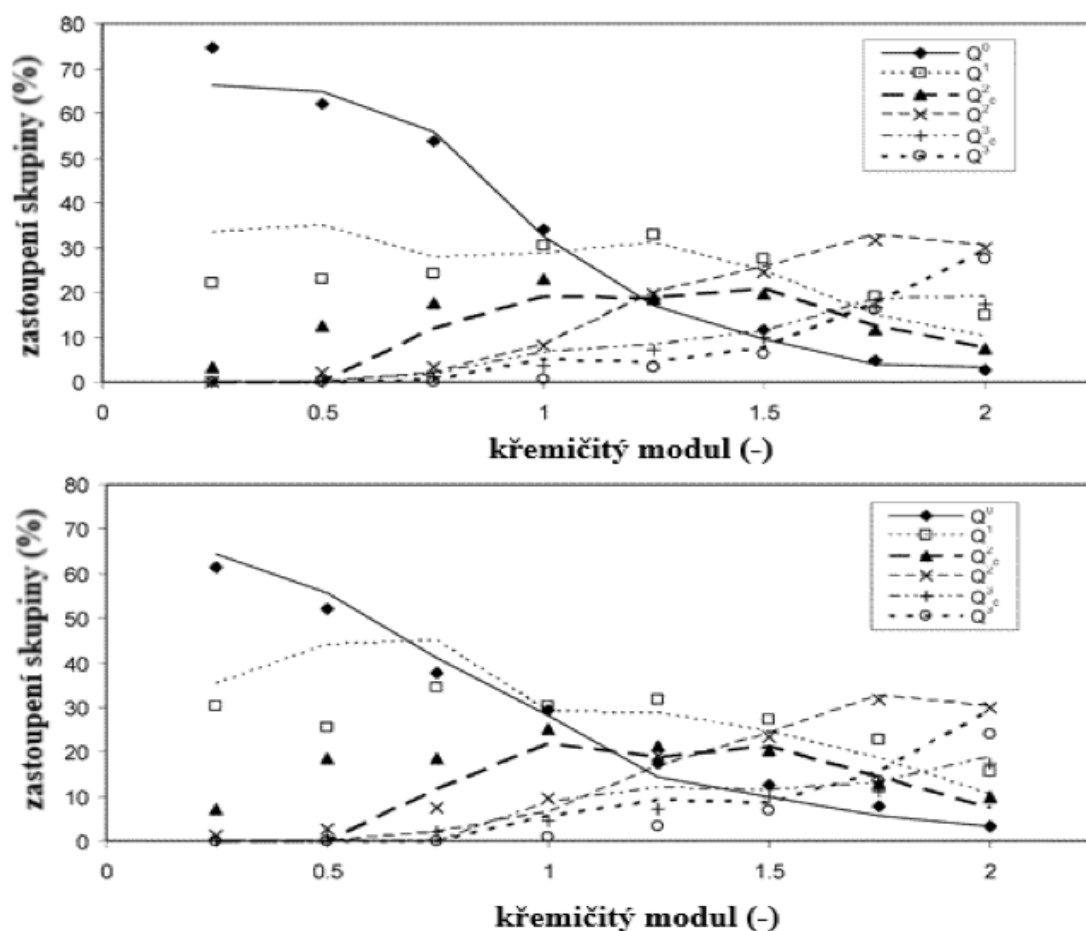
Tab. 1: Vybrané struktury křemičitanových aniontů typicky se vyskytujících v roztocích VS včetně uvedení všech druhů jejich základních strukturních jednotek Q^n [10]

název struktury	reprezentace struktury	přítomné Si^{4+} jednotky
monomer		Q^0
dimer		Q^1
lineární trimer		Q^1, Q^2
cyklický trimer		Q^2_c
monosubstituovaný cyklický trimer		Q^1, Q^2_c, Q^3_c
lineární tetramer		Q^1, Q^2
cyklický tetramer		Q^2
monosubstituovaný cyklický tetramer		Q^1, Q^2, Q^3
bicyklo[2.1.0]pentamer		Q^2, Q^2_c, Q^3_c
bicyklo[1.1.1]pentamer		Q^2, Q^3
tricyklo[2.2.0.0 ^{3.5}]hexamer		Q^2, Q^3, Q^3_c
cis-tricyklo[3.1.0.0 ^{2.4}]hexamer		Q^2_c, Q^3_c
trans-tricyklo[3.1.0.0 ^{2.4}]hexamer		Q^2_c, Q^3_c
pentacyklo[2.2.0.0 ^{2.6} .0 ^{3.5}]hexamer		Q^3_c
tricyklo[1.1.1.1 ^{2.4}]hexamer		Q^2, Q^3
pentacyklo[2.2.1.0 ^{2.6} .0 ^{3.5}]heptamer		Q^2, Q^3_c
pentacyklo[4.2.0.0 ^{2.5} .0 ^{3.8} .0 ^{4.7}]oktamer		Q^3
hexacyklo[3.2.1.0 ^{2.7} .0 ^{3.7} .0 ^{4.6}]oktamer		Q^3, Q^3_c
oktacyklo[6.4.0.0 ^{3.12} .0 ^{4.11} .0 ^{5.10} .0 ^{6.9}]dodekamer		Q^3

Monomerní křemičitanové ionty ochotně reagují za vzniku lineárních a cyklických oligomerů [10]. Se zvyšující se koncentrací křemíku se zvyšuje množství větších oligomerních molekul [9]. Větší cyklické či klecové molekuly vytvářejí silné iontové páry s rozpuštěnými kationty alkalických kovů. Menší monomerní (Q^0) nebo koncové skupiny (Q^1) vytvářejí s kationty vazby slabší [9][10]. Předpokládá se, že cyklické a klecové molekuly tvoří páry s počtem kationtů rovným svému náboji, zatímco Q^0 a Q^1 druhy tvoří páry s polovičním množstvím kationtů oproti svému náboji [9].

Porovnání složení draselných (KVS) a sodných (NaVS) vodních skel v závislosti na M_S je uvedeno na Obr. 4. Nejvýraznější rozdíly ve složení byly pozorovány u velmi nízkých křemičitých modulů (0,25–0,75), kdy NaVS vykazovalo větší množství Q^0 skupin a menší množství Q^1 a Q^2_c skupin než KVS. Se zvyšujícím se křemičtým modulem byly však rozdíly mezi vodními skly méně výrazné. U obou druhů skel docházelo ke stejným obecným trendům:

- s rostoucím M_S klesalo množství skupin Q^0
- s rostoucím M_S stoupalo množství skupin Q^3 a Q^3_c
- skupiny Q^1 , Q^2 a Q^2_c dosáhly píku a poté jejich množství klesalo s rostoucím M_S ; pro Q^2 a Q^2_c došlo pro obě VS k píku při stejném modulu (1,75 a 1,00), zatímco pro Q^1 se modul lišil (1,25 pro NaVS a 0,75 pro KVS), ve všech případech však bylo procentuální zastoupení skupin u obou druhů VS téměř shodné [9]



Obr. 4: Zastoupení základních stavebních skupin Q^0 – Q^3 a Q^2_c , Q^3_c v závislosti na křemičtém modulu sodného (nahore) a draselného (dole) vodního skla; prakticky naměřené hodnoty jsou označeny značkami, zatímco čáry znázorňují teoretický model [9]

Přítomnost Q^4 nebyla brána v potaz [9], jelikož se ho v rozpuštěném stavu vyskytuje jen velmi malé množství a pro přesný popis alkalických vodních skel jej proto není potřeba. Ve srovnání s vlivem M_S byl pozorovaný vliv teploty a koncentrace křemičitanů na složení roztoků VS jen malý. Složení VS bylo naopak citlivé na zásaditost prostředí a složení přítomné zásady [10].

Křemičitanové anionty s vyšší průměrnou propojeností dosahují maximálních koncentrací při vyšších M_S . Pro anionty se stejným počtem Si atomů platilo, že u lineárních struktur bylo dosaženo maxima při nižším M_S než u cyklických struktur. Struktury obsahující pouze tříčlenné kruhy dosáhly maxima při nižším M_S než struktury obsahující jak tříčlenné, tak vícečlenné cykly. S poklesem tříčlenných cyklů a nárůstem ostatních cyklů se zvyšuje hodnota M_S při maximu. Toto lze pozorovat v sekvenci: cyklický trimer a monosubstituovaný cyklický trimer < *cis*- a *trans*-tricyklo[3.1.0.0^{2,4}]hexamer < tricyklo[2.2.0.0^{3,5}]hexamer. Tento trend může být důsledkem stability úhlu vazeb; vyšší M_S mohou podporovat převahu větších Si–O–Si vazebných úhlů [10].

2.2.2 Vodní sklo jako sol

2.2.2.1 Obecná charakteristika

Soly jsou stabilní disperze koloidních částic v kapalném prostředí. Je-li tímto prostředím voda, nazývají se hydrosoly; je-li prostředím organická látka, tak organosoly. Koloidní jsou takové částice, které mají nejméně jeden rozměr v rozsahu 10^{-9} až 10^{-6} m [6]. V koloidních soustavách jsou ve většině případů částice disperzního podílu tvořeny nepravidelnými shluky základních stavebních částic, mezi nimiž se uplatňují významné soudržné síly. Charakteristickou vlastností systému je polydisperzita. Na rozdíl od pravých roztoků, jejichž částice mají rozměry menší než 10^{-9} m, jsou koloidní roztoky schopny vlivem vnějších vlivů vylučovat disperzní podíl jako sraženinu [11].

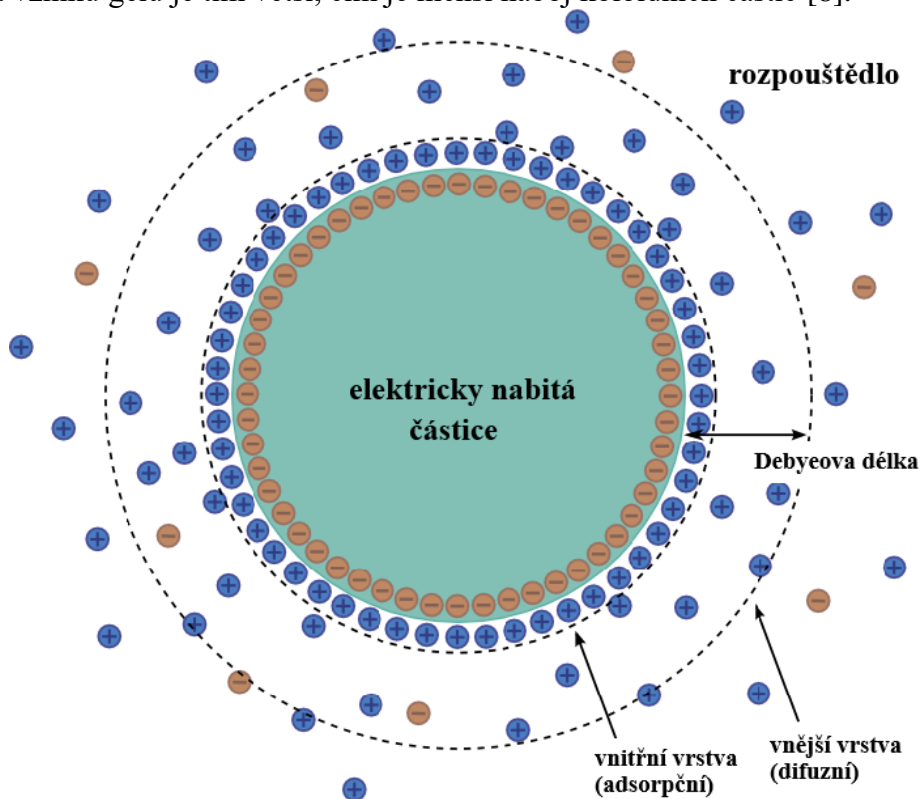
Vodní sklo patří mezi fázově disperzní soustavy, kdy částice představují samostatnou fázi oddělenou disperzním prostředím. Velký povrch fázového rozhraní se vyznačuje velkou povrchovou energií a tím značnou termodynamickou nestabilitou. Soustavu lze malým zásahem destabilizovat a převést přes přechodovou formu gelu až na pevnou látku [8]. Stabilita solu vodního skla je však výrazně závislá na pH; při vhodném pH je možno pozorovat stabilní soly i v některých nasycených elektrolytických roztocích a koagulace je často reverzibilní [12].

2.2.2.2 Elektrická dvojvrstva

Důležitými vlastnostmi koloidních částic jsou náboj, rozměr a solvatace povrchu. Elektrický náboj získávají částice elektrolytickou disociací nebo adsorpcí iontů přítomných v rozpouštědle [8]. Shromážděním iontů v blízkosti opačně nabitého povrchu částic dochází ke vzniku elektrické dvojvrstvy [11], která je znázorněna na Obr. 5. Při pohybu částic na nich ulpívá jen vnitřní část dvojvrstvy a částice se pak navenek jeví jako elektricky vodivá. Částice solu složená z jádra a solvatační vrstvy se nazývá micela [8]. Tloušťka elektrické dvojvrstvy se nazývá Debyeova délka; udává vzdálenost, do které dochází k interakci mezi povrchem částice a ionty v rozpouštědle [13].

Vodní sklo se řadí mezi izostabilní soly, jejichž solvatační vrstva je tvořena jak z iontů, tak i z molekul rozpouštědla. Solvatační vrstva koloidních částic vodního skla se skládá ze dvou složek: vnitřní adsorpční vrstvy a vnější difuzní vrstvy. Molekuly a ionty umístěné v adsorpční vrstvě micely jsou pevně vázané na jádro a pohybují se s micelou. Molekuly a ionty v difuzní vrstvě jsou volně vázané. Ionty z elektrolytu v intermicelárním roztoku se pohybují nezávisle, přičemž vstupují do solvatační vrstvy částic a ovlivňují vlastnosti solu [8].

Při přiblížení koloidních částic mezi nimi působí odpuzivá elektrostatická síla shodně nabitých povrchů, která omezuje jejich agregaci. Dalším stabilizujícím efektem je solvatace povrchu koloidní částice, kdy jsou koloidní částice obaleny relativně silně vázanou vrstvou molekul rozpouštědla, která omezuje přístup jiných částic k povrchu. Solvatace je důsledkem vzniku van der Waalsových sil a případně vodíkových můstků mezi polárními částmi koloidních částic (skupiny Si–OH na povrchu) a polárními částmi molekul rozpouštědla. Stabilita solu však silně závisí na konkrétních podmínkách v solu, hlavně na přítomnosti iontů (včetně iontů H_3O^+ , OH^-) a na přítomnosti povrchově aktivních látek [11]. Schopnost koagulace a vzniku gelu je tím větší, čím je menší náboj koloidních částic [8].



Obr. 5: Schématické znázornění elektrické dvojvrstvy u povrchu kulové koloidní částice v rozpouštědle [13]

2.2.3 Vodní sklo jako gel

Mezi částicemi disperzního podílu dochází v závislosti na změně podmínek nebo i samovolně k vzájemným interakcím, jejichž důsledkem je prostorové propojení; tento proces se nazývá gelace. Výsledný produkt se nazývá gel a jeho struktura je tvořena prostorovou vysoce porézní sítí, v jejíchž pórech se nachází rozpouštědlo [11]. Vlastnosti gelu jsou do značné míry závislé na vlastnostech výchozího solu a na způsobu vázání tekuté složky [8]. Proces gelace je podrobně popsán v podkapitole 2.3.

2.2.4 Výroba vodních skel

Průmyslová výroba sodného i draselného vodního skla probíhá obdobným způsobem: do rotačního autoklávu je nadávkována sodno- či draselnokřemičitá frita spolu s potřebným množstvím vody, které závisí na chtěném koncovém produktu. Frita je poté za zvýšené teploty a tlaku (pro NaVS 0,6 MPa, pro KVS 0,4 MPa) rozvařována. Vodní sklo může být dále dekantováno, filtrováno nebo odstředováno v závislosti na konečném použití produktu [8].

Alternativní metodou je syntéza vodního skla z křemičité suroviny a vysoce alkalického roztoku. Reakce se provádí v míchaném vertikálních autoklávech vyrobených z oceli odolné vůči koncentrovaným alkáliím. Kromě písku lze jako výchozí křemičitou surovinu použít i odpadní nebo druhotné suroviny např. prach vznikající při rafinaci křemíku, sklářské odpady a odprachy z výrob ferroslitin, z kaprolaktamu, fluoridů nebo fosforu [8].

2.3 Gelace

Podle výchozích surovin jsou rozlišovány dva postupy přípravy gelu. První metoda spočívá v přípravě stabilizovaného solu, obvykle ve vodném prostředí. Nejznámějším solem tohoto typu je roztok vodního skla vzniklý rozpouštěním skla o složení $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5 \text{SiO}_2$ ve vodě; výsledný roztok má hodnotu pH asi 11 a obsahuje polymerní částice vzniklé polykondenzací kyseliny tetrahydrogenkřemičité, která se uvolnila hydrolyzou skla a NaOH. Sol je poté destabilizován, obvykle změnou pH, čímž dojde ke vzniku gelu. Při zneutralizování prakticky všechny soly tvoří gely nebo koagulují ve formě prášku [11].

Větší význam má však metoda přípravy gelu hydrolyzou a současnou polykondenzací alkoxydových prekurzorů [14], na kterou bude tato podkapitola zaměřena. Alkoxidy jsou poměrně teplotně stabilní látky, které snadno reagují i se stopami vody, přičemž dochází k jejich rozkladu. Nejčastěji používaným alkoxydovým prekurzorem je tetraethoxysiloxan (TEOS). Chemickým složením reakční směsi a změnou podmínek lze řídit velikost a tvar vznikajících makromolekul a tím i vlastnosti solu a výsledného produktu [11].

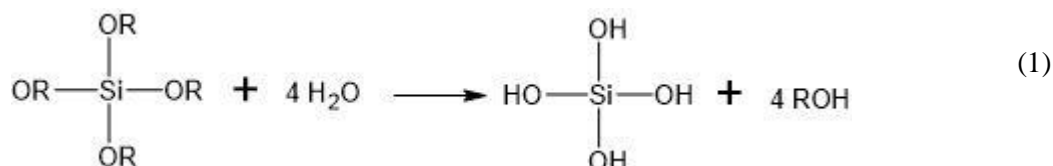
2.3.1 Hydrolyza

Při přípravě solů z alkoxydů je velmi důležité v první fázi přípravy zabránit přístupu vlhkosti do systému, která by vedla k neřízené hydrolyze alkoxydů; musí být proto použito bezvodé rozpouštědlo. Teprve po rozpuštění alkoxydů na pravý roztok je možné přidávat pomalu za intenzivního míchání další část rozpouštědla s vypočítaným množstvím vody a katalyzátorem. Po prvním přidavku katalyzátoru a vody začne v roztoku probíhat řízená hydrolyza alkoxydů a následná polykondenzace [11].

Rychlost a stupeň hydrolyzy jsou závislé na množství vody v systému, na pH reakční směsi a volbě katalyzátoru. V kyselém prostředí probíhá hydrolyza velmi rychle a téměř všechna voda v systému vstoupí do reakce (úplná hydrolyza). Obecně se v kyselém prostředí předpokládá elektrofilní mechanismus hydrolyzy, kdy H^+ ion napadá kyslík alkoxy-silanové (Si-O-R) skupiny, která je tak nahrazena skupinou hydroxylovou (OH). Naopak v zásaditém prostředí je hydrolyza pomalá a neúplná a je předpokládán nukleofilní mechanismus. Hydrolyza je rovnovážná reakce vyvažovaná zpětnou esterifikací. Rychlost zpětné

esterifikace je ovlivněna koncentrací H^+ iontů více než vlastní hydrolyza, význam esterifikace tedy roste s klesajícím pH [15].

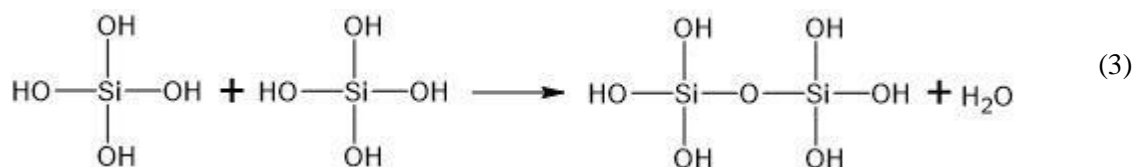
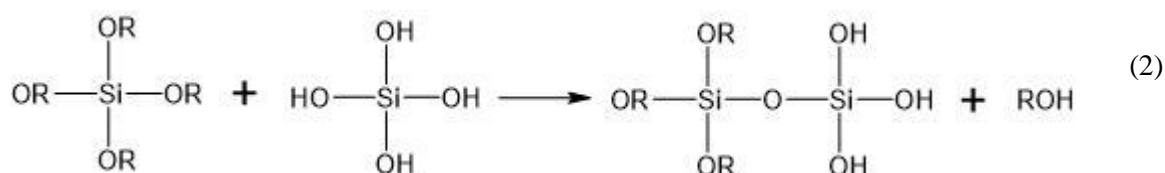
Tetraalkoxysilan má čtyři skupiny $Si-O-R$, které jsou schopny hydrolytického štěpení. Jedna molekula vody reaguje s jednou skupinou $Si-O-R$, a pro hydrolyzu všech skupin je tedy nutný molární poměr $k = [H_2O]/[Si(OR)_4]$ vyšší než 4. Při úplné hydrolyze (1) dochází ke vzniku kyseliny tetrahydrogenkřemičité H_4SiO_4 a alkoholu [11].



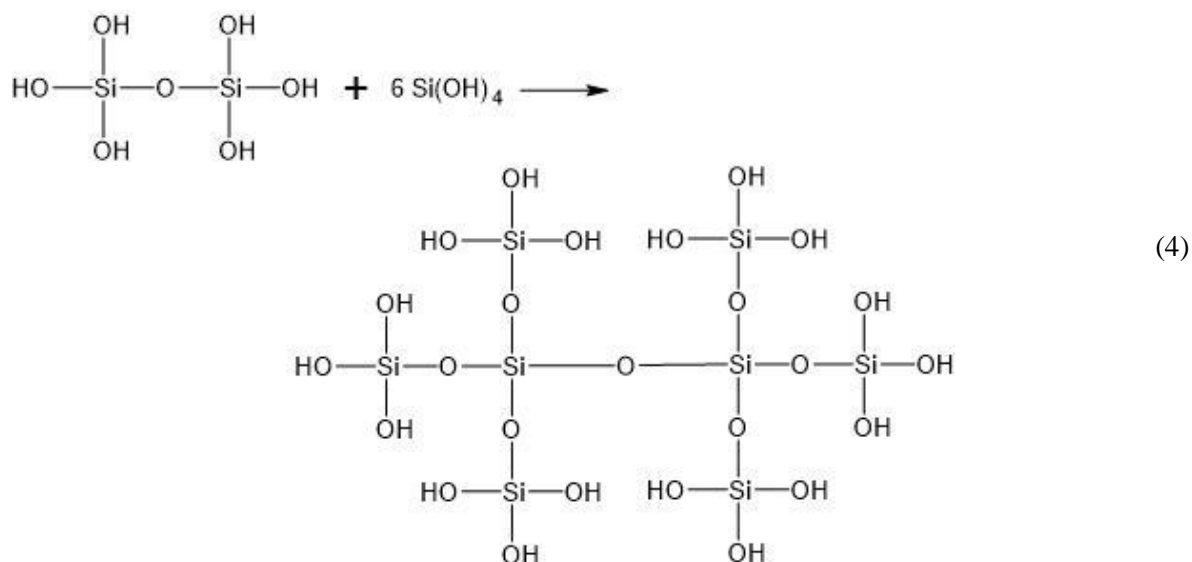
2.3.2 Polykondenzace

Ke kondenzačním reakcím dochází téměř současně s hydrolyzou, ale probíhají řádově pomaleji. Mechanismus kondenzace je ovlivňován hlavně pH směsi a použitým katalyzátorem. Nejpomaleji kondenzace probíhá v blízkosti izoelektrického bodu H_4SiO_4 ($pH = 2,0$), zatímco její rychlost při rostoucím pH vzrůstá. Silanoly jsou při $pH > 2$ ionizovány ve formě $\equiv SiO^-$ a při $pH < 2$ ve formě $SiOH_2^+$. Z toho vyplývá, že izoelektrický bod je hranice, kdy se mění mechanismus kondenzace; při pH pod izoelektrickým bodem se předpokládá elektrofilní mechanismu, nad pH izoelektrického bodu nukleofilní mechanismus [15].

Při nízkém obsahu vody probíhají v reakční směsi současně kondenzační reakce (2) a (3); při vysokém obsahu vody probíhá pouze reakce (3). Voda a alkohol vyloučený při reakcích zůstávají v pórech sítě. Přítomnost nehydrolyzovatelných skupin v molekule alkoxyilanu, např. methylové nebo vinylové skupiny, vede k snížení rychlosti kondenzace [15].



Hydratované křemičité tetraedry spolu interagují v kondenzační reakci za vzniku kyslíkových můstků, čímž eventuálně dochází ke vzniku křemičité sítě, jak je ilustrováno následující reakcí:



Při reakci vzniká voda, která vstupuje do hydrolyzy. Když v oblasti vznikne dostatečný počet propojených Si–O–Si vazeb, reagují kooperativně jako koloidní částice nebo sol [15].

Velikost částic solu a míra propojení částic závisí mimo jiné na pH a na molárním poměru k [14]. Při použití kyselé katalýzy a molárním poměru $k < 4$ je během polykondenzace preferován vznik dlouhých vláknitých polymerů a výsledný sol je v některých případech i zvláknitelný. Soly tohoto typu se nazývají polymerní a používají se hlavně při přípravě vrstev a vláken. Při zásadité katalýze je preferován vznik trojrozměrných molekul tvořících kulové částice. Soly tohoto typu nejsou zvláknitelné a používají se hlavně pro přípravu monolitických vzorků a prášků [11]. Obecně platí, že s rostoucím pH směsi vzrůstá porozita budoucího gelu a klesají jeho objemová hmotnost a specifický povrch [15].

Méně kondenzované strukturní jednotky jako monomery či konce řetězců jsou výrazně reaktivnější než strukturní jednotky více kondenzované (střední části řetězců). Nejrychleji probíhá reakce monomer + monomer, pomaleji monomer + dimer a nejpomalejší je reakce dimer + dimer. Rozdíly v reaktivitě různě kondenzovaných produktů jsou důsledkem indukčních, a především sterických efektů. Při velmi nízkém obsahu vody v reakční směsi 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 atomy [15].

2.3.3 Bod gelace

Polykondenzační reakce se ani po počátečním intenzivním období úplně nezastaví. Dochází k postupnému nárůstu molekulové hmotnosti polymerních částic až do dosažení tzv. bodu gelace, kdy propojením makromolekul přítomných v solu vznikne prostorová síť. Mezi částicemi makromolekuly tvořícími základní skelet se nacházejí póry vyplněné rozpouštědlem, v němž jsou přítomny i nezreagované zbytky monomeru a menší polymerní částice [11]. V čase gelace t_{gel} dojde k ustanovení struktury gelu.

Bod gelace jakéhokoliv systému je jednoduše kvalitativně pozorovatelný, avšak je obtížné jej změřit analyticky, jelikož neexistuje aktivační energie, která by mohla být měřena, a ani

nelze přesně stanovit bod, kdy se sol mění z viskózní kapaliny na elastický gel. Jeden z nejpřesnějších způsobů měření času gelace t_{gel} spočívá v měření viskoelastické odezvy gelu jako funkce smykové rychlosti při dané konstantní frekvenci, kterou osciluje měřící geometrie (více viz podkapitola 2.4). Čas gelace závisí na pH, množství vody ale i velikosti nádoby a není tedy inherentní vlastností daného gelu. Roztoky se stejným pH mohou mít různé t_{gel} v závislosti na povaze párového iontu. Obecně platí, že s rostoucí velikostí molekul rozpouštědla či alkoxy- skupin prekurzorů narůstá i doba t_{gel} [14].

2.3.4 Stárnutí

Pokud je gel ponechán v klidu, dochází k tzv. stárnutí. Při stárnutí probíhají polykondenzační reakce volných částic v rozpouštědle, dokud nejsou zcela navázány na základní skelet. Současně dochází ke zpevňování skeletu reakcí jeho částí [11]. Dochází tak ke změnám ve složení, struktuře a vlastnostech gelu; významný je nárůst pevnosti. V některých případech vede stárnutí ke vzniku nehomogenity. Tomuto jevu se říká segregace. Například alkálie mohou během synereze difundovat do vyloučené kapaliny a gely obsahující sodík tak reagují se vzduchem za vzniku Na_2CO_3 [16].

Dalším jevem, ke kterému při stárnutí dochází, je synereze. Vlivem kondenzačních reakcí dochází ke zvýšení počtu můstkových vazeb $-O-$, což vede ke kontrakci gelové sítě a vypuzení rozpouštědla z pórů [16]. Dochází tak k samovolnému zmenšování objemu gelu při současném zachování jeho tvaru [11]. Rychlost synereze se s časem snižuje vzhledem k úbytku reaktivních skupin a ke zvyšující se tuhosti sítě [16].

2.3.5 Sušení

Sušení je silně ovlivněno tím, jaká struktura vznikla během stárnutí. Větší pevnost zestárlého gelu vede k menšímu smrštění během vysychání, zvláště pokud stárnutí probíhalo za hydrotermálních podmínek. Gel usušený vypařením rozpouštědla za normálních podmínek se nazývá xerogel. Gel vysušený za superkritických podmínek se nazývá aerogel [16]. Sušením dochází k výrazné změně viskoelastických vlastností, přestože pokles $-OH$ skupin je relativně malý a tvorba $-O-$ můstků je omezená. Je tomu proto, že mezimolekulární síly odpovědné za vzrůst tuhosti mají převážně povahu vodíkových vazeb zahrnující $Si-OH$ skupiny a zbytkovou vodu. Pokud obsah vody klesne pod kritickou hranici, siloxanová síť je vystavena enormnímu napětí a dochází k jejímu napínání a ke snižování průměrného valenčního úhlu ze 150° na 145° v dehydratovaném stavu [15].

2.4 Reologie

2.4.1 Popis metody

Reologie popisuje deformační a tokové chování materiálů. Experimentální techniky k určení reologických vlastností se nazývají reometrie K měření se používají viskozimetry nebo reometry; viskozimetry jsou schopny měřit pouze viskozitu, zatímco reometry jsou schopny určit i jiné reologické parametry. Moderní reometry provádějí smykové a torzní testy. Při měření využívají buď kontinuální rotaci měřící geometrie, nebo její kmitavý pohyb.

Měřicí geometrie mohou být relativní či absolutní; u relativní měřicí geometrie jsou naměřené hodnoty závislé na jejích rozměrech a pro získání absolutních hodnot musí být přepočítány. U absolutních měřících geometrií musí být pro získání absolutních hodnot dodrženy standardy uvedené v ISO 3219 a DIN 53019, a to zejména malý rozměr měřící štěrby. Standardy jsou definované pro následující měřicí systémy: kužel-deska, koncentrické válce, deska-deska a dvojitá štěrbina [17].

2.4.2 Reologické parametry

Většina materiálů, včetně gelů, vykazují kombinaci viskózního a elastického chování během deformace, tzv. viskoelastické chování. Elastická část popisuje chování pevných látek. Je reprezentována elastickým modulem (angl. storage modulus) G' [17], který je měřítkem elastické odezvy materiálu (tzv. komponenta ve fázi). Tento modul je úměrný akumulované energii v jednom cyklu zatěžování [18]. Viskózní část popisuje chování kapalných látek. Je reprezentována ztrátovým modulem (angl. loss modulus) G'' [17], který je měřítkem viskózní odezvy materiálu (tzv. komponenta mimo fázi). Tento modul reprezentuje energetické ztráty, především teplo, a je úměrný ztrátové energii během jednoho cyklu zatěžování [18].

K popisu celkového viskoelastického chování slouží komplexní modul pružnosti G^* skládající se z elastického a ztrátového modulu. Tyto moduly lze zobrazit ve fázové rovině, kde jsou vzájemně fázově posunuty o pravý úhel (viz Obr. 6), a komplexní modul pružnosti lze pak vyjádřit pomocí Pythagorovy věty jako

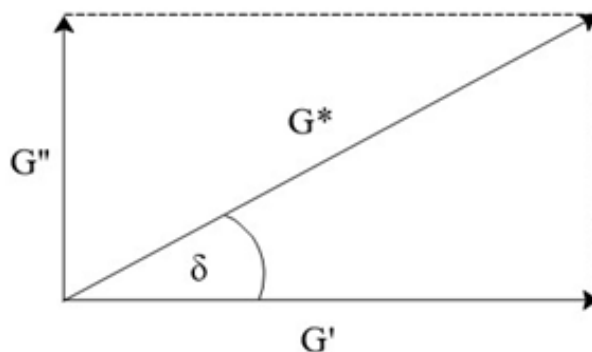
$$|G^*| = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2}, \quad (5)$$

kde G' je jeho reálnou složkou, G'' je imaginární složkou a ω je konstantní frekvence, při které probíhá měření [18].

Úhel mezi G^* a G' se nazývá fázový posun δ a jeho hodnota se pohybuje vždy mezi 0° a 90° . Ztrátový faktor $\tan(\delta)$ je bezrozměrná poměrová veličina definován vztahem

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}. \quad (6)$$

Ztrátový faktor reprezentuje mechanické tlumení nebo vnitřní tření viskoelastického systému, a je tak měřítkem energetických ztrát [18]. Při ideálně elastickém chování platí $\delta = 0^\circ$, z čehož plyne $\tan(\delta) = 0$. Při ideálně viskózním chování platí $\delta = 90^\circ$, a tedy $\tan(\delta)$ se blíží nekonečnu. Ztrátový faktor může být použit k vyjádření přechodu z kapalného do pevného stavu; v čase gelace bude platit $G' = G''$, a tedy $\tan(\delta) = 1$ [17].



Obr. 6: Schéma vztahů mezi reologickými parametry ve fázové rovině: komplexní modul pružnosti G^* , elastický modul G' , ztrátový modul G'' a fázový posun δ [18]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V předešlých kapitolách byly obecně popsány procesy probíhající při tvorbě křemičitých gelů. S ohledem na téma této bakalářské práce je cílem aktuální kapitoly shrnout konkrétnější dosud publikované poznatky, které gelaci křemičitých disperzí ovlivňují. Jedná se zejména o vliv kationtu alkalického kovu, přítomnost vápenatých kationtů, koncentraci křemičitanů a křemičitanový modul. Z níže uvedených studií je zřejmé, že je tato problematika velmi komplexní, neboť se jednotlivé faktory vzájemně ovlivňují a jen stěží lze činit jasné obecně platné závěry. Různé výzkumné týmy navíc používají odlišné přístupy, které jsou často omezené jen na určitý úsek složení nebo jiného sledovaného parametru. Cílem této bakalářské práce je tedy porovnání rychlosti gelace sodných i draselných vodních skel napříč co nejširší možnou škálou jejich křemičitanových modulů a koncentrací křemičitanů. Jako gelační činidlo byl použit hydroxid vápenatý, což bylo dáno motivací této práce z oblasti stavebnictví a zároveň omezenému množství zdrojů zabývajících se touto specifickou problematikou.

V roce 1970 se **J. Depasse a A. Watillon** [12] zabývali stabilitou hydrosolů amorfních křemičitanů v přítomnosti kationtů alkalických kovů od Li^+ po Cs^+ při různých hodnotách pH a různých velikostech částic křemičitanů. Jako elektrolyt byly vždy použity příslušné chloridy (LiCl apod.) o koncentraci 1,5 M. Soly byly připraveny polymerizací a dehydratací kyseliny křemičité H_4SiO_4 , přičemž průměry částic činily 32, 54, 64 a 120 nm. Množství křemičitanů bylo vždy $3,5 \cdot 10^{-3}$ obj. %. Stabilita byla posuzována turbidimetrickým měřením rychlosti agregace částic. Na základě chování vzorků v závislosti na pH byly pozorovány 3 výrazně odlišné oblasti: $\text{pH} < 7$, $\text{pH} 7-11$ a $\text{pH} > 11$). Pod $\text{pH} 7$ byl sol v přítomnosti Na^+ i K^+ velmi stabilní. V oblasti $\text{pH} 7-11$ došlo k agregaci křemičitanů v přítomnosti všech kationtů. Dle chování v $\text{pH} > 11$ byly kationty rozděleny do dvou kategorií s přelomem mezi Na^+ a K^+ , kdy Li^+ a Na^+ podporovaly agregaci, zatímco K^+ , Rb^+ a Cs^+ křemičitanu v zásaditém prostředí stabilizovaly. Stabilita solů klesala rostoucím elektrickým nábojem. Předpokládalo se přitom, že nad $\text{pH} 11$, kdy jsou kationty silně adsorbovány, by dobře hydratované ionty Li^+ a Na^+ měly tendenci sol stabilizovat, zatímco málo hydratované ionty K^+ , Rb^+ a Cs^+ by způsobovaly agregaci. K vysvětlení tohoto rozporu byl zvážen charakter kationtů: Li^+ a Na^+ mají kyselý charakter, zatímco K^+ , Rb^+ a Cs^+ mají neutrální charakter. Díky své kyselosti se mohou Li^+ a Na^+ párovat se zásaditými ligandy jako OH^- apod. V bazickém prostředí je povrch částice křemičitanu pokryt zásaditými Si-O^- skupinami, které by s Li^+ a Na^+ vytvářely iontové vazby, což by vedlo k agregaci. V souladu s tímto mechanismem bylo též měření stability solu v přítomnosti Ca^{2+} při $\text{pH} 12$ v roztoku 1,5 M KCl , kdy Ca^{2+} podporoval agregaci mnohem více než méně kyselé Li^+ a Na^+ .

M. Colic a kol. v roce 1998 [18] zkoumali vliv velikosti kationtu na odpudivé síly při vysokých koncentracích elektrolytu (1 M a 4 M) v křemičitých disperzích při různých hodnotách pH (1,8; 6; 9 a 11) na základě měření viskozity na reometru. Jako elektrolyt byly použity LiCl , NaCl , KCl a CsCl . Velikost křemičitých částic byla $0,3 \pm 0,02 \mu\text{m}$. Obsah částic byl 15 obj. %. Pro měření byl použit měřicí systém soustředných válců. Smyková rychlost byla postupně snižována, dokud měřený točivý moment nedosáhl $0,1 \text{ g}\cdot\text{cm}$. Pro 4 M měla suspenze v přítomnosti LiCl vždy nejvyšší viskozitu a suspenze vzniklá v přítomnosti CsCl vždy nejmenší. Viskozita koreluje s přitažlivými silami mezi částicemi. Platilo tak, že přitažlivé síly klesaly v pořadí: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Odpudivá síla byla proto přímo úměrná

velikosti kationtu v nehydratovaném stavu, což bylo v rozporu s hydratační teorií, podle které by suspenze s Cs^+ ionty měly mít větší viskozitu než suspenze Li^+ , jelikož Cs^+ ionty jsou silněji adsorbovány na povrch křemičitanových částic. Při koncentraci 1 M však nebyl pozorován obdobný trend: při pH 1,8 nedocházelo ke koagulaci, při pH 6 a 9 nebyl pozorován žádný vliv velikosti kationtu na viskozitu suspenze a při pH 11 byl pozorován opačný trend, tj. Cs^+ suspenze měly nejvyšší viskozitu a Li^+ nejnižší. To bylo vysvětleno výraznějším vlivem adsorpce při nižších koncentracích a vyšších hodnotách pH.

Ve stejném roce **F. Gaboriaud a kol.** [4] studovali vliv iontů Li^+ , Na^+ a K^+ na obsah křemičitých struktur v solu a na tvorbu gelu. Soly byly připraveny mícháním silikagelu, příslušného oxidu Li_2O , Na_2O nebo K_2O a vody po dobu několika dnů do dosáhnutí termodynamické rovnováhy. Byly připraveny vzorky $M_S = 2$ a 3 o konstantní koncentraci $c(\text{Si})^{4+} = 1,5$ M. Na vzorky byly použity PTFE zkumavky. Po přidání $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byly vzorky sonikovány a centrifugovány za účelem vyhnutí se okamžité tvorby Ca sraženiny. Za t_{gel} byl považován moment, kdy při natočení zkumavky nedošlo k pohybu hladiny. Stav polymerizace byl vyhodnocen pomocí ^{29}Si NMR na přístroji Bruker DRX500 při 99,36 MHz, šířce pulzu 90 a času opakování 90 s. Pomocí rozptylových technik SAXS (small-angle X-ray scattering) a ELS (elastic light scattering) byly pozorovány kinetika gelace a struktura gelu. Platilo, že Li^+ mělo vyšší stupeň polymerizace než Na^+ a K^+ bez ohledu na M_S . Při konstantní $c(\text{Ca}^{2+})$ vzrůstala t_{gel} v pořadí $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+$. Zvýšením M_S z 2 na 3 došlo k nárůstu t_{gel} u Na^+ a Li^+ , ale ne u K^+ . Pro $M_S = 2$ měl nejvyšší t_{gel} K^+ , zatímco pro $M_S = 3$ měl nejvyšší t_{gel} Li^+ . Reakční kinetika byla podobná bez ohledu na druh přítomného kationtu a mechanismus gelace byl tedy stejný. Po přidání Ca^{2+} tak docházelo ke změnám t_{gel} v závislosti na kationtu a M_S , avšak neexistovala závislost t_{gel} na stupni polymerace. Rozdíly v pozorovaných t_{gel} by bylo možno vysvětlit tím, že Ca^{2+} k sobě přitahuje dvě křemičité struktury a poté je nahrazen Si-O-Si vazbou. Pokud je interakce mezi křemičitany a alkalickými ionty silná, Ca^{2+} nemůže alkalické ionty nahradit a Si-O-Si vazby tak budou vznikat pomaleji.

V roce 1999 **D. Chaumont a kol.** [5] navázali na přechodí experimenty [4] studiem distribuce křemičitých struktur v LiVS , NaVS a KVS za účelem sestavení modelu struktury gelu a kinetiky jeho vzniku. Příprava vzorků proběhla stejně jako v [4]. Pro gelující vzorky $M_S = 2$ i 3 byly použity metody SAXS, SANS (small-angle neutron scattering) a ELS. Pro $M_S = 2$ proběhlo i měření metodou ^{29}Si NMR. Bylo pozorováno, že při přechodu z $M_S = 2$ na $M_S = 3$ dochází k úbytku nejmenších křemičitých struktur (jako monomery, dimery a tetramery) a ke vzniku koloidních částic. Na počátku agregace byla okamžitě po přidání $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě prášku pozorována tvorba velkých agregátů (asi 100 nm). V oblastech bohatých na Ca^{2+} ionty probíhal růst agregátů mnohem rychleji (za méně než 1 s v porovnání s celkovým t_{gel} v řádu hodin). Po homogenizaci systému ultrazvukovými vlnami byl růst těchto agregátů zastaven. Jelikož bylo pozorováno, že až do vzniku gelové sítě tvoří největší podíl solu pomaleji rostoucí malé agregáty, předpokládá se, že Ca^{2+} ionty indukují agregaci jen u zlomku křemičitých částic.

J.L. Trompette a M. Meireles v roce 2003 [19] měřili relativní kinetiku gelace koloidních křemičitých suspenzí při pH 9,8 v přítomnosti dvou rozdílných kationtů, kdy NH_4^+ reprezentoval málo hydratovaný (chaotropní) kation a Na^+ reprezentoval dobře hydratovaný (kosmotropní) kation. Byla použita suspenze LUDOX HS-40 s 40% obsahem sušiny

s průměrným poloměrem částic 0,012 μm . Hustota měřených suspenzí byla 1,29 g/ml, obsah křemičitanů byl 5,9 obj. %. Pro měření byla použita metoda turbidimetrie (vlnová délka 850 nm) a vizuální kontrola. Koncentrace NH_4Cl a NaCl byla 0,25–0,75 M. Pro stejnou koncentraci 0,45 M ukázaly experimentální výsledky výrazný vliv iontové specifity na kinetiku gelace a na mikrostrukturu vzniklé gelové sítě. Iontově specifické efekty souvisejí s charakteristickým chováním iontů v roztoku naznačeným tzv. Hofmeisterovu řadou; pro monovalentní kationty platí pořadí NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , kdy se mezi K^+ a Na^+ nachází přechod mezi chaotropními a kosmotropními ionty. Byla měřena transmitance; transmitance ředěné disperze bez soli byla asi 91,9 %, při gelaci hodnota transmitance klesala a při úplném zgelovatění byla konstantní. U Na^+ došlo k poklesu transmitance od koncentrace soli 0,50 M, hodnota transmitance se stabilizovala od 0,70 M výše. Pro NH_4^+ došlo k poklesu transmitance již při koncentraci soli 0,3 M a ke stabilizaci při 0,45 M. Při stejné koncentraci 0,45 M byla t_{gel} v přítomnosti Na^+ podstatně delší než u NH_4^+ (100 min oproti 20 min). U NH_4^+ totiž probíhala rychlá tvorba rostoucích klastrů a pokles transmitance byl prudký, zatímco u Na^+ byl agregační proces pomalejší a nejprve se formovaly malé klastry. Vzhledem k rozdílům v kinetice gelace (rychlá vs. pomalá) byla mikrostruktura výsledných gelů odlišná. Z toho bylo vyvozeno, že v přítomnosti NH_4^+ jsou přitažlivé síly mezi rostoucími klastry mnohem větší. Tento jev byl zdůvodněn tím, že při pH 9,8 je povrch křemičité částice málo hydratovaný, a proto se na něj více adsorbují málo hydratované chaotropní kationty (princip „podobné adsorbuje podobné“). Byl též změřen vliv koncentrace NH_4^+ na t_{gel} , pokud celková koncentrace monovalentních iontů v roztoku byla 0,45 M („chybějící“ ionty pocházely z NaCl). Bylo zjištěno, že se stoupající koncentrací NH_4^+ docházelo k zmenšení t_{gel} . Ke snižování t_{gel} docházelo též při zvyšování koncentrace křemičitanů.

O rok později **J.L. Trompette a M.J. Clifton** [20] zkoumali dynamické reologické chování gelových suspenzí v přítomnosti NH_4^+ a Na^+ . Byla použita suspenze LUDOX HS-40 s 40% obsahem sušiny s průměrným poloměrem částic 0,012 μm . Hustota měřených suspenzí byla 1,29 g/ml. Koncentrace křemičitanů byla 2,3–7,0 obj. %. Koncentrace solí NH_4Cl a NaCl byla 0,80 M (stejná výsledná mikrostruktura) a 0,45 M (rozdílná mikrostruktura). Vzorky NH_4^+ měly pH 7,8 a vzorky Na^+ měly pH 8,6. Na reometru byly měřeny moduly G' a G'' při lineárním nárůstu smykového napětí z 0,1 na 100 Pa při frekvenci 0,5 Hz; použitý měřicí systém byl deska-deska. Doba gelace byla určena též vizuálně. V přítomnosti obou elektrolytů byl pozorován plynulý pokles t_{gel} při zvyšování koncentrace křemičitanů. Avšak při stejné iontové síle byla gelace rychlejší v přítomnosti NH_4^+ , a to při jakékoliv koncentraci křemičitanů. Při stejné mikrostruktuře byla síla gelové sítě při jakékoliv koncentraci křemičitanů vždy větší v přítomnosti NH_4^+ . Při 0,45 M se rozdíl mezi G' u obou elektrolytů snižoval se zvyšující se koncentrací křemičitanů. Při vyšších koncentracích křemičitanů (asi od 6 obj. %) byla v důsledku odlišné mikrostruktury gelové sítě hodnota G' vyšší v přítomnosti Na^+ . Při podobné mikrostruktuře sítě byl G' mírně vyšší při vyšší koncentraci NH_4^+ (0,80 M oproti 0,45 M).

V roce 2010 **M. T. Tognonvi a kol.** [2] studovali chování vodních skel v bazickém prostředí za účelem identifikace mechanismu zodpovědného za tvorbu ireverzibilního gelu. Byla zkoumána t_{gel} různých roztoků LiVS , NaVS a KVS jako funkce pH a $c(\text{Si})^{4+}$. Výchozí komerční roztoky VS byly zředěny destilovanou vodou na stejnou hodnotu $c(\text{Si})^{4+} = 3,7 \text{ M}$

s hodnotami M_s 2,5 (LiVS); 1,7 (NaVS) a 1,9 (KVS). Gely byly získány okyselením roztoků kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,5–1 M po dobu 5 min za stálého míchání při teplotě 25 °C. Hodnoty pH byly měřeny kontinuálně pomocí pH metru se skleněnou elektrodou a tepelným senzorem. Po přípravě byly homogenní roztoky převedeny do plastových nádob a ponechány v klidu, dokud nedošlo ke gelaci a zrání. Průběh gelace a zrání byl zkoumán metodou FTIR v ATR módu v oblasti 400–4000 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} . Při $\text{pH} \leq 11$ a $c(\text{Si})^{4+} < 3 \text{ M}$ vznikaly ireverzibilní gely. Během gelace vykazovaly K^+ a Na^+ stejné chování, které se lišilo od Li^+ . To však mohlo být způsobeno vyšším M_s u LiVS. Pro konstantní $c(\text{Si})^{4+} = 1,91 \text{ M}$ narůstal t_{gel} spolu se zvyšujícím se pH (v oblasti 10,75–11,15), přičemž K^+ měl nejdelší t_{gel} a Li^+ měl nejkratší. Při zvýšení pH docházelo k soupeření mezi polykondenzační reakcí (gelace) a rozpouštěním částic. Gelace byla dominantní, ale rozpouštění ji zpomalovalo, což vedlo k dlouhému t_{gel} . Při konstantním $\text{pH} = 10,86$ stoupala t_{gel} spolu se snižující se $c(\text{Si})^{4+}$ v oblasti 0,4–2 M. Pokles t_{gel} byl vysvětlen zředěním reakčního prostředí; v případě nízkých koncentrací jsou Si^{4+} částice silně dispergovány a polykondenzační reakce se stává obtížnou. Pro dané pH a $c(\text{Si})^{4+}$ se hodnoty t_{gel} zvyšovaly s rostoucí velikostí kationtu, tj. $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. U vzorků s $\text{pH} = 10,86$ a $c(\text{Si})^{4+} = 1,91 \text{ M}$ byl zkoumán pokles objemu gelu vlivem synereze během jejich zrání. Pokles byl výraznější u K^+ než u Na^+ , ale u Li^+ byl nepatrný; objemy pevného gelu po 3 měsících byly 15 %, 20 % a 99,6 % původní hodnoty. Synereze Li^+ gelu byla zpomalena malým množstvím Li^+ a malou velikostí kationtu.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

- Hydroxid vápenatý (PENTA s.r.o.)
- Hydroxid sodný, vodný roztok 50 % (Carl Roth)
- Hydroxid draselný, vodný roztok 50 % (Carl Roth)
- NaVS 3.35 (SChem a.s.)
- KVS 3.20 (SChem a.s.)
- demineralizovaná voda z vlastní produkce FCH VUT

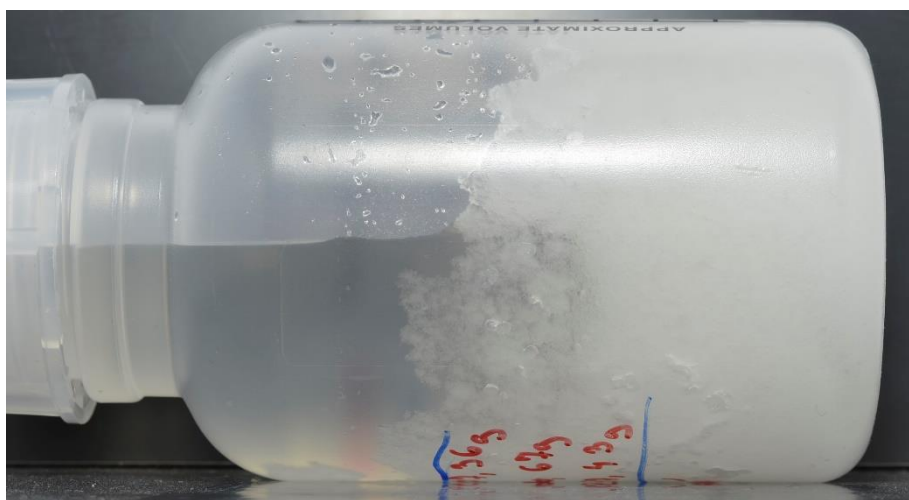
4.2 Použité přístroje

- Přesné váhy (Pioneer PX; OHAUS)
- Reometr – Discovery HR-2 (TA Instruments)
- Fotoaparát – Nikon D5100; objektiv – TAMRON SP AF 60mm F/2.0 Di-II

4.3 Příprava roztoků NaVS a KVS

V této bakalářské práci byly připraveny vzorky vodních skel (VS) o koncentracích křemičitanů 1; 2; 3; 4 a 5 M s křemičitými moduly o hodnotách 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 a 3,0. Křemičitý modul vstupních vodních skel v kombinaci se vstupní koncentrací jednotlivých chemikálií (viz podkapitola 4.1) omezoval, jaké vzorky bylo možno připravit, takže se stoupající požadovanou $c(\text{Si})^{4+}$ klesal počet možných M_S vzorků. Rozdílné hodnoty vstupních VS měly za následek rozdílný počet připravených vzorků NaVS a KVS (viz Tab. 2).

Nejprve byly ze vstupních vodních skel připravovány do plastových nádob zásobní roztoky o požadovaném složení; k vodnímu sklu byly vždy dle potřeby přidány příslušný hydroxid (NaOH pro NaVS a KOH pro KVS) a demineralizovaná voda. Poté byly zásobní roztoky protřepány a ponechány v klidu nejméně po dobu 24 h, aby došlo k ustanovení rovnováhy. U roztoku $2\text{Na}0,5$ docházelo v tomto čase k destabilizaci solu (byly vylučovány křemičitanové krystaly, jak lze vidět na Obr. 7), a nebylo proto možno jej podrobit žádnému z dále popsaných měření.



Obr. 7: Zásobní láhev $2\text{NaVS}0,5$ s křemičitanovými krystaly vyloučenými na jejich stěnách a dnu

Tab. 2: Složení všech připravených zásobních roztoků a potažmo vzorků VS a navážky zásobních roztoků VS potřebné k přípravě vzorků pro měření na reometru (45 ml); uvedené koncentrace je dosaženo až po smíchání se suspenzí $\text{Ca}(\text{OH})_2$

vzorek NaVS	NaVS na 45 ml (g)	vzorek KVS	KVS na 45 ml (g)	M_s (-)	$c(\text{Si}^{4+})$ (M)	$c(\text{Me}^+)$ (M)
1Na0,5	45,69	1K0,5	46,72	0,5	1	4,00
2Na0,5	–	2K0,5	55,43	0,5	2	8,00
1Na1,0	42,34	1K1,0	42,87	1,0	1	2,00
2Na1,0	47,43	2K1,0	48,50	1,0	2	4,00
3Na1,0	52,21	3K1,0	53,80	1,0	3	6,00
4Na1,0	56,64	–	–	1,0	4	8,00
1Na1,5	41,13	1K1,5	41,44	1,5	1	1,33
2Na1,5	45,16	2K1,5	45,81	1,5	2	2,67
3Na1,5	49,05	3K1,5	50,03	1,5	3	4,00
4Na1,5	52,79	–	–	1,5	4	5,33
1Na2,0	40,43	1K2,0	40,71	2,0	1	1,00
2Na2,0	43,82	2K2,0	44,42	2,0	2	2,00
3Na2,0	47,12	3K2,0	48,02	2,0	3	3,00
4Na2,0	50,34	4K2,0	51,50	2,0	4	4,00
5Na2,0	53,48	–	–	2,0	5	5,00
1Na2,5	40,03	1K2,5	40,27	2,5	1	0,80
2Na2,5	43,06	2K2,5	43,57	2,5	2	1,60
3Na2,5	46,05	3K2,5	46,78	2,5	3	2,40
4Na2,5	48,97	4K2,5	49,91	2,5	4	3,20
5Na2,5	51,85	–	–	2,5	5	4,00
1Na3,0	39,74	1K3,0	40,13	3,0	1	0,67
2Na3,0	42,50	2K3,0	43,29	3,0	2	1,33
3Na3,0	45,21	3K3,0	46,37	3,0	3	2,00
4Na3,0	47,87	4K3,0	49,36	3,0	4	2,67
5Na3,0	50,47	5K3,0	52,27	3,0	5	3,33

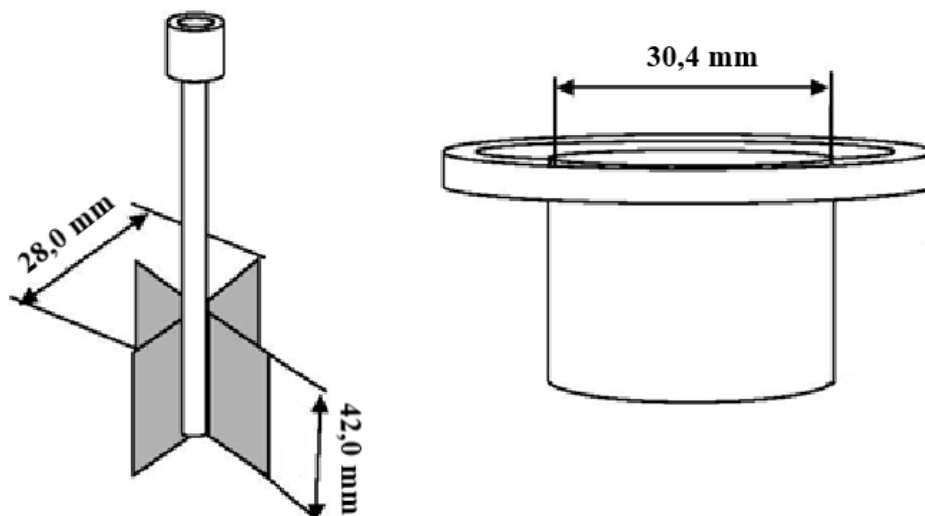
4.4 Charakterizace vzorků

4.4.1 Oscilační testy

Do vialky 1 byl navážen zásobní roztok na 45 ml dle hodnot uvedených v Tab. 2. Do vialky 2 bylo naváženo 1,000 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 8,00 g H_2O . Suspenze vzniklá ve vialce 2 byla protřepána a ponechána v klidu po dobu 5 min. Poté byl obsah vialky 1 převeden do vialky 2, vzorek byl intenzivně protřepáván po dobu 1 min, nalit do měřicí nádoby reometru (angl. cup) a reometr byl spuštěn.

Než došlo k samotnému měření, muselo dojít k posunu měřicí geometrie z výchozí výšky 150 000 μm do provozní výšky 12 000 μm ode dna měřicí nádoby. Čas potřebný k vykonání tohoto úkonu byl stanoven jako 1 min. K měření byl použit systém koncentrických válců, kdy

měřící geometrie měla tvar hřídele, na které byly umístěny 4 lopatky (angl. vane); sousedící lopatky spolu vždy svíraly úhel 90°. Měřicí sestava je schematicky znázorněna na Obr. 8.



Obr. 8: Schematické vyobrazení použitého měřicího systému s vybranými rozměry; obrázek pochází z [21], ale číselné údaje byly upraveny tak, aby odpovídaly experimentu

Prvním krokem měření byl tzv. preshear, při kterém měřící geometrie rotovala kolem své osy po dobu 30 s smykovou rychlostí 100 s^{-1} . Tento krok byl vynechán pouze u vzorků 1Na1,5; 1Na2,0 a 5Na2,0 z důvodu jejich velmi vysoké rychlosti gelace. Cílem preshearu bylo dosažení stejné a definované mechanické historie vzorků před provedením oscilačních testů, avšak při srovnání výsledků měření stejných vzorků (1Na0,5, 2Na1,0) bez a s preshearem nebyly pozorovány výrazné rozdíly. Prováděnými oscilačními testy byly v tomto pořadí test časový (angl. time sweep), frekvenční (angl. frequency sweep) a amplitudový (angl. amplitude sweep). Teplota během měření byla pomocí Peltierova článku udržována na konstantní hodnotě $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 3: Základní parametry jednotlivých druhů provedených oscilačních testů

druh testu	amplituda deformace (%)	úhlová frekvence (rad/s)	body na dekádu (-)	doba trvání (min)
časový	0,1	10	–	dle vzorku
frekvenční	0,1	10^2 až 10^{-2}	10	30,85
amplitudový	$5 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^2$	10	20	6,55

Parametry jednotlivých oscilačních testů jsou uvedeny v Tab. 3. Nejprve byl proveden časový test. Jeho doba trvání závisela na t_{gel} konkrétního vzorku, nepřesáhla však 36 h. Okamžitě po ukončení časového testu byl přístrojem automaticky proveden test frekvenční, a nakonec test amplitudový. Naměřená data byla zpracována v programu Trios (TA Instruments) a exportována do programu MS Excel, kde byla upravena do grafů.

4.4.2 Dlouhodobé pozorování stability

Postup přípravy vzorků byl stejný jako u oscilačních testů (viz 4.4.1), pouze byly navážky upraveny pro 20 ml roztoku VS a bylo tak i použito 0,444 g aktivátoru $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 3,56 g H_2O . Po protřepání byl vzorek vyfocen, přičemž tento čas focení byl uvažován jako $t = 0$ min. V čase 0 min byl vzorek nejprve vyfocen ve vertikální poloze (vialka byla vzpřímená) a poté v poloze horizontální (vialka byla položena na bok). V ostatních časech byl vzorek focen obvykle pouze v horizontální poloze. Vzorky byly foceny v časech 0, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240 a 360 min a později v časech 1, 3, 7, 14, 28 a 56 dnů. Vzorky 1Na1,0; 2Na1,5; 2Na2,5–5Na2,5 a 1Na3,0–3Na3,0 byly foceny též v čase 5 min, jelikož u nich byla předpokládána rychlá gelace.

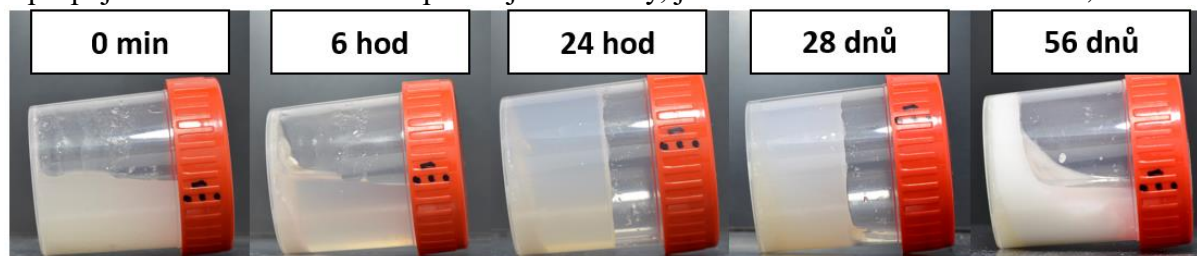
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vizuální pozorování stability

V této kapitole jsou jako první uvedeny výsledky vizuálního pozorování stability gelů, jelikož poskytují nejnázornější představu o jejich různorodém charakteru. Pochopení charakteru gelů je důležité pro diskuzi výsledků reologických měření v kapitole 5.2. Obecně byly vzorky rozděleny do dvou kategorií: 1) gely 2) pseudogely. Vzorky označené jako gely měly gelovou prostorovou síť o relativně vysoké pevnosti. Vzorky označené jako pseudogely buď neměly gelovou prostorovou síť (jednalo se o sraženiny či volněji vázané shluky částic), anebo jejich síť byla poměrně málo pevná, a i nízká zátěž způsobila její destrukci. Pojem pseudogel tak zahrnuje i relativně odlišné struktury, které jsou však někdy poměrně těžko navzájem rozlišitelné, obzvláště bez vizuální kontroly. Kromě charakterizace vzorků sloužilo vizuální pozorování též ke stanovení přibližné hodnoty doby gelace u vzorků, pro něž platilo $t_{\text{gel}} > 36$ h. Celková doba pozorování činila 56 dní ($t = 80\,640$ min). Fotografie zachycující konečný stav všech vzorků jsou k vidění v Tab. 4 a Tab. 5.

Při nízkých hodnotách koncentrace křemičitanů a křemičitých modulů docházelo u NaVS ke vzniku pseudogelů, zatímco při vysokých hodnotách ke vzniku gelů. Pseudogely tak byly všechny vzorky s $M_S = 0,5$ a $1,0$. U vzorků $M_S = 1,5$ a $2,0$ byly pseudogely pouze vzorky s $c(\text{Si}^{4+}) = 1$ a 2 M. Jediným pseudogelem u vzorků $M_S = 2,5$ a $3,0$ byl $1\text{NaVS}2,5$. U vzorků KVS byl pozorován obdobný trend jako u NaVS, avšak hodnota M_S a $c(\text{Si}^{4+})$ pro vznik gelu byla obecně nižší a celkově tak u KVS vznikalo méně pseudogelů. Pseudogely byly vzorky $1\text{KVS}0,5$; $2\text{KVS}0,5$; $3\text{KVS}1,0$; $3\text{KVS}2,0$; $4\text{KVS}2,0$; $4\text{KVS}3,0$ a $5\text{KVS}3,0$. Vzorky $3\text{KVS}2,0$ a $4\text{KVS}2,0$ byly klasifikovány jako pseudogely, jelikož u $3\text{KVS}2,0$ stále docházelo k mírnému posunu hladiny a u $4\text{KVS}2,0$ nedošlo ještě ke gelaci (viz kapitola 5.2.1, konkrétně Obr. 15). Ačkoliv konečný stav vzorků $4\text{KVS}3,0$ a $5\text{KVS}3,0$ odpovídal pseudogelu, jednalo se původně o gely. Jak lze však vidět na Obr. 9, došlo v průběhu času ke změně jejich struktury. Na Obr. 10 je dodatečné srovnání vzhledu typického pseudogelu ($2\text{NaVS}1,0$), typického gelu ($3\text{KVS}3,0$) a atypického pseudogelu ($4\text{KVS}3,0$) před nakloněním vialky na konci pozorování.

























U některých pseudogelů ($1\text{NaVS}0,5$ – $1\text{NaVS}2,0$) docházelo ke vzniku dvou zřetelně rozpoznatelných fází; pevné sraženiny na dně vialky a rozpouštědla (viz Obr. 11). Zde pravděpodobně ihned po smíchání docházelo ke srážení křemičitanů na povrchu částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a následné sedimentaci těchto pevných částic. Časem může v omezené míře dojít k propojení těchto částic do kompaktnější struktury, jak lze vidět v Tab. 4 u $1\text{NaVS}1,0$.













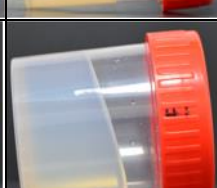










Obr. 9: Průběh vizuálního pozorování stability vzorku $4\text{KVS}3,0$ ve vybraných časech; mezi 6 a 24 hod došlo ke gelaci vzorku, zatímco mezi 28 a 56 dní došlo k zániku gelové sítě a vzorek se změnil v pseudogel. U $5\text{KVS}3,0$ byl průběh obdobný.

U všech gelů byl pozorován jev synergeze, kdy docházelo k vypuzení rozpouštědla z porů gelu za současného zmenšení objemu gelu. Samotný úbytek objemu byl však nepatrný a vizuálně ho šlo pozorovat jen u některých gelů (viz např. 1KVS3,0 v Tab. 5), kdy došlo k oddělení gelu od stěny vialky.

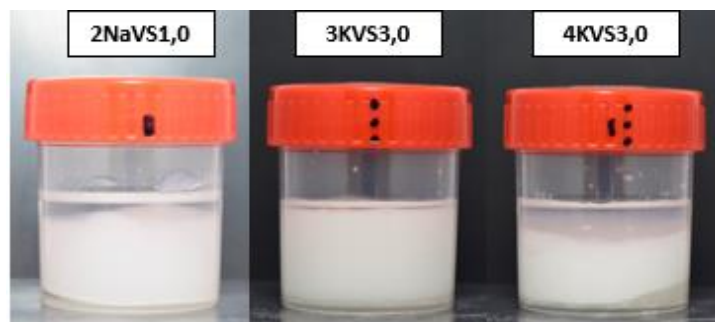
Tab. 4: Fotografie všech vzorků NaVS v čase 56 dnů

Ms (-)	c(Si ⁴⁺)				
	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M
0,5					
1,0					
1,5					
2,0					
2,5					
3,0					

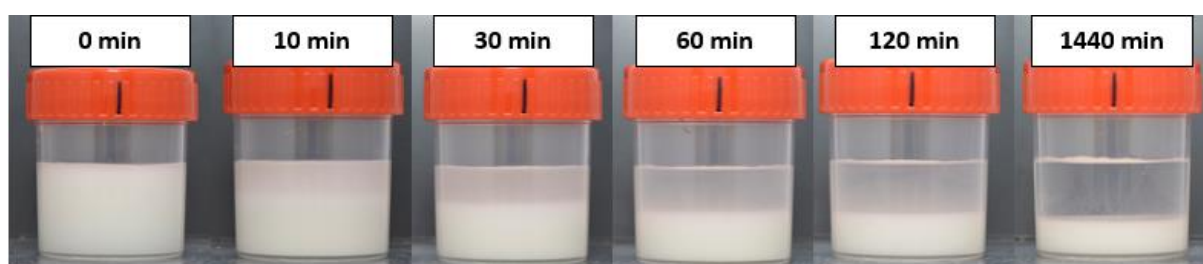
Tab. 5: Fotografie všech vzorků KVS v čase 56 dnů

M_s (-)	$c(\text{Si}^{4+})$				
	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M
0,5					
1,0					
1,5					
2,0					
2,5					
3,0					

Obvykle nedošlo k rozpuštění veškerého hydroxidu vápenatého, takže na dně vialky vznikala bílá vrstva pevného $\text{Ca}(\text{OH})_2$, která zde zůstala i po gelaci. Tato vrstva je dobře viditelná i na Obr. 9 v časech $t = 6$ a 24 hod. U silněji zakalených gelů je nerozpuštěný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přítomen zpravidla ve vyšší míře, avšak na fotografiích jej lze stěží rozpoznat. Nerozpuštěný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je totiž jednou z příčin bílého zakalení gelů, ale dochází k němu i přirozeně v důsledku stárnutí, což lze i vidět na Obr. 9. U některých draselných vzorků (např. 2KVS1,5) došlo k rozpuštění téměř veškerého $\text{Ca}(\text{OH})_2$, díky čemuž byly průsvitné. Díky absenci pevné vrstvy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byly tyto gely také více homogenní a jejich struktura tak více odpovídala ideálnímu stavu.



Obr. 10: Porovnání stavu vzorků 2NaVS1,0; 3KVS3,0 a 4KVS3,0 na konci pozorování ($t = 56$ dnů) před konečným nakloněním vialky; Na dně 2NaVS1,0 se nachází kompaktní vrstva, která si udržuje tvar (viz i Tab. 4), avšak u hladiny jsou k sobě částice pseudogelu vázány jen slabě a opakovaným nakláněním vialky vznikají nerovnosti povrchu pevné fáze. Gel 3KVS3,0 si zachovává svůj tvar. U vzorku 4KVS3,0 se z původní prostorové sítě stala málo pevná vrstvitá struktura, která si zachovává tvar pouze u dna (viz i Tab. 5)



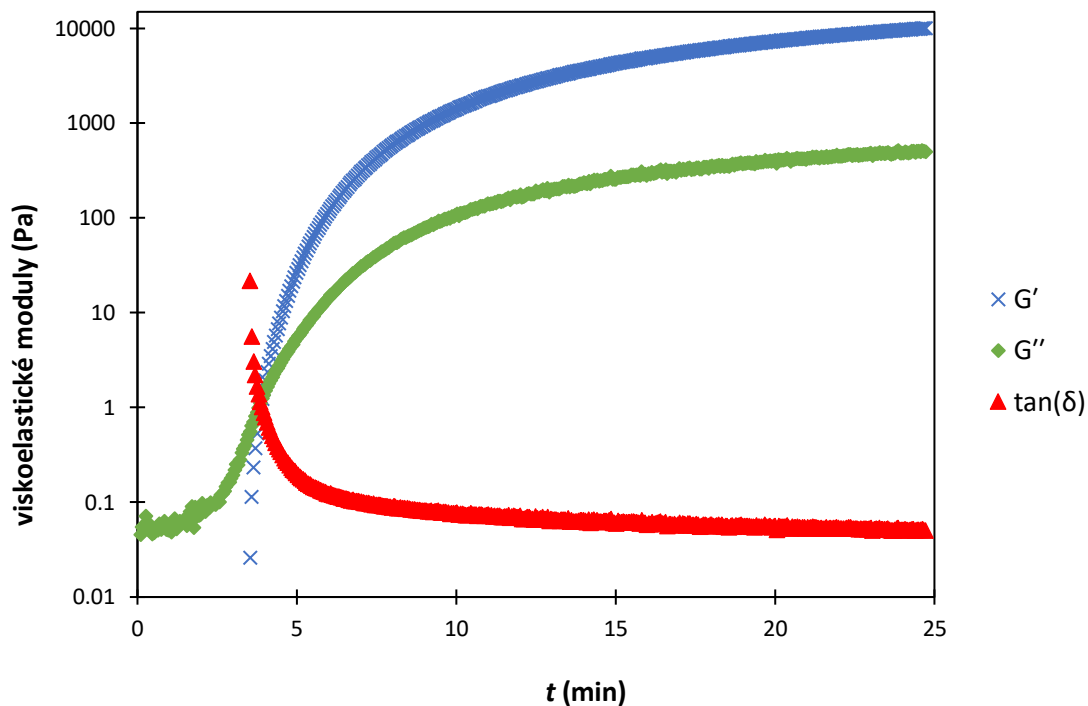
Obr. 11: Pozorování sedimentace vzorku 1NaVS0,5, jejíž výsledkem je zřetelné oddělení pevné a kapalné fáze

5.2 Oscilační testy

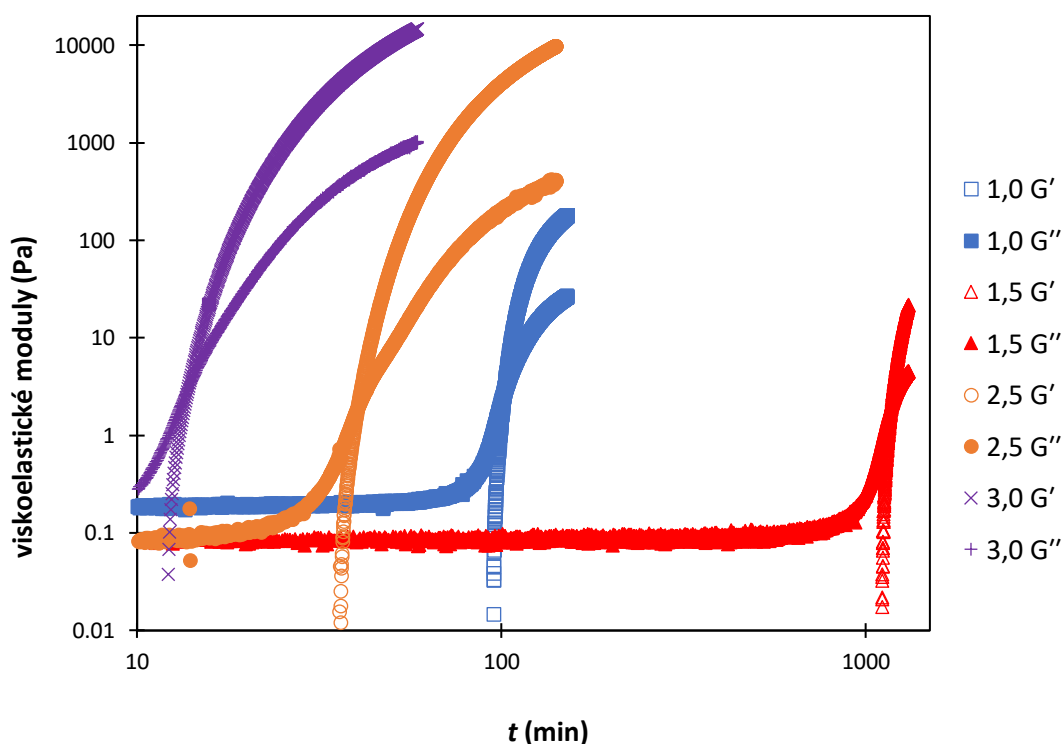
5.2.1 Časové testy

V rámci experimentu byl v první řadě pozorován vliv složení vzorků vodního skla na průběh gelace. Rozdíly ve složení se týkaly druhu přítomného monovalentního kationtu, koncentrace křemičitanů a hodnoty křemičitého modulu. Na Obr. 12 a Obr. 13 jsou ukázky průběhu časových testů. Zbytek grafů se nachází v příloze na Obr. 30–Obr. 49, přičemž na Obr. 30–Obr. 38 jsou srovnávány vzorky se stejnou koncentrací a na Obr. 39–Obr. 49 jsou srovnávány vzorky se stejným křemičitým modulem.

Z těchto obrázků je patrné, že na počátku měření je měřitelný jen ztrátový modul G'' . To znamená, že vzorek vykazuje kapalný charakter. S počínajícím gelačním procesem začíná ztrátový modul výrazně narůstat, ovšem ještě prudší nárůst je zřejmý u elastického modulu G' , což vede též k výraznému poklesu ztrátového faktoru $\tan(\delta)$. Po určité době tak dochází k průsečíku obou modulů, přičemž čas potřebný k jeho dosažení je považován za dobu gelace (viz kap. 2.4.2). V době gelace platí $\tan(\delta) = 1$. Po dosažení bodu gelace gelační proces zpomaluje, což dokládá i vývoj obou modulů. Přesto ovšem oba moduly dosahují během několika minut až hodin od času gelace hodnot i o několik řádů vyšších ve srovnání s časem gelace. S rostoucí dobou od času gelace je pokles ztrátového faktoru méně výrazný.



Obr. 12 Vývoj elastického modulu G' , ztrátového modulu G'' a ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ během gelace u vzorku 3NaVS_{2,5}



Obr. 13: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$

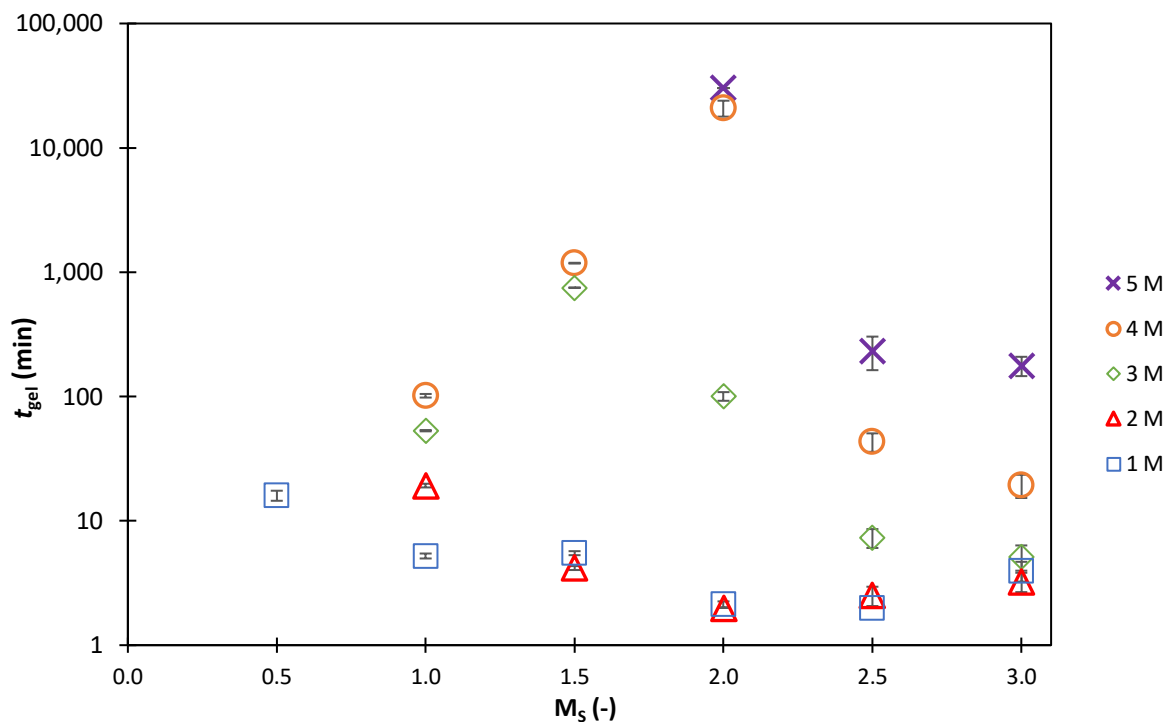
Ze zmiňovaných časových průběhů byly pro jednotlivá měření vyhodnoceny doby gelace, jejichž výsledky jsou uvedeny v grafech na Obr. 14 a Obr. 15. Jak lze vidět na Obr. 14, pro NaVS platilo, že u 1 M a 2 M bylo pozorováno minimum t_{gel} (vzorky 1NaVS_{2,5} a 2NaVS_{2,0};

v obou případech probíhala gelace tak rychle, že nebylo možno t_{gel} zachytit), zatímco u 3–5 M bylo pozorováno maximum t_{gel} (3NaVS1,5; 4NaVS2,0 a 5NaVS2,0). Rozdíly mezi 1 M a 2 M byly obecně relativně malé ve srovnání s 2 M a 3 M apod. Se zvyšující se koncentrací $c(\text{Si})^{4+}$ docházelo k nárůstu t_{gel} s výjimkou vzorků 1NaVS1,5; 1NaVS2,0 a 1NaVS3,0, které gely pomaleji než jejich 2M ekvivalenty. Jak lze vidět na Obr. 15, pro KVS platilo, že u 1 M, 2 M a 3 M bylo pozorováno maximum t_{gel} (1KVS1,5; 2KVS1,5 a 3KVS2,0). Se zvyšující se koncentrací $c(\text{Si})^{4+}$ docházelo k nárůstu t_{gel} s výjimkou vzorku 3KVS1,0, který gelyval dříve než jeho 2M i 1M ekvivalenty.

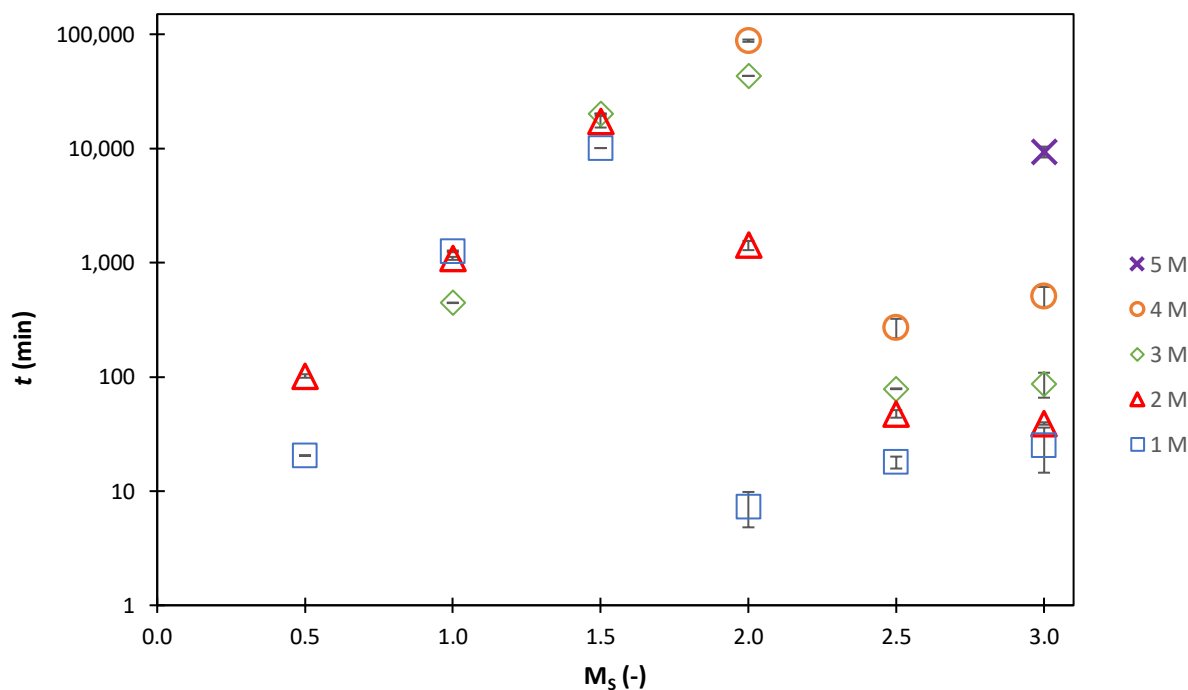
Pro NaVS i KVS platilo, že vzorky o $M_S = 2$ vykazovaly chování nejvíce závislé na koncentraci $c(\text{Si})^{4+}$; zatímco při nízkých koncentracích dosahovaly minima t_{gel} nebo hodnoty jenom o málo vyšší (1NaVS2,0; 2NaVS2,0; 1KVS2,0), při vyšších koncentracích představovaly maxima t_{gel} (4NaVS2,0; 5NaVS2,0; 3KVS2,0; 4KVS2,0). Toto chování je zřejmě dáno výslednicí vícero protichůdných jevů. U nízkých modulů se v roztoku nachází velké množství alkálií, ale i reaktivních monomerů a dimerů, které s nimi tvoří neúplné páry. S rostoucím modulem přibývá složitějších křemičitanových struktur, které tvoří úplné páry a jsou reaktivní méně. Ke zvyšování podílu méně reaktivních struktur dochází i při nárůstu koncentrace křemičitanů. Pokud by modul $M_S = 2$ byl ideálním poměrem křemičitanů a alkálií při nízkých koncentracích křemíku, to samé by zákonitě přestalo platit pro koncentrace vysoké.

Vysvětlení téměř univerzálního trendu nárůstu t_{gel} při nárůstu $c(\text{Si})^{4+}$ je velmi obtížné a spadá nad rámec této bakalářské práce. Větší počet křemičitanových částic by měl teoreticky vést k většímu počtu srážek a tím i rychlejší gelaci. Zároveň však systém s větším počtem částic bude mít zřejmě vyšší viskozitu, což bude pohyb částic omezovat. Pro úplnější obraz gelace by bylo potřeba znát přesný podíl, velikost a charakter částic (frakce stavebních jednotek Q^0 – Q^4), k čemuž by bylo zapotřebí použití dodatečných metod jako FTIR či ^{29}Si NMR [9][10]. Roli také může hrát pH, které bylo u více koncentrovaných roztoků vyšší než u jejich méně koncentrovaných ekvivalentů z důvodu většího množství použitého alkalického hydroxidu. Při přípravě vzorků bylo někdy pozorováno, že při smíchání VS a roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dochází ke změně kvality vápenné suspenze za vzniku hrudek. Zřejmě se jednalo o efekt popsáný v [5], kdy v blízkosti povrchu Ca^{2+} částic docházelo k mnohem rychlejší agregaci než ve zbytku solu. Tomuto efektu bylo v experimentech [4][5] předcházeno sonikováním a centrifugováním vzorků okamžitě po přidání $\text{Ca}(\text{OH})_2$. V rámci bakalářské práce tyto kroky provedeny nebyly, což mohlo ovlivnit výsledky. Při rozptýlení Ca^{2+} iontů v celém objemu solu by konečná t_{gel} mohla být nižší, jelikož by s nimi interagovalo více křemičitých částic a vznikalo by více rychle rostoucích agregátů. To je však prakticky obtížně proveditelné.

Na rozdíl od jiných experimentů [12][18][19][20] byly v této práci jako zdroj kationtů použity NaOH a KOH namísto příslušných chloridů a pH vzorků VS nebylo nijak upravováno ani kontrolováno. Vzorky s vyšší $c(\text{Me}^+)$ (viz Tab. 2) tak měly vyšší pH. Ve všech případech však platilo $\text{pH} > 11$. U vzorků NaVS byla t_{gel} vždy menší než u vzorků KVS o ekvivalentním složení, což je ve shodě s jinými experimenty [4][12][19].



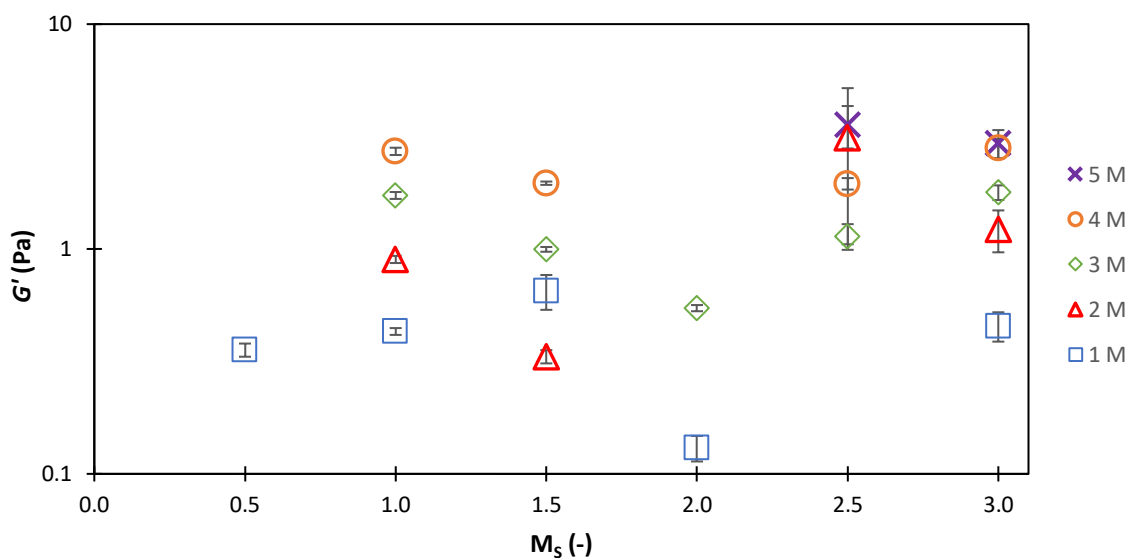
Obr. 14: Závislost doby gelace t_{gel} na křemičitém modulu M_s pro vzorky NaVS o koncentraci 1–5 M Si^{4+}



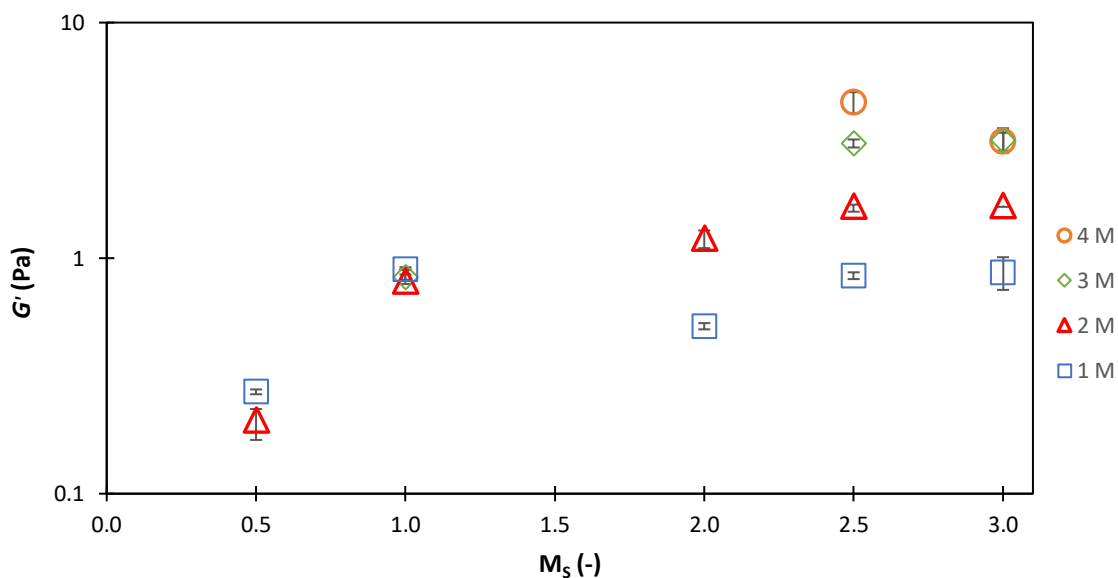
Obr. 15: Závislost doby gelace t_{gel} na křemičitém modulu M_s pro vzorky KVS o koncentraci 1–5 M

Na Obr. 16 a Obr. 17 jsou znázorněny hodnoty elastického modulu G' vzorků v jejich době gelace t_{gel} . Jelikož vzorky $t_{gel} > 36$ h nebyly měřeny na reometru, jejich hodnoty G' nejsou známy. Hodnoty G' nešlo též zjistit ani u příliš rychle gelujících vzorků 1NaVS2,5 a 2NaVS2,0. U NaVS i KVS byly u vzorků o stejném křemičitém modulu a odlišných koncentracích křemičitanů pozorovány stejné trendy jako na Obr. 14 a Obr. 15. Platilo tedy, že

s rostoucí t_{gel} narůstal i příslušný G' . Výjimkou jsou případy, které nelze kvůli nejistotám v měření spolehlivě posoudit jako 2–5NaVS2,5. U vzorků o stejných koncentracích křemičitanů a odlišných křemičitých modulech však byly pozorovány odlišné trendy než na Obr. 14 a Obr. 15. Pro NaVS platilo, že u 1 M a 2 M bylo pozorováno lokální minimum t_{gel} (1NaVS2,0) a lokální maximum t_{gel} (1NaVS1,5); u 2 M nelze kvůli nepřítomnosti údajů pro 2NaVS2,0 stanovit, které vzorky představují min a max hodnoty. U 3 M a 4 M bylo pozorováno pouze minimum t_{gel} (3NaVS2,0; pravděpodobně 4NaVS2,0). U KVS 2 M docházelo s rostoucím křemičítým modulem k nárůstu G' . U KVS 1 M by byla pravděpodobně pozorována lokální maximum t_{gel} a minimum, kdyby nechyběl údaj pro 1KVS1,5.



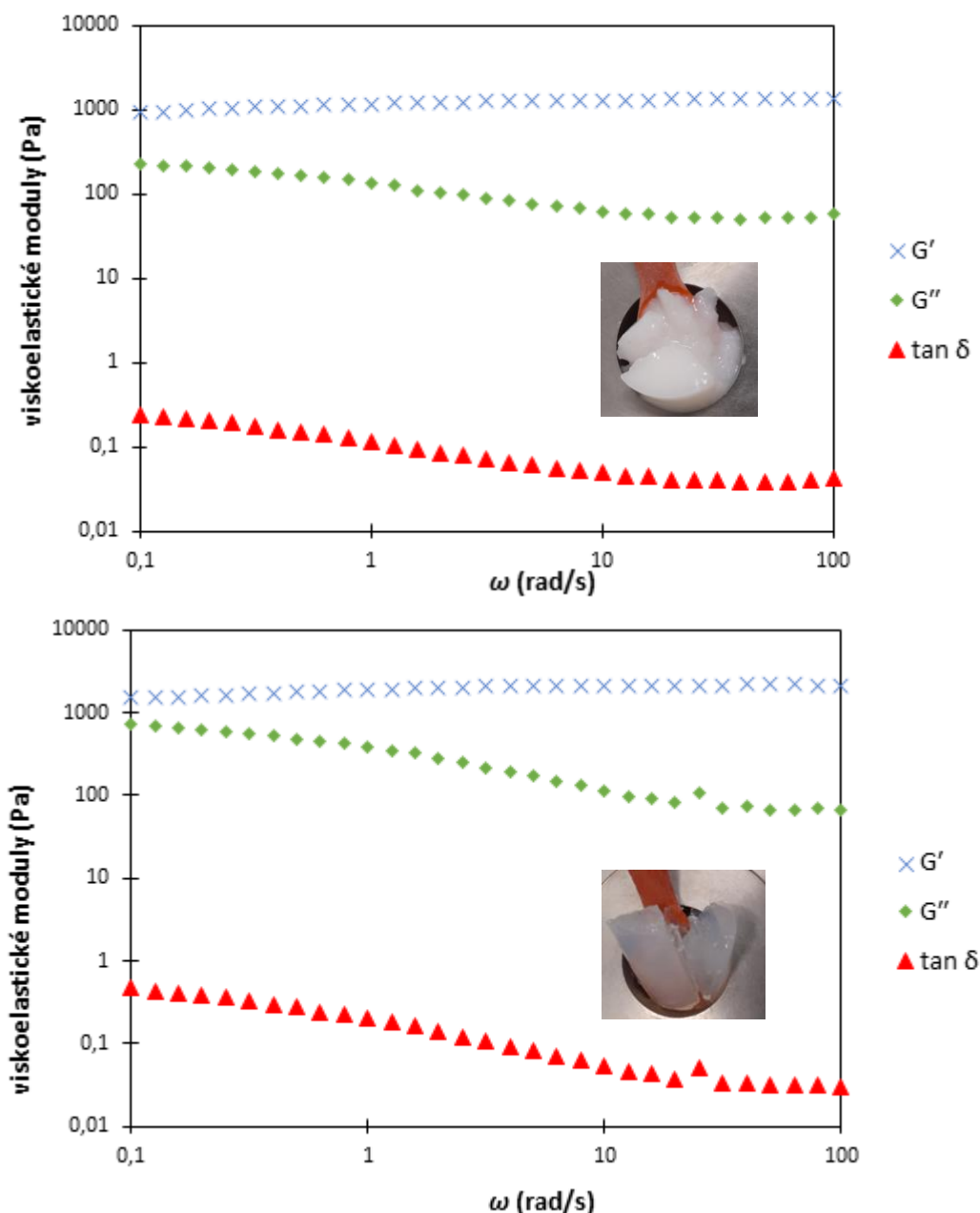
Obr. 16: Závislost elastického modulu G' v době gelace t_{gel} na křemičitém modulu M_s pro vzorky NaVS o koncentraci 1–5 M



Obr. 17: Závislost elastického modulu G' v době gelace t_{gel} na křemičitém modulu M_s pro vzorky KVS o koncentraci 1–4 M

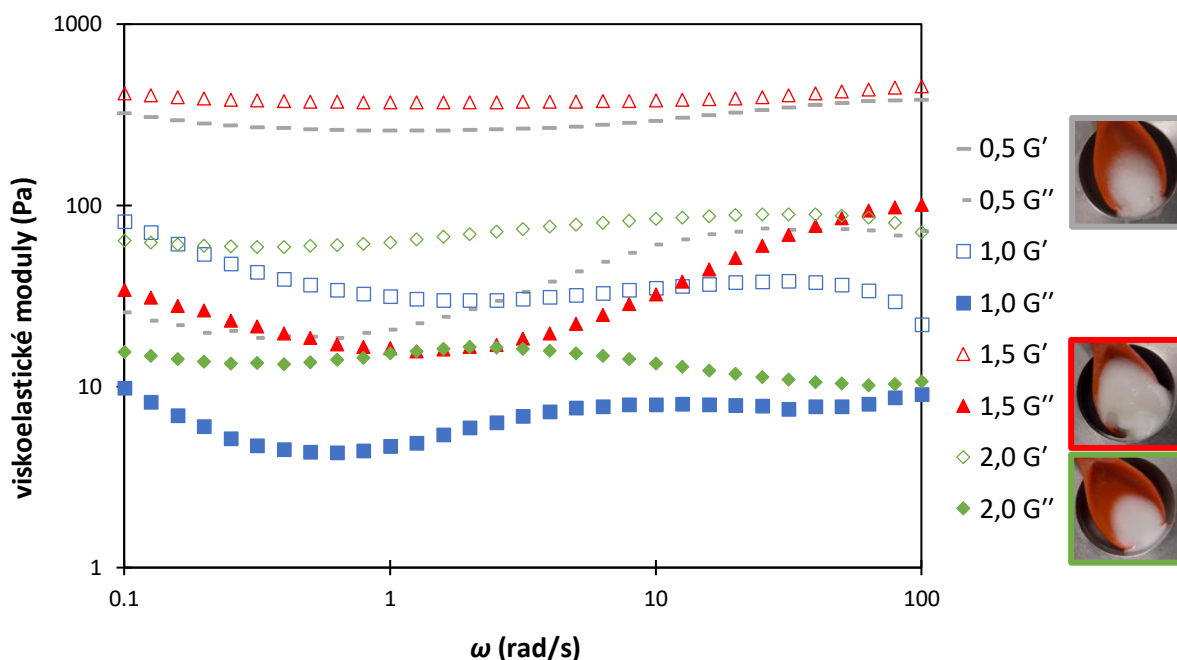
5.2.2 Frekvenční testy

Frekvenční testy udávaly informaci o struktuře gelu. Typický průběh testu pro gel je ukázán na Obr. 18. Hodnota G' byla po celou dobu měření výrazně vyšší než hodnota G'' , což svědčí o stabilní zesítěné struktuře vzorků a jejich elastickém chování. S poklesem úhlové frekvence typicky docházelo k mírnému poklesu či (vzácněji) nárůstu G' za současného výraznějšího nárůstu G'' . Při nižších frekvencích má vzorek více času se přizpůsobit, díky čemuž jsou naměřené hodnoty komplexního modulu G^* nižší a tím dochází i k nárůstu ztrátového faktoru $\tan(\delta)$.



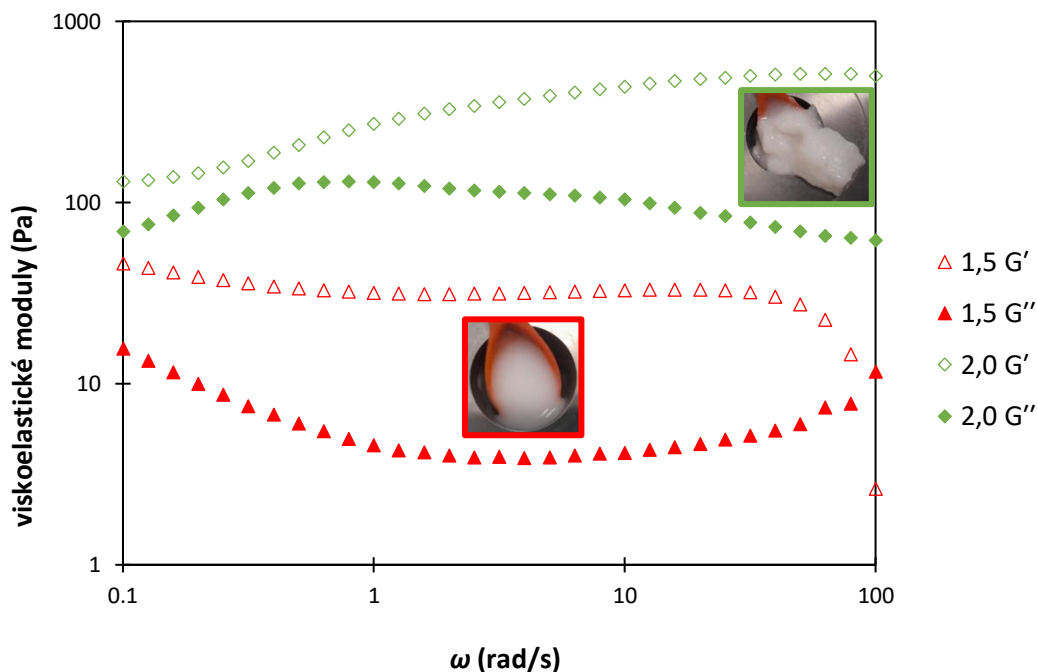
Obr. 18: Závislost elastického modulu G' , ztrátového modulu G'' a ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ na úhlové frekvenci ω pro pseudogel 1NaVS2,5 (nahore) a gel 5NaVS2,5 (dole); oba vzorky mají $\tan(\delta) < 1$ a zachovaly si tak pevný charakter v celém rozsahu použitých frekvencí, avšak vzorek 1NaVS2,5 měl větší podíl elastického chování. Do grafů jsou vloženy i ilustrační obrázky daných vzorků, které zobrazují jejich stav po provedení amplitudového testu

Průběh měření u pseudogelů se ve většině případů neliší od gelů; výjimku tvořily vzorky 1NaVS0,5–2,0. U nich docházelo k výraznému stoupání i klesání G'' , někdy opakovaně, a jejich průběh tak připomíná vlnu, jak lze vidět na Obr. 19. Odlišné chování je zřejmě dáno tím, že u těchto vzorků jsou namáhány jednotlivé částice, které se mezi sebou vzájemně přitahují, ale nejsou pevněji provázány. Zbytek grafů se nachází na Obr. 50–Obr. 69 v příloze, přičemž na Obr. 50–Obr. 58 jsou srovnávány vzorky se stejnou koncentrací, zatímco na Obr. 59–Obr. 69 jsou srovnávány vzorky se stejným křemičitým modulem.



Obr. 19: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω pro vzorky NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$ s křemičitými moduly $M_S = 0,5\text{--}2,0$; do grafu jsou vloženy i ilustrační obrázky daných vzorků, které zobrazují jejich stav po provedení amplitudového testu

V oblastech vyšších úhlových frekvencí ($\omega = 25\text{--}100 \text{ rad/s}$) docházelo častěji k odchylkám od předpokládaného průběhu. V této oblasti bylo u většiny vzorků s $M_S = 2,5$ a $3,0$ pozorováno výrazné lokální minimum či maximum G'' („zub“), které je k vidění i na Obr. 18. U vzorků s nízkými celkovými hodnotami viskoelastických modulů docházelo k tomu, že první naměřená hodnota G' (typicky $\omega = 100 \text{ rad/s}$) byla menší, než příslušná hodnota G'' . Poté došlo k prudkému nárůstu G' zatímco G'' začal klesat. Konečný průběh byl podobný tomu typickému, tj. mírný nárůst či pokles G' a výraznější nárůst G'' . Příklad takového vzorku je k vidění na Obr. 20. Také je na něm znázorněn průběh měření vzorku 2NaVS2,0, který byl svým výrazným poklesem G' i G'' silně atypický. Zdá se, že tento vzorek má neobvyklou strukturu. Této interpretaci napomáhají fotky na Obr. 28 a Obr. 29, na kterých 2NaVS2,0 vypadá jako přechod mezi volněji vázanými částicemi v 2NaVS1,5 a gelovou strukturou vzorku 2NaVS2,5.

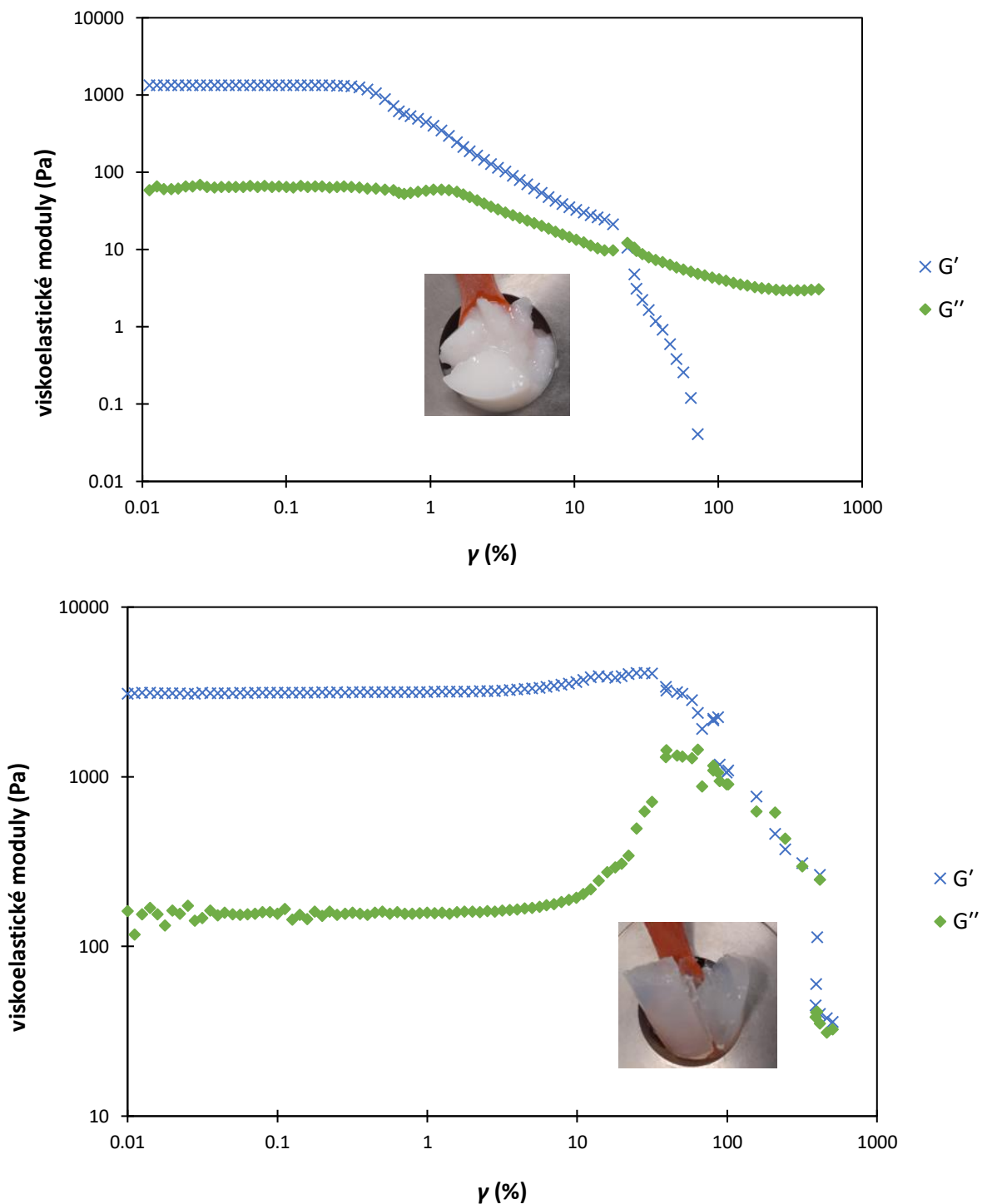


Obr. 20 Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω pro vzorky 2NaVS1,5 a 2NaVS2,0; do grafu jsou vloženy i ilustrační obrázky daných vzorků, které zobrazují jejich stav po provedení amplitudového testu

5.2.3 Amplitudové testy

Amplitudové testy charakterizovaly deformační chování vzorků. Na počátku měření mělo G' vždy vyšší hodnoty než G'' , při narušování struktury vlivem zvyšování amplitudy deformace γ však docházelo k poklesu G' . Při vyrovnání modulů G' a G'' dochází k přerušení vazeb mezi pevnými částicemi a vzorek se začíná chovat spíše jako kapalina ($G'' > G'$). Pokud dojde před narušením vazeb k nárůstu G'' , dochází ve vzorku ke tvorbě mikrotrhlin; mikrotrhliny přerůstají v makrotrhliny. V takovém případě se vzorek nestane tekutým, ale spíše se postupně drolí, přerušuje se kontakt mezi senzorem a vzorkem a výsledkem může být spíše tření mezi nimi. To má vliv i na měřené reologické vlastnosti (viz Obr. 21), které pak ale přestávají mít vypovídající hodnotu, protože chování již není lineárně viskoelastické.

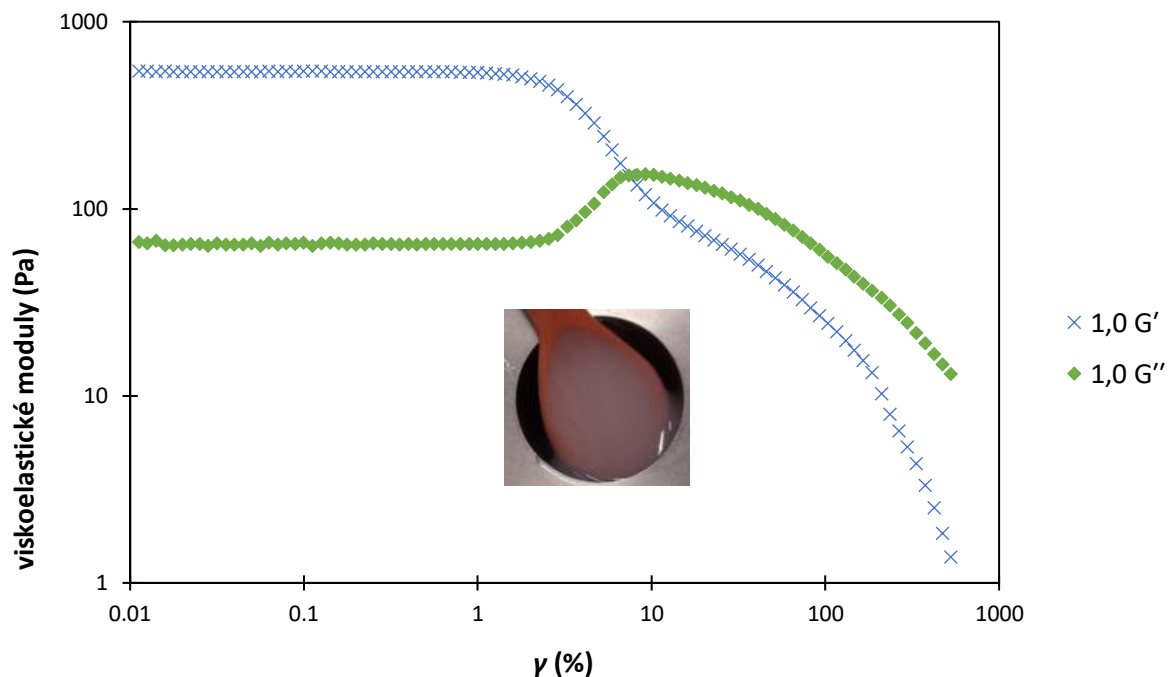
Výše zmíněný nárůst G'' před vyrovnáním viskoelastických modulů je typický pro gely. Po vyrovnání viskoelastických modulů dochází k jejich poklesu, ale následné hodnoty G' a G'' se od sebe liší relativně málo a často se prolínají, čímž dochází ke vzniku dalších průsečíků. U pseudogelů naopak k nárůstu G'' obvykle nedochází nebo je pouze nepatrný. Po vyrovnání viskoelastických modulů dochází k jejich poklesu, přičemž pokles hodnot G' je výrazně prudší než u G'' . Srovnání typického průběhu měření pseudogelu a gelu je též zobrazeno na Obr. 21.



Obr. 21: Srovnání závislosti elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace γ pro vzorky NaVS o křemičitém modulu 2,5 při koncentraci křemičitanů 1 M (nahore) a 5 M (dole); při 1 M vznikál pseudogel, jehož struktura byla výrazně narušena a vzorek tak získal kapalný charakter; zatímco při 5 M vznikál gel, který si i přes deformaci zachoval pevný charakter. Do grafů jsou vloženy i ilustrační obrázky daných vzorků, které zobrazují jejich stav po provedení amplitudového testu

U některých vzorků jako např. 3NaVS1,0 byl nárůst G'' sice znatelný, ale poté měly výraznější pokles G' než G'' (viz Obr. 22). Zřejmě u nich došlo ke vzniku gelové sítě, která však byla při měření zcela zničena. Na Obr. 29 lze vidět, že na konci měření byl 3NaVS1,0

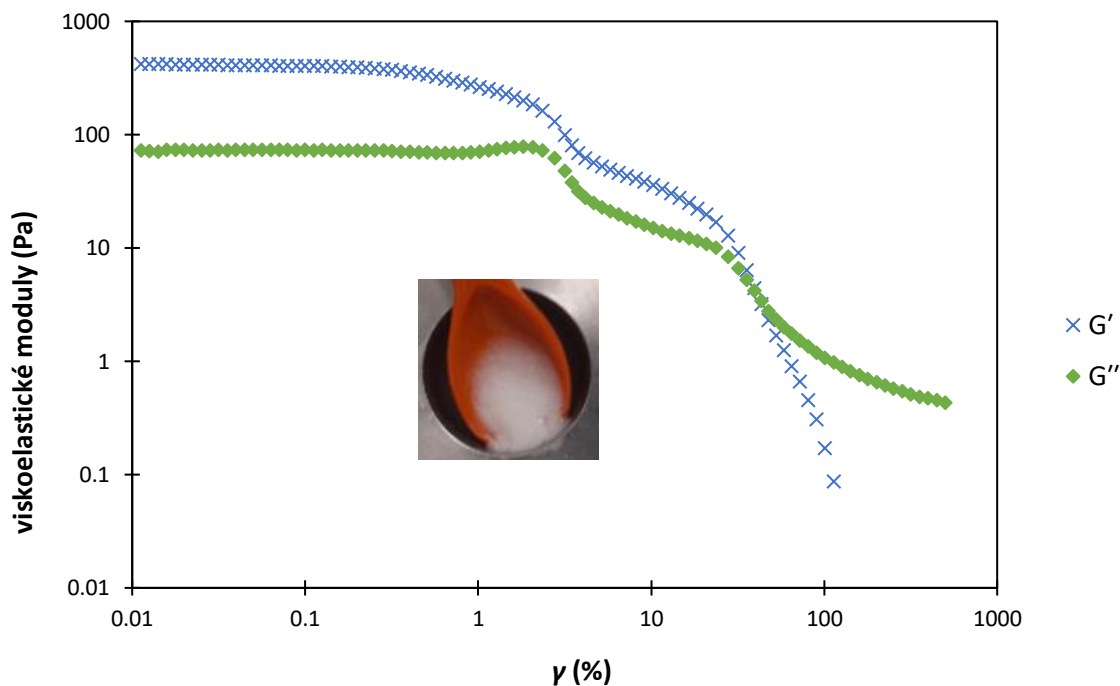
téměř zcela kapalný. Kvůli své málo pevné struktuře byly tyto vzorky také klasifikovány jako pseudogely.



Obr. 22: Závislosti elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace γ pro vzorek 3NaVS1,0, u něhož vznikala jen málo pevná gelová struktura; do grafu je vložen i ilustrační obrázek daného vzorku, který zobrazuje jeho stav po provedení amplitudového testu

Pseudogely jako 1NaVS0,5 u nichž docházelo ve výrazné míře k sedimentaci (viz Obr. 11), měly specifický průběh, který je znázorněn na Obr. 23. Zřejmě se ve vzorku nachází dva různé typy vazeb, které se porušují při rozdílných hodnotách γ . Vlivem toho lze na průběhu měření pozorovat „skoroprůsečík“, kdy téměř došlo k vyrovnání viskoelastických modulů v důsledku porušení 1. typu vazeb. Ke zničení celkové struktury však došlo až po zničení 2. typu vazby v místě průsečíku G' a G'' . Tento jev může být způsoben vertikální nehomogenitou vzorku, kdy sedimentované částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ představují méně pevný typ vazby, zatímco na povrchu těchto částic se nachází o něco pevnější gel. Výsledky měření v tomto případě neudávají reologické vlastnosti vzorku jako celku.

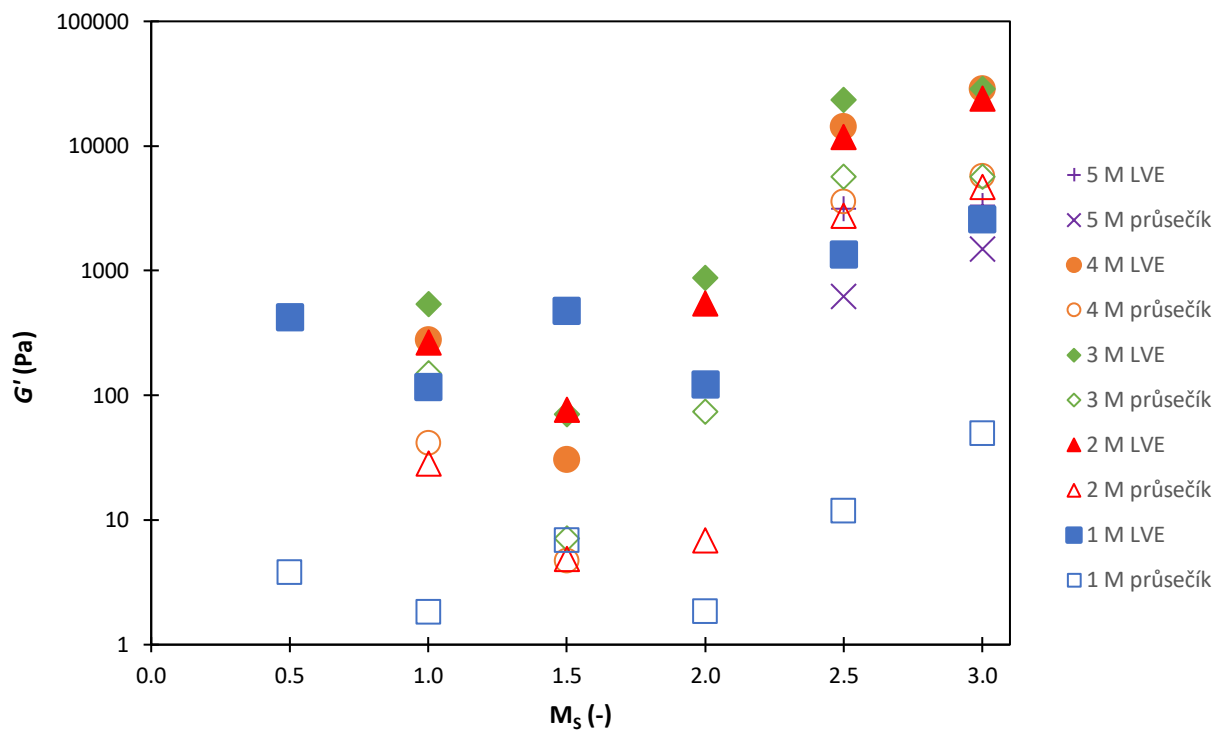
Některé vzorky, které byly v kapitole 5.1 klasifikovány jako gely, byly na základě jejich průběhu měření během amplitudového testu vyhodnoceny jako pseudogely. Pro NaVS i KVS platilo, že vzorky s $M_S \leq 2$ byly pseudogely a vzorky s $M_S = 2,5$ a $3,0$ byly gely. Výjimkami jsou pseudogel 1NaVS2,5 a gel 2KVS2,0. Nesmí se však zapomenout, že reologickým testům bylo podrobena méně vzorků než vizuálnímu pozorování. To je patrné hlavně u KVS, které mělo vyšší podíl dlouho gelujících vzorků a např. u něj zcela chybí údaje o $M_S = 1,5$.



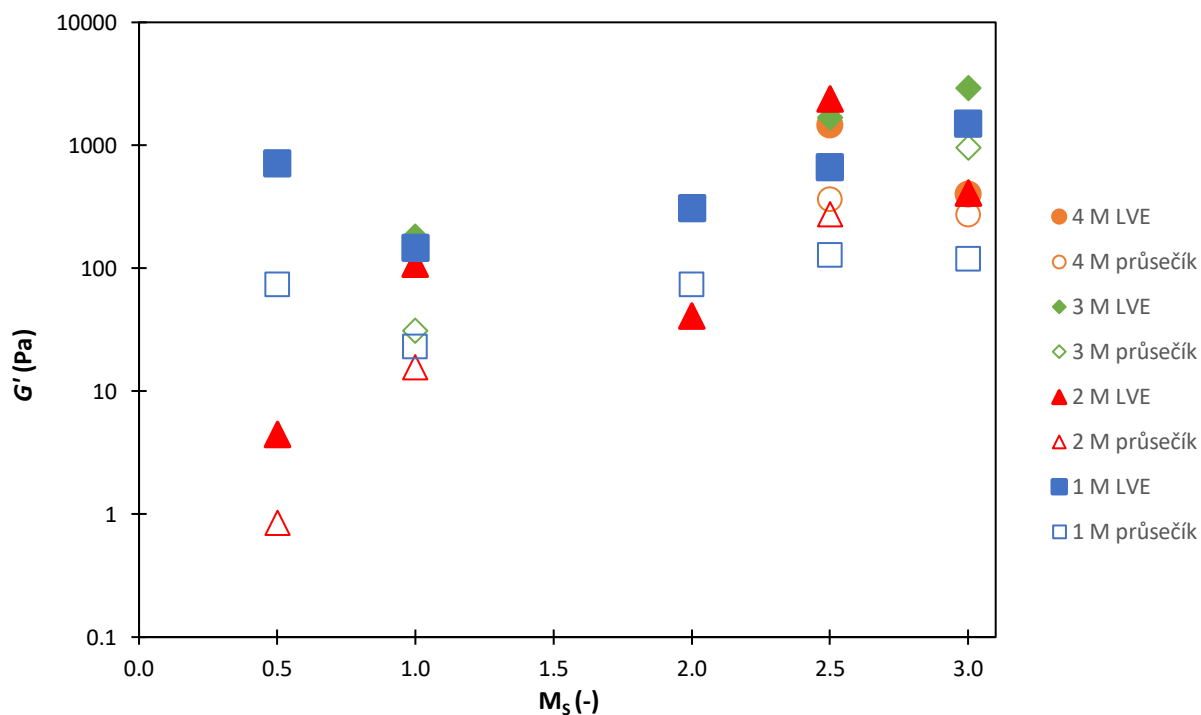
Obr. 23: Závislosti elastickeho modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace γ pro vzorek 1NaVS0,5, u něhož ve výrazné míře docházelo k sedimentaci; do grafu je vložen i ilustrační obrázek daného vzorku, který zobrazuje jeho stav po provedení amplitudového testu

Na Obr. 24 a Obr. 25 se nachází srovnání hodnot elastickeho modulu G' vzorků v lineární visko-elastické oblasti (LVE) a při vyrovnání modulů G' a G'' (průsečík). U 1 M NaVS lze obecně pozorovat výraznější pokles G' než u ostatních koncentrací, to samé však neplatí pro KVS. To odpovídá výsledkům v kapitole 5.1, kdy u 1 M NaVS vznikaly převážně pseudogely s výrazným podílem sedimentace, u nichž lze očekávat odlišné vlastnosti než u zbytku vzorků, zatímco u 1 M KVS vznikaly gely s výjimkou 1KVS0,5. U ostatních koncentrací nebyla pozorována jednoznačná korelace mezi poklesem G' a složením vzorku, ačkoliv panovala spíše tendence, že s rostoucí koncentrací docházelo k méně výraznému poklesu G' . Gely o modulu $M_S = 2,5$ a $3,0$ dosahovaly vyšších hodnot G' , rozdíly v hodnotách byly výraznější u NaVS. Vzorky NaVS celkově dosahovaly vyšších hodnot G' než KVS, což zřejmě souvisí s tím, že vzorky NaVS gelovaly rychleji. Jak bylo zmíněno již v kapitole 5.2.1, dříve gelující vzorky dosahovaly vyšších hodnot G' v kratším čase. Jelikož však v průběhu času dochází ke stálému, ač zmenšujícím se nárůstu G' , konečné hodnoty G' jsou závislé na tom, kdy byl časový test ukončen. Ukončení testu však nebylo založeno na žádném objektivním kritériu, což může vést ke zkreslení výsledků.

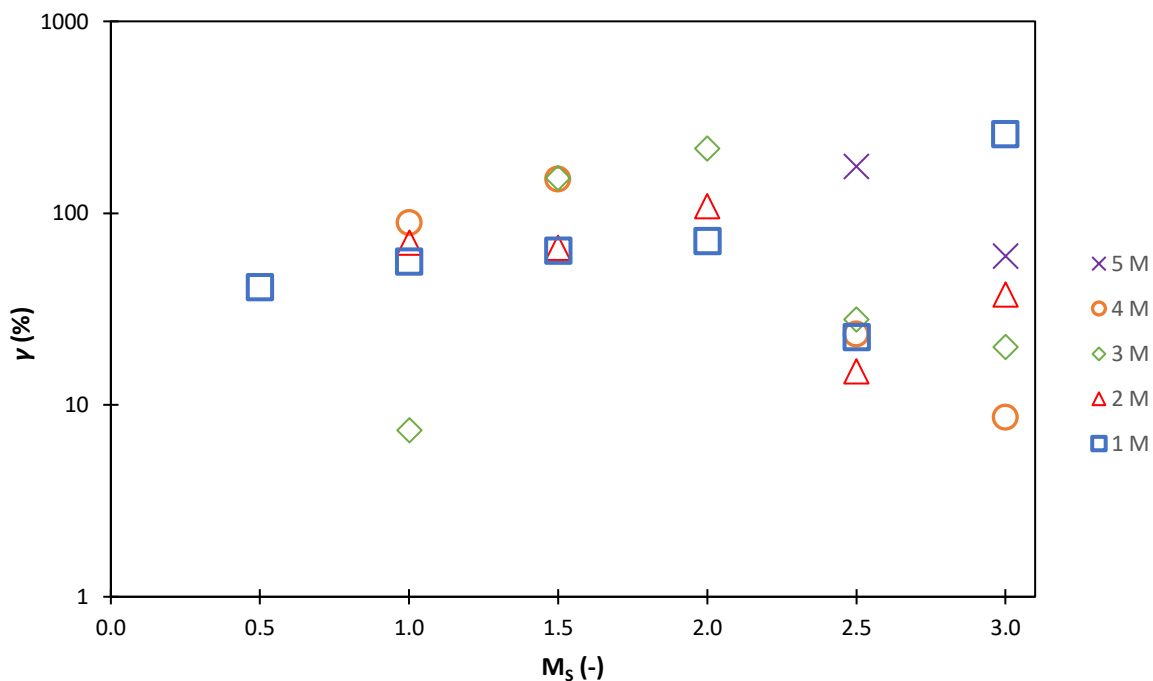
Na Obr. 26 a Obr. 27 jsou uvedeny hodnoty amplitudy deformace γ při vyrovnání modulů G' a G'' . Nebyla pozorována výrazná korelace mezi hodnotami G' a γ v okamžiku vyrovnání modulů G' a G'' ; někdy byly trendy podobné (př. KVS 2 M), zatímco jindy spíše protichůdné (př. NaVS 3 M). U NaVS nelze říci, že by hodnoty γ u gelů a pseudogelů výrazně lišily. U KVS spíše platilo, že k narušení struktury gelů docházelo při vyšších amplitudách, avšak k vyvozování závěrů je k dispozici pouze relativně malý počet dat. Celkově byly hodnoty γ vyšší u KVS, přestože NaVS zpravidla dosahovalo vyšších hodnot G' .



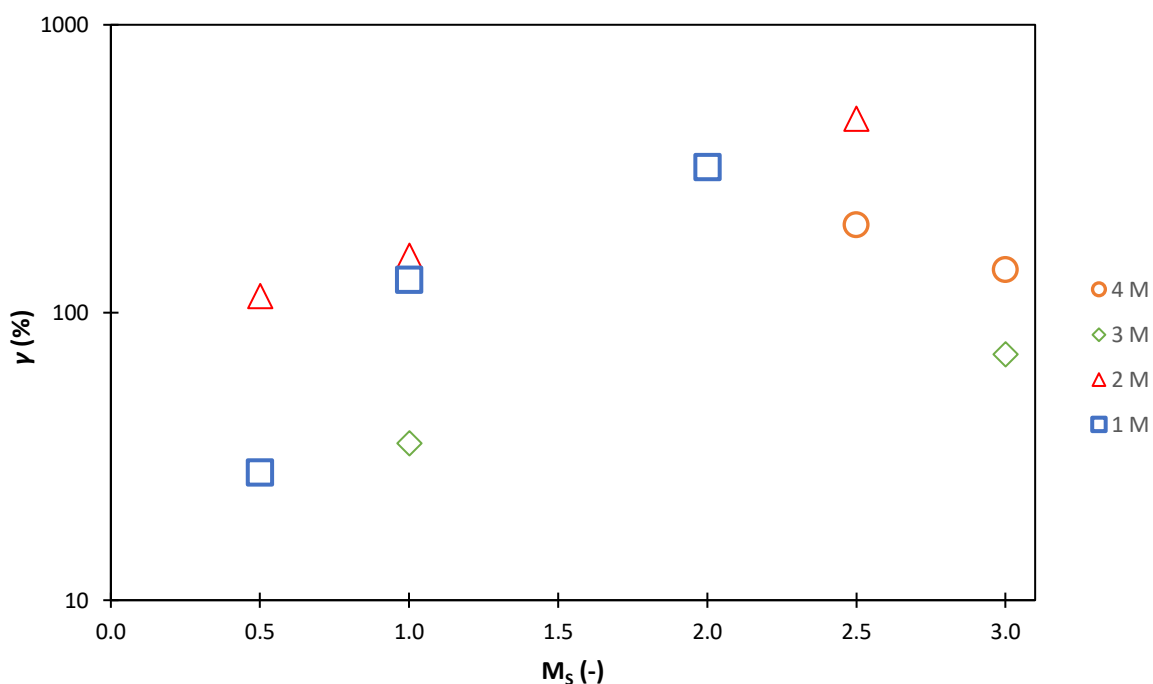
Obr. 24: Srovnání hodnot G' v lineárně viskoelastické oblasti (LVE) a při vyrovnání viskoelastických modulů G' a G'' (průsečík) během amplitudového testu v závislosti na křemičitém modulu M_s pro vzorky NaVS o koncentraci 1–5 M



Obr. 25: Srovnání hodnot G' v lineárně viskoelastické oblasti (LVE) a při vyrovnání viskoelastických modulů G' a G'' (průsečík) během amplitudového testu v závislosti na křemičitém modulu M_s pro vzorky KVS o koncentraci 1–4 M



Obr. 26 Závislost hodnot amplitudy deformace γ při vyrovnání viskoelastických modulů G' a G'' během amplitudového testu na křemičitém modulu M_s pro vzorky NaVS o koncentraci 1–5 M



Obr. 27: Závislost hodnot amplitudy deformace γ při vyrovnání viskoelastických modulů G' a G'' během amplitudového testu na křemičitém modulu M_s pro vzorky KVS o koncentraci 1–4 M

Na Obr. 28 a Obr. 29 jsou k vidění fotografie vybraných vzorků pořízené po ukončení měření, které mají reprezentovat různorodost jejich struktur. Všechny vzorky zobrazené na Obr. 28 byly vyhodnoceny jako pseudogely. U 1NaVS0,5 a 1NaVS1,5 lze vidět významný podíl kapalně fáze a částice sedimentované na dně, zatímco 2NaVS1,5 je homogennější. Vzorek 2NaVS2,0 měl pevnější strukturu a částečně si zachoval tvar i přes nepřítomnost

gelové sítě. Na Obr. 29 jsou k vidění příklady pseudogelů i gelů. Ačkoliv vzorky 3NaVS1,0 a 3NaVS2,0 zřejmě mají gelovou strukturu, pro svoji nízkou pevnost byly vyhodnoceny jako pseudogely. Vzorky 4KVS2,5 a 2NaVS2,5 jsou ukázky gelů.



Obr. 28: Vizuální srovnání různých druhů vzorků po ukončení amplitudového testu. Zleva doprava je zobrazeno: měřící geometrie, vzorek v měřícím válci přímo po ukončení měření a test struktury vzorku za použití plastové lžice



Obr. 29: Vizuální srovnání různých druhů vzorků po ukončení amplitudového testu. Zleva doprava je zobrazeno: měřící geometrie, vzorek v měřícím válci přímo po ukončení měření a test struktury vzorku za použití plastové lžičky

6 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo provést reologická měření vzorků vodních skel NaVS a KVS o různých hodnotách koncentrace křemičitanů a křemičitých modulů za účelem vyhodnocení jejich doby gelace a povahy vzniklých gelů. Jako podpůrná metoda bylo zvoleno vizuální vyhodnocení s nakloněním vialek.

V experimentální části byly připraveny vzorky VS obou kationtů o koncentraci křemičitanů 1–5 M a křemičitém modulu 0,5–3,0, u kterých byla přidavkem vápenatých iontů indukována gelace. Vyhodnocení doby gelace probíhalo pomocí oscilačního časového testu a vizuální metody. Charakterizace gelu byla provedena pomocí reologických amplitudových a frekvenčních oscilačních testů a vizuální metody.

Výsledky měření vykazovaly 3 významné trendy:

- 1) vzorky NaVS měly vždy kratší dobu gelace než ekvivalentní vzorky KVS,
- 2) s koncentrací křemičitanů vzrůstala doba gelace,
- 3) doba gelace vzorků o křemičitém modulu 2 byla nejvíce závislá na koncentraci křemičitanů.

Ne všechny vzorky měly po zgelovatění opravdu gelovou strukturu. V některých případech docházelo místo vzniku prostorové sítě pouze k přitažlivým interakcím mezi koloidními částicemi. Gely o křemičitém modulu $M_s \leq 2$ byly zároveň výrazně méně pevné než gely s $M_s = 2,5$ a 3,0.

Vznik gelové sítě byl podporován:

- 1) vyšším křemičitým modulem,
- 2) vyšší koncentrací křemičitanů,
- 3) přítomností kationtů K^+ .

K zevrubnému objasnění získaných výsledků by však bylo nutno provést dodatečné testy za použití jiných metod jako např. infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) či nukleární magnetická rezonance (NMR) jader ^{29}Si . Potenciálně velmi zajímavou je také charakterizace gelu vznikajícího na částicích hydroxidu vápenatého a jeho porovnání s gelem vzniklým v objemu vzorku.

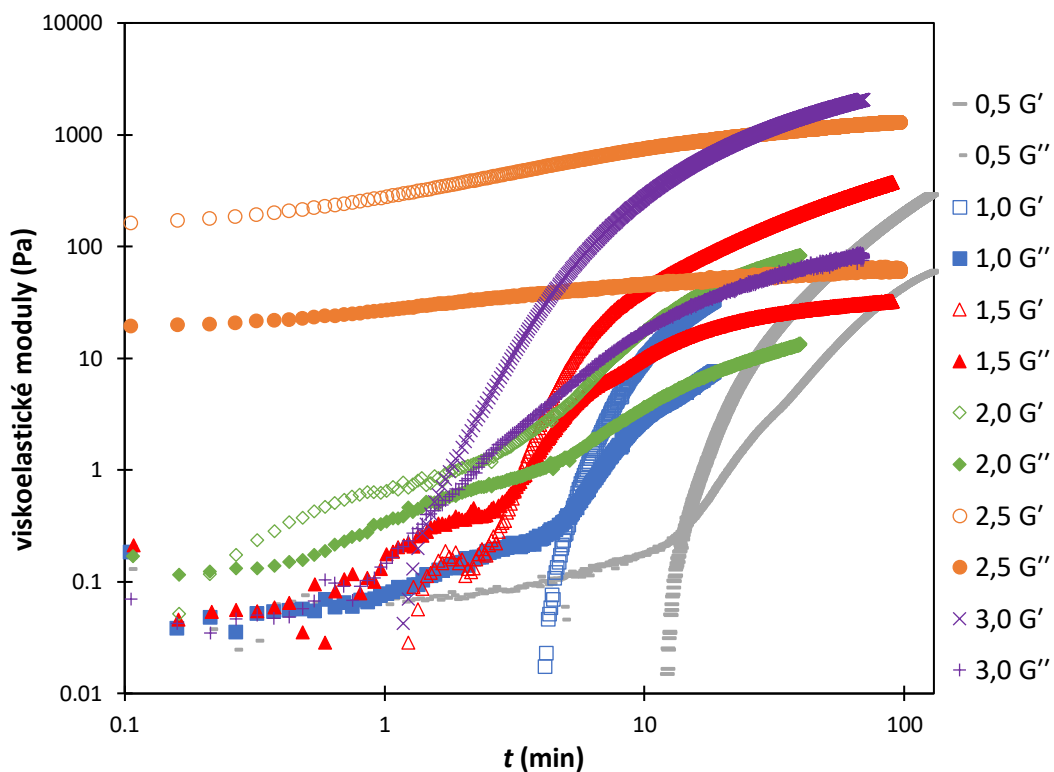
Chemie vodních skel v tekutém stavu je složitá z důvodu velkého množství vstupních faktorů jako jsou koncentrace křemičitanů, povaha přítomných křemičitých částic, křemičitý modul, povaha alkalického kationtu, viskozita roztoku a pH. Tato studie tudíž není neposkytuje úplné objasnění chování vodních skel, ale spíše jejich chování mapuje. Její výsledky tedy mají sloužit jako podklad pro další měření. Kromě cíleně prováděných gelačních procesů vodních skel mají získané výsledky velký přesah také do oblasti alkalicky aktivovaných materiálů, kde jsou vodní skla hojně používány jako alkalické aktivátory.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

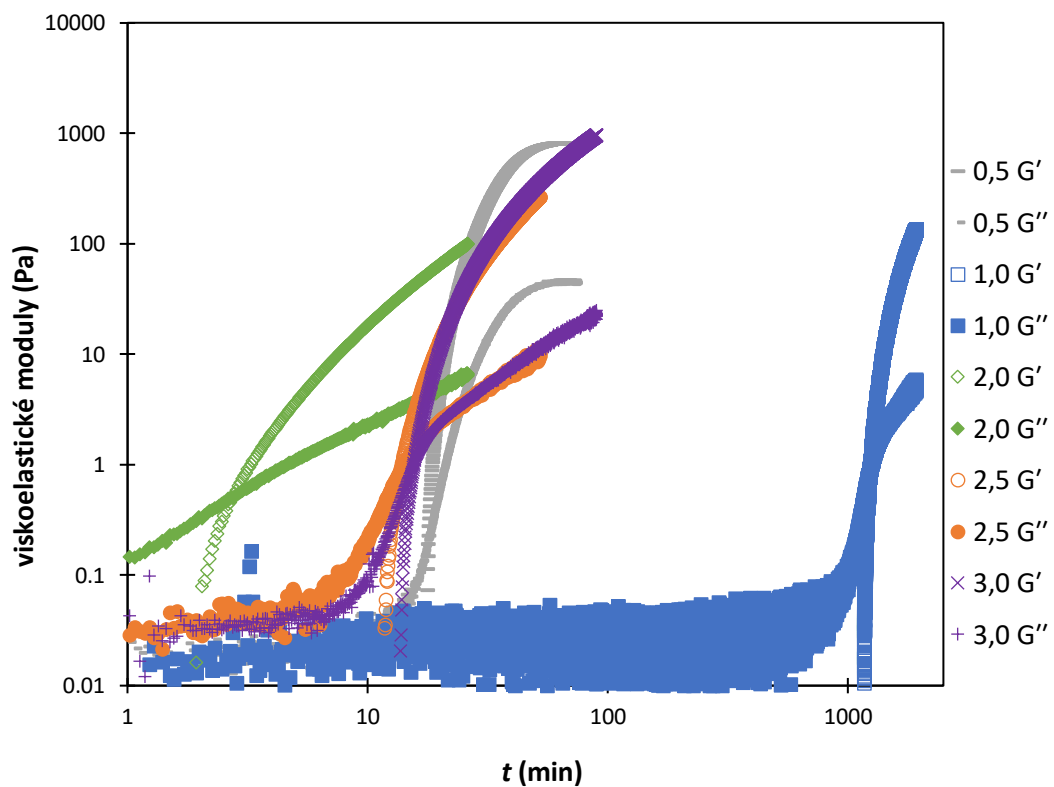
- [1] MATINFAR, Marzieh a NYCHKA, John A. A review of sodium silicate solutions: Structure, gelation, and syneresis. Online. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2023, roč. 322, č. 1, s. 1-3. ISSN 00018686. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103036>. [cit. 2024-01-31]
- [2] TOGNONVI, Monique Tohoué; ROSSIGNOL, Sylvie a BONNET, Jean-Pierre. Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, roč. 357, č. 1, s. 43-49. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.003>. [cit. 2023-11-03]
- [3] BRUS, Jiří a Petr KOTLÍK. Sol-gel polykondenzace alkoxyilanů, struktura a vlastnosti siloxanových materiálů. *Chemické Listy*. 1998, **92**(4), 302-311.
- [4] GABORIAUD, F.; CHAUMONT, D.; NONAT, A.; HANQUET, B. a CRAIEVICH, A. Study of the Influence of Alkaline Ions (Li, Na and K) on the Structure of the Silicate Entities in Silico Alkaline Sol and on the Formation of the Silico-Calco-Alkaline Gel. Online. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998, roč. 13, č. 1/3, s. 353-358. ISSN 09280707. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1008644405473>. [cit. 2023-11-03]
- [5] CHAUMONT, D.; GABORIAUD, F.; NONAT, A. a CRAIEVICH, A. The structural properties of soda-silicate sols and of the lime-soda-silicate gel formation. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, roč. 247, č. 1-3, s. 254-261. ISSN 00223093. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00080-0). [cit. 2023-11-03]
- [6] *The Colloid chemistry of silica: developed from a symposium sponsored by the Division of Colloid and Surface Chemistry, at the 200th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, August 26-31, 1990*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. Advances in chemistry series, 234. ISBN 08-412-2103-0.
- [7] MOHAN, Chandra, KUMARI, Neeraj, ed. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In: MORARI DO NASCIMENTO, Gustavo. *Clay and Clay Minerals* [online]. 2021. London: IntechOpen, 2021 [cit. 2023-06-28]. ISBN 978-1-83969-565-0. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/76780>
- [8] ANTOŠ, Petr a Alois BURIAN. *Vodní sklo: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem: SILCHEM, 2002. ISBN 80-238-9515-X.
- [9] PROVIS, John L., Peter DUXSON, Grant C. LUKEY, Frances SEPAROVIC, Waltraud M. KRIVEN a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2005, **44**(23), 8899-8908 [cit. 2023-06-29]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: [doi:10.1021/ie050700i](https://doi.org/10.1021/ie050700i)
- [10] MCCORMICK, A.V., A.T. BELL a C.J. RADKE. Quantitative determination of siliceous species in sodium silicate solutions by ²⁹Si n.m.r. spectroscopy. *Zeolites*. 1987, **7**(3), 183-190. ISSN 01442449. Dostupné z: [doi:10.1016/0144-2449\(87\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90048-0)
- [11] EXNAR, Petr. *Metoda sol-gel*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-737-2063-9.
- [12] DEPASSE, J. a A. WATILLON. The Stability of Amorphous Colloidal Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1970, **33**(3), 430-438.

- [13] NILSSON, Sara. *Exploring Colloidal Silica Nanoparticles for Carbon Dioxide Capture and Storage: Optical measurements of CO₂ adsorption by Indirect Nanoplasmonic Sensing*. Gothenburg, 2016. Master's thesis. Chalmers University of Technology, Department of Physics.
- [14] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*. 1990, **90**(1), 33-72.
- [15] SCHERER, George. Aging and Drying of Gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988, **100**(1), 77-92.
- [16] MEZGER, Thomas. *Applied rheology: with Joe Flow on rheology road*. 5th edition. Graz: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [17] KRUPA, Lukáš. *Výpočtová simulace vibrací gumového silentbloku*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Jiří Burša.
- [18] COLIC, Miroslav, Matthew L. FISHER a George V. FRANKS. Influence of Ion Size on Short-Range Repulsive Forces between Silica Surfaces. *Langmuir*. 1998, 1998-10-01, **14**(21), 6107-6112. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la980489y
- [19] TROMPETTE, J.L. a M. MEIRELES. Ion-specific effect on the gelation kinetics of concentrated colloidal silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, **263**(2), 522-527. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9797(03)00397-7
- [20] TROMPETTE, J.L a M.J CLIFTON. Influence of ionic specificity on the microstructure and the strength of gelled colloidal silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, **276**(2), 475-482. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2004.03.040
- [21] DIMAS, D., I. GIANNOPOULOU a D. PANIAS. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Materials Science*. 2009, **44**(14), 3719-3730. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-009-3497-5

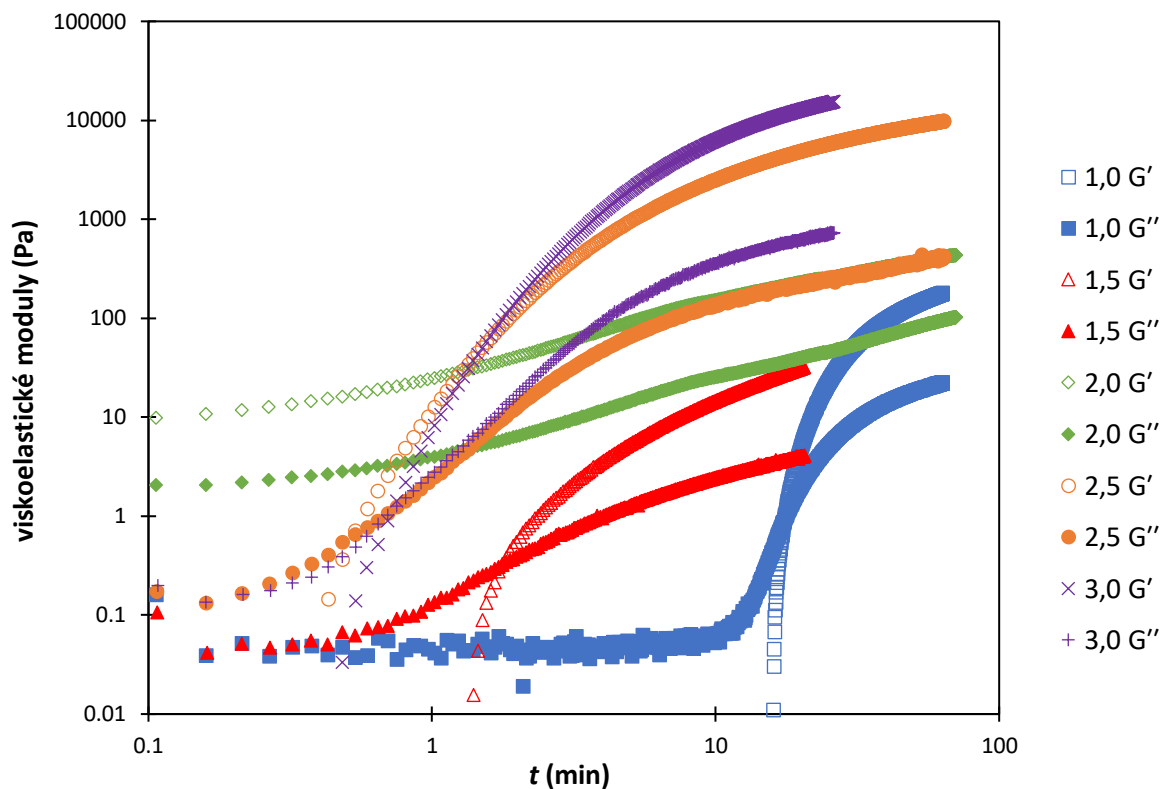
8 PŘÍLOHY



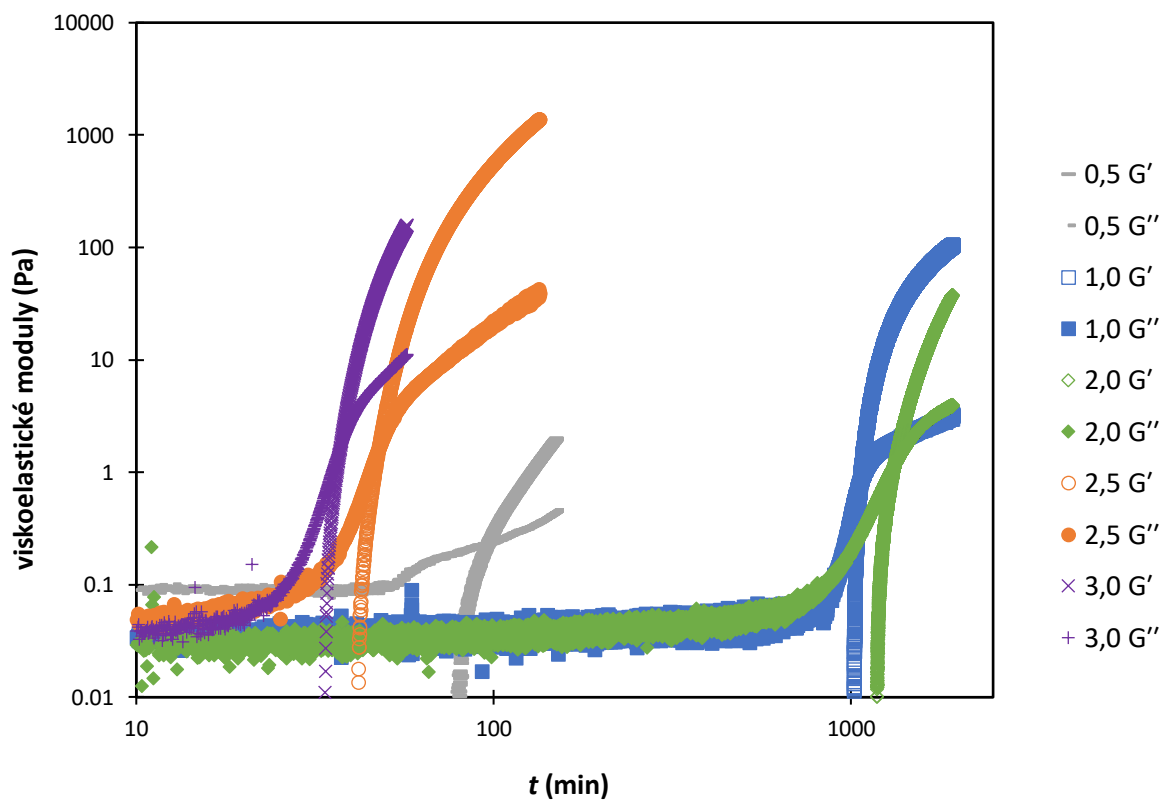
Obr. 30: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$



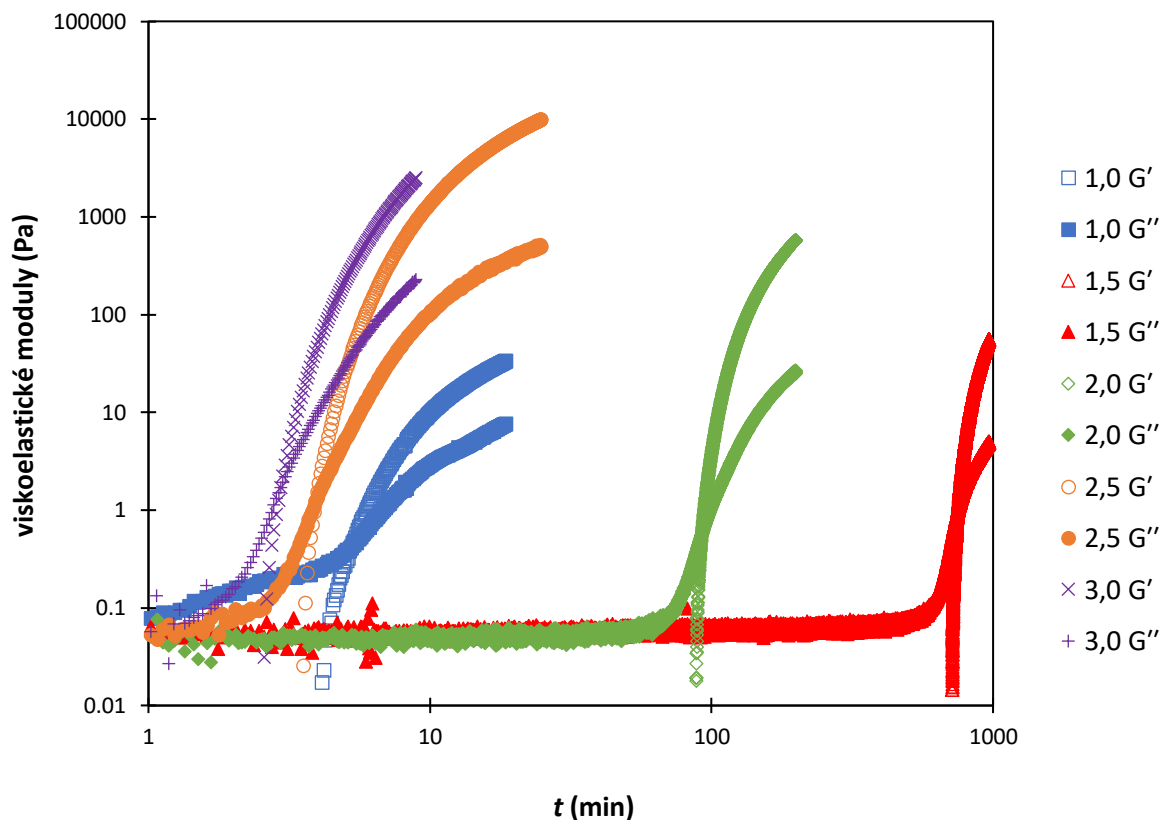
Obr. 31: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$



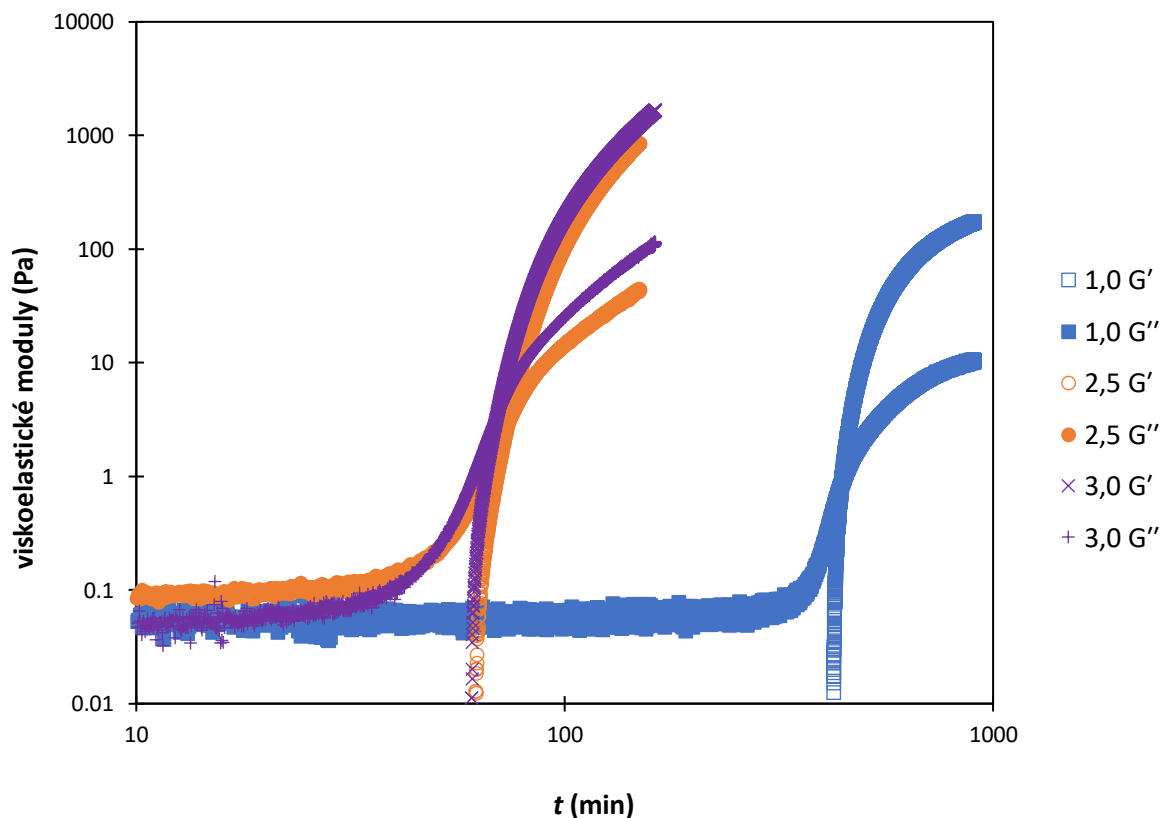
Obr. 32: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 2 \text{ M}$



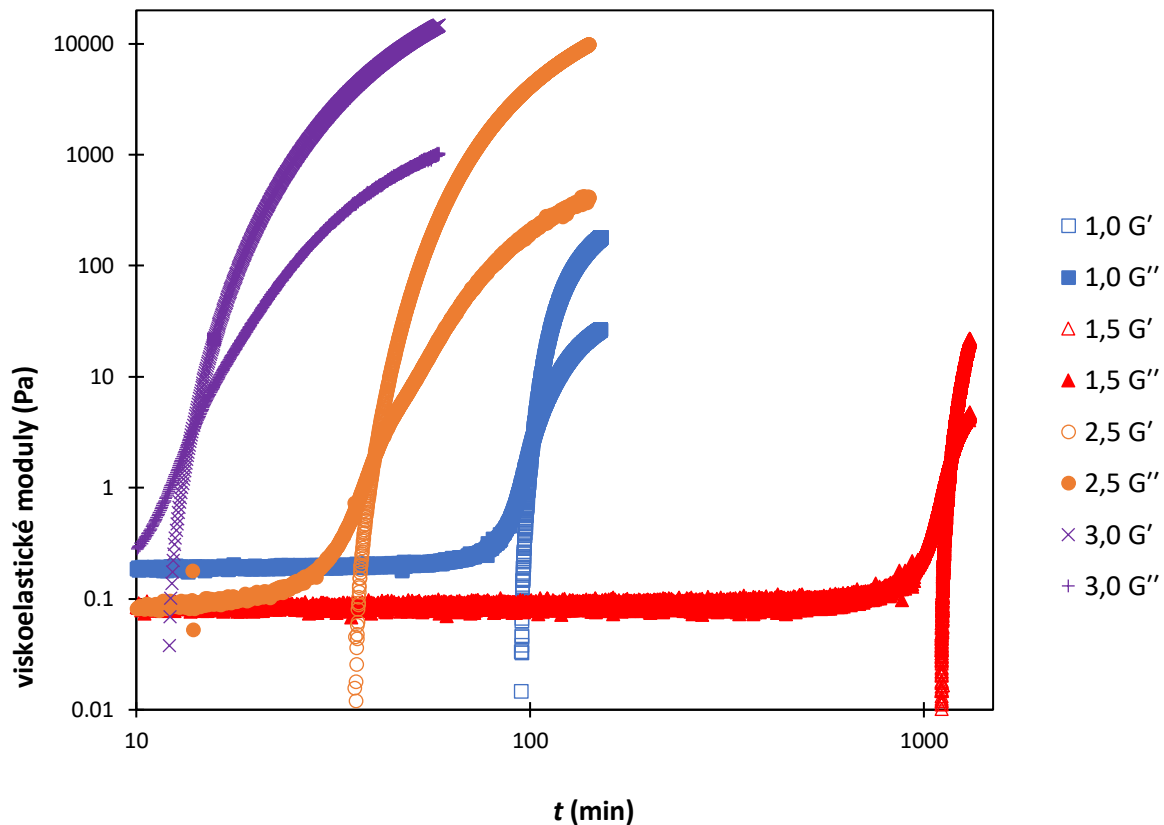
Obr. 33: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 2 \text{ M}$



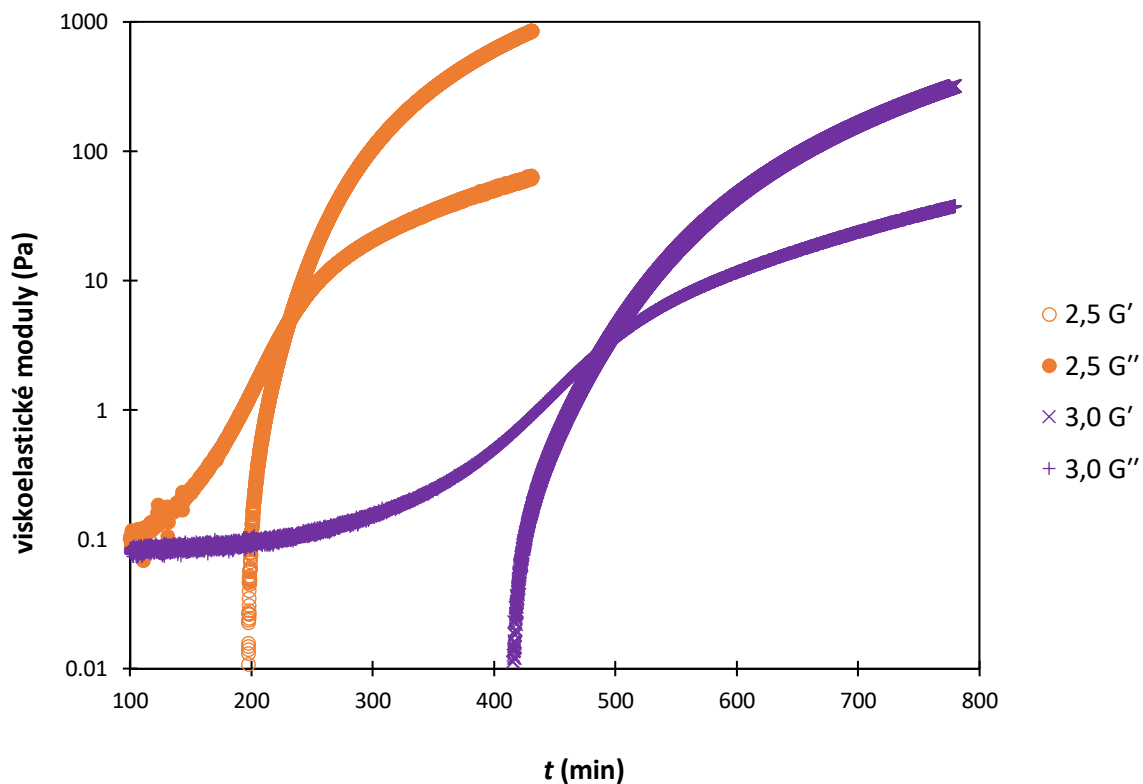
Obr. 34: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 3 \text{ M}$



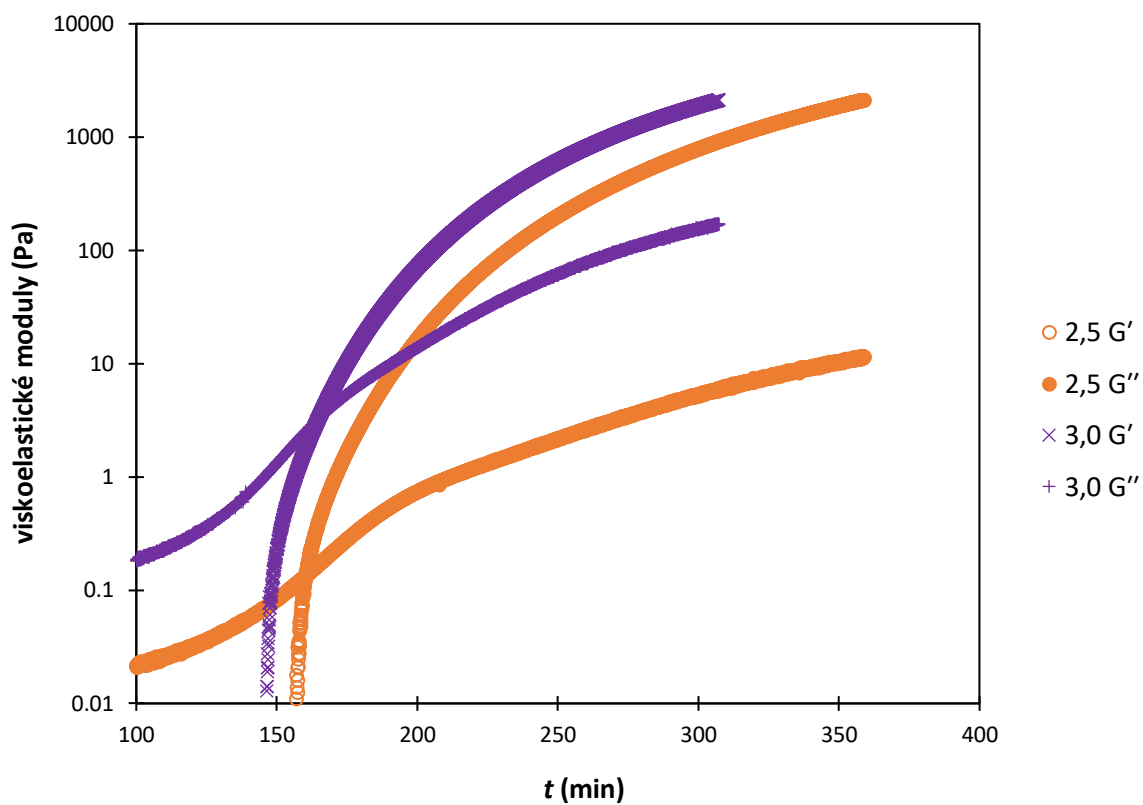
Obr. 35: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 3 \text{ M}$



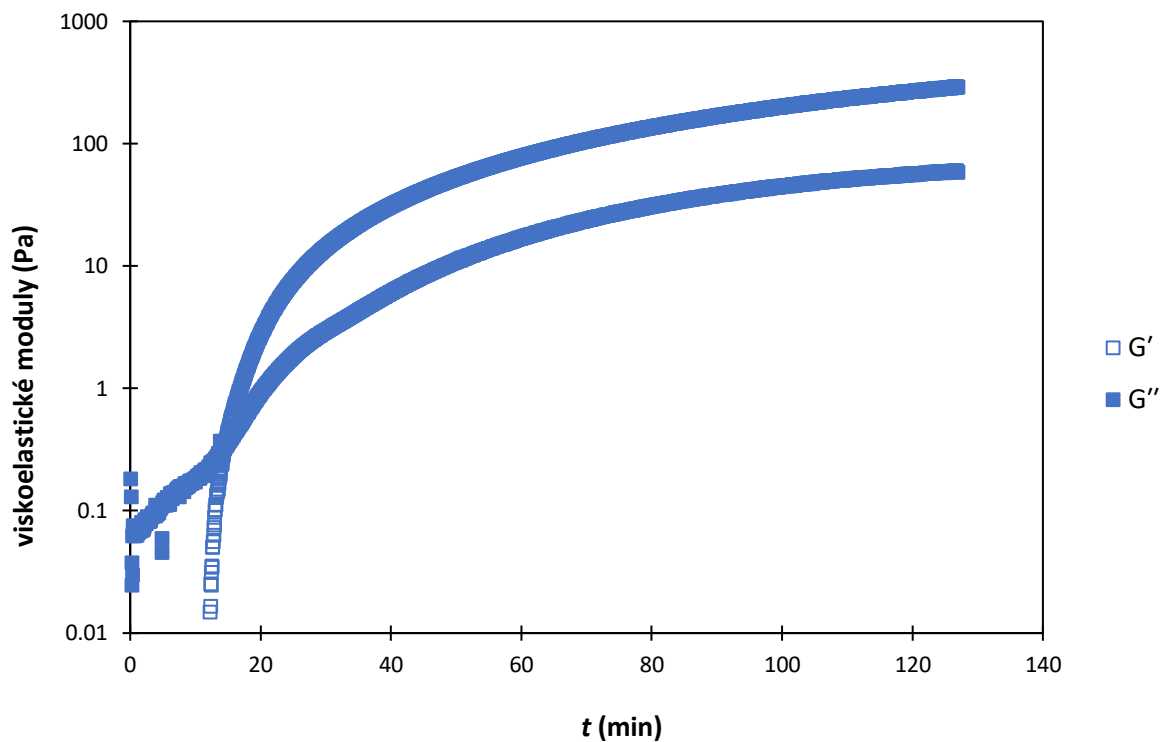
Obr. 36: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$



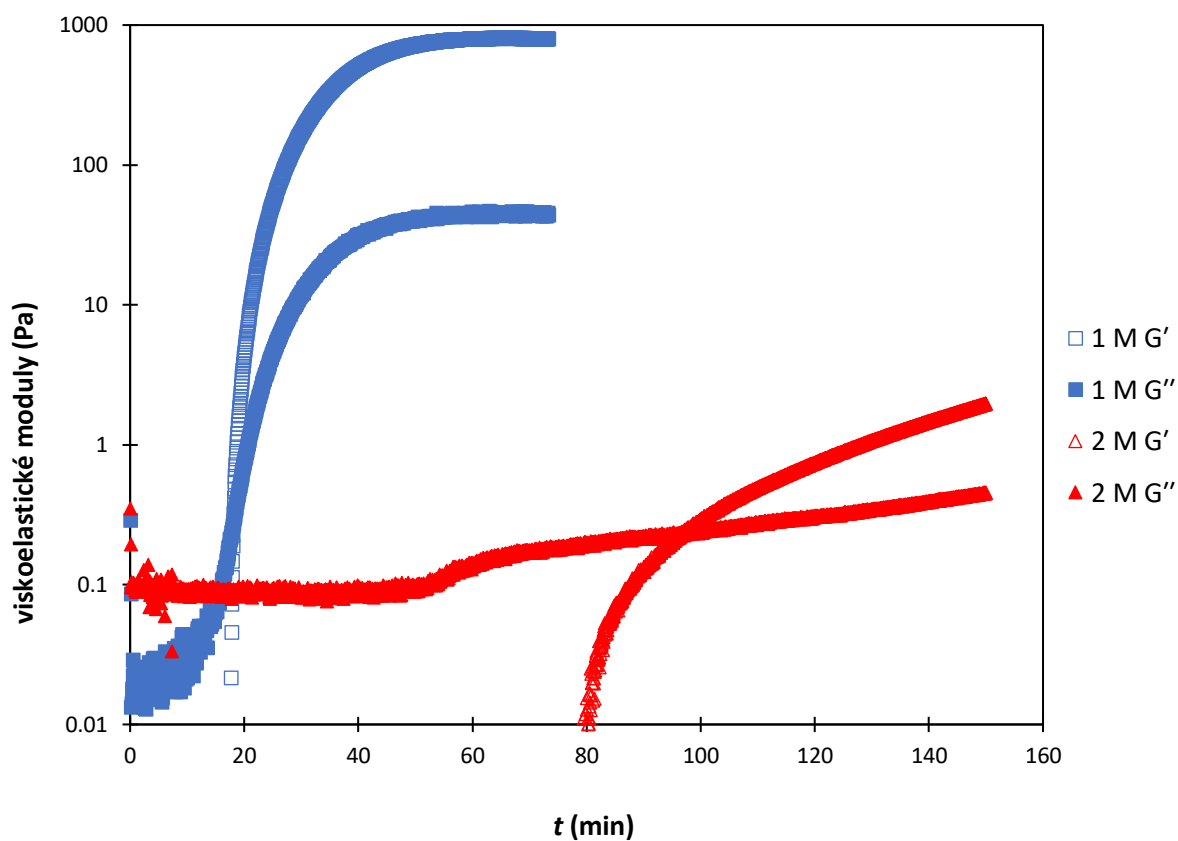
Obr. 37: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$



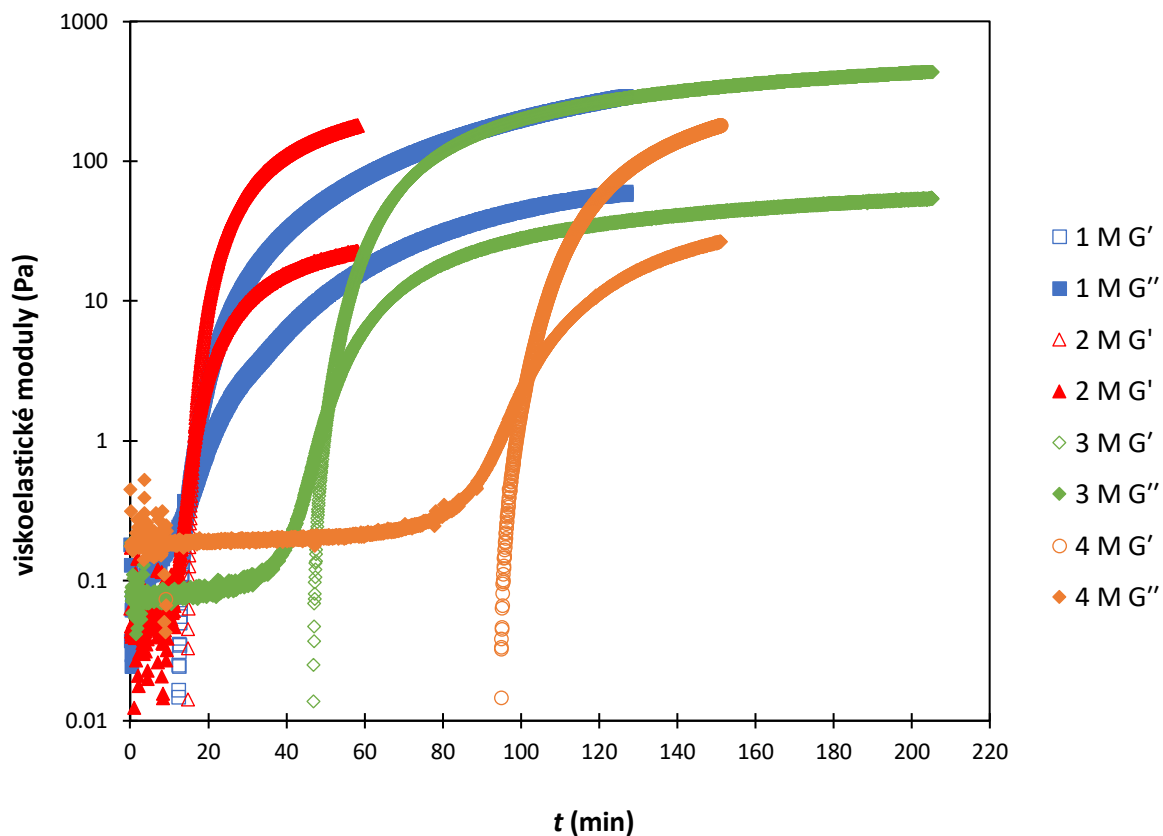
Obr. 38: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různém křemičitém modulu (viz legenda) a shodné koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 5 \text{ M}$



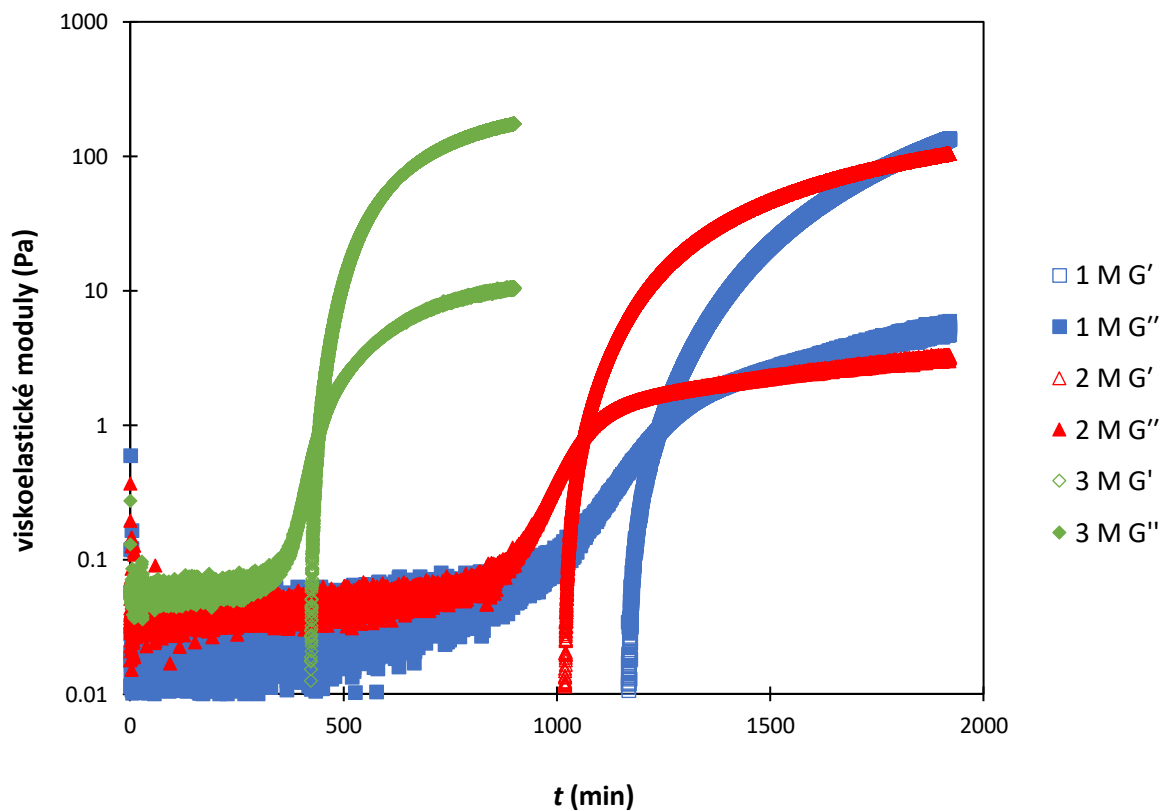
Obr. 39: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace vzorku 1NaVS0,5



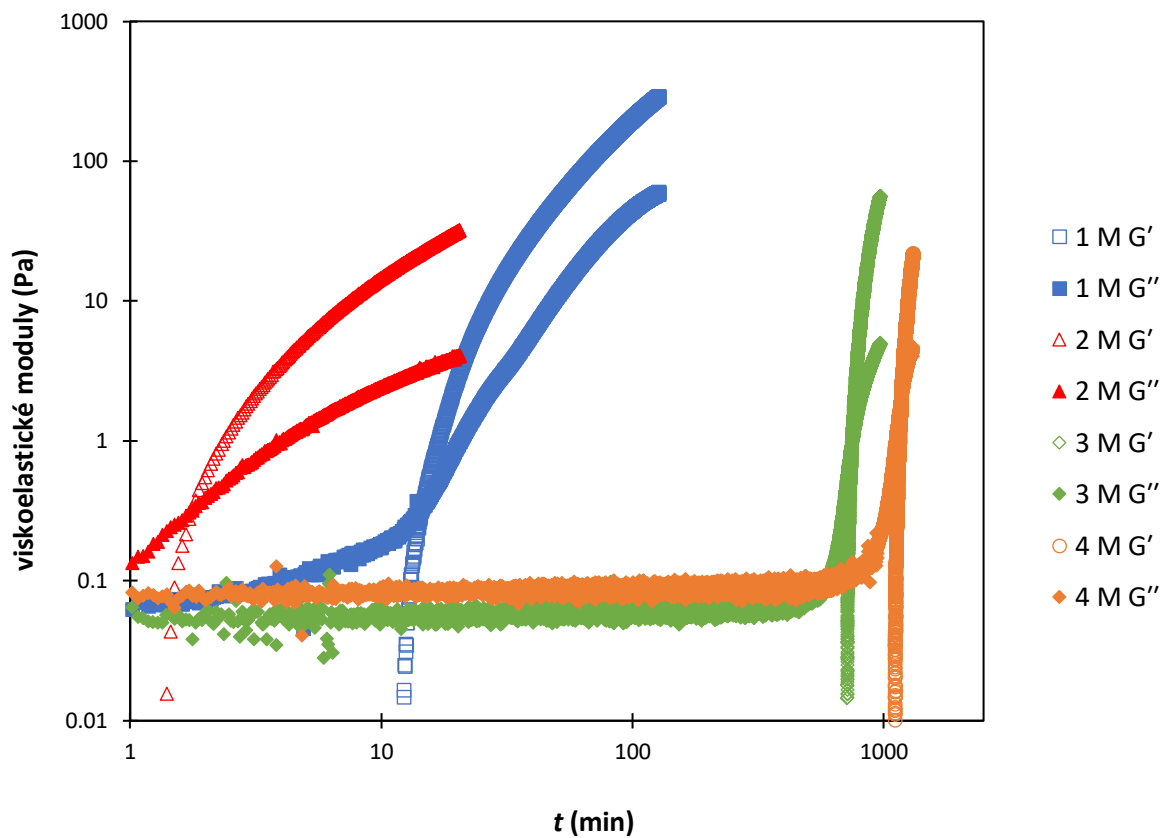
Obr. 40: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různých koncentracích křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_s = 0,5$



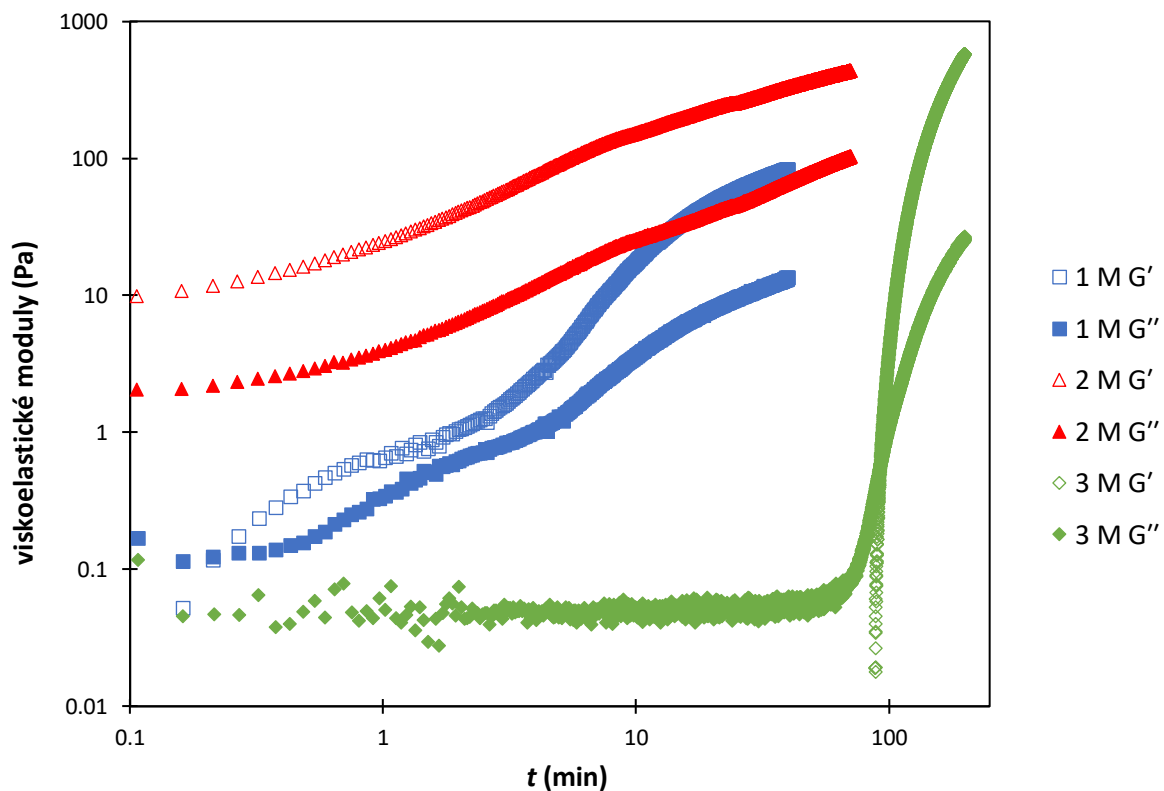
Obr. 41: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_S = 1,0$



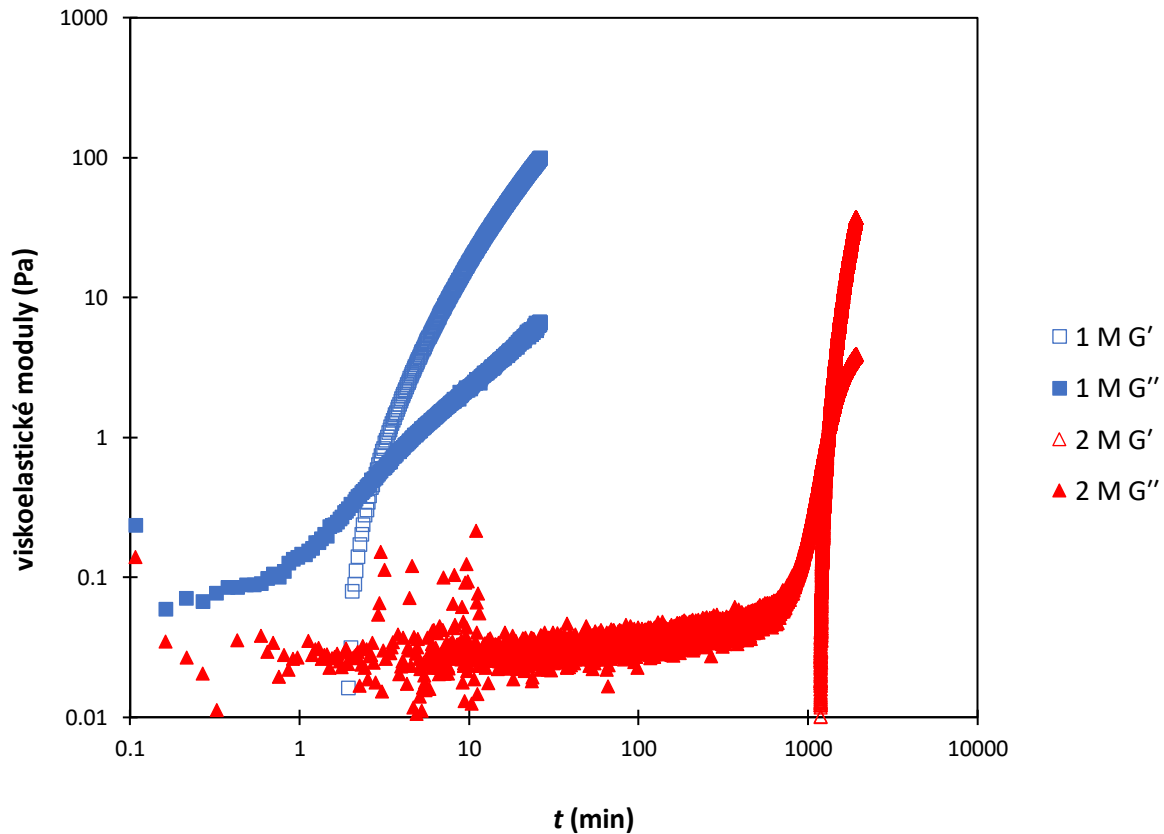
Obr. 42: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_S = 1,0$



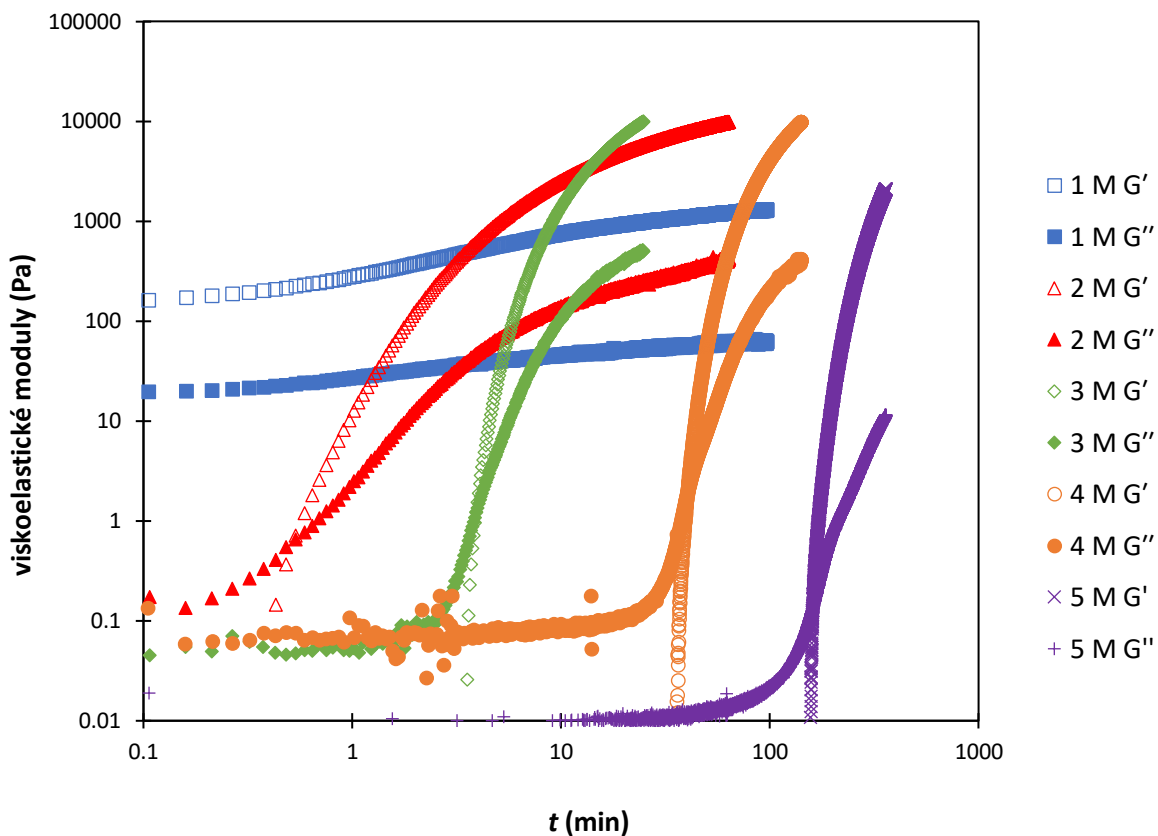
Obr. 43: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_s = 1,5$



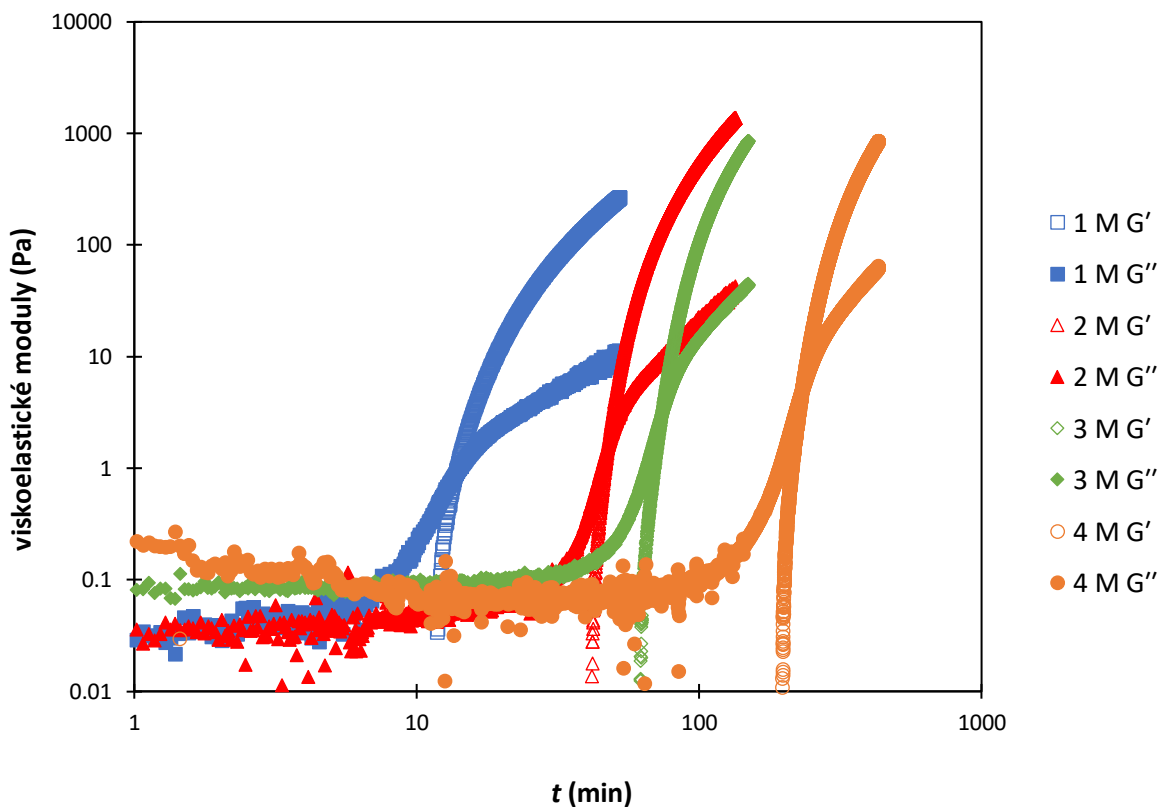
Obr. 44: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_s = 2,0$



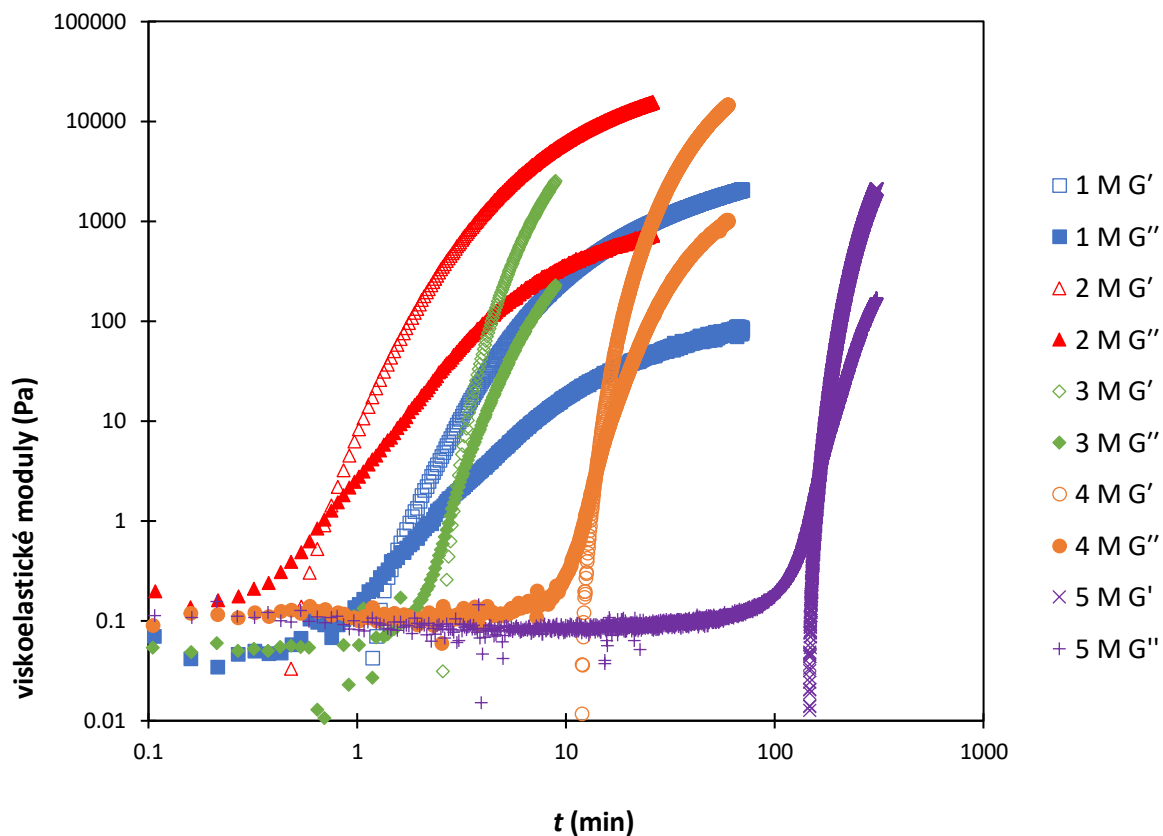
Obr. 45: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_s = 2,0$



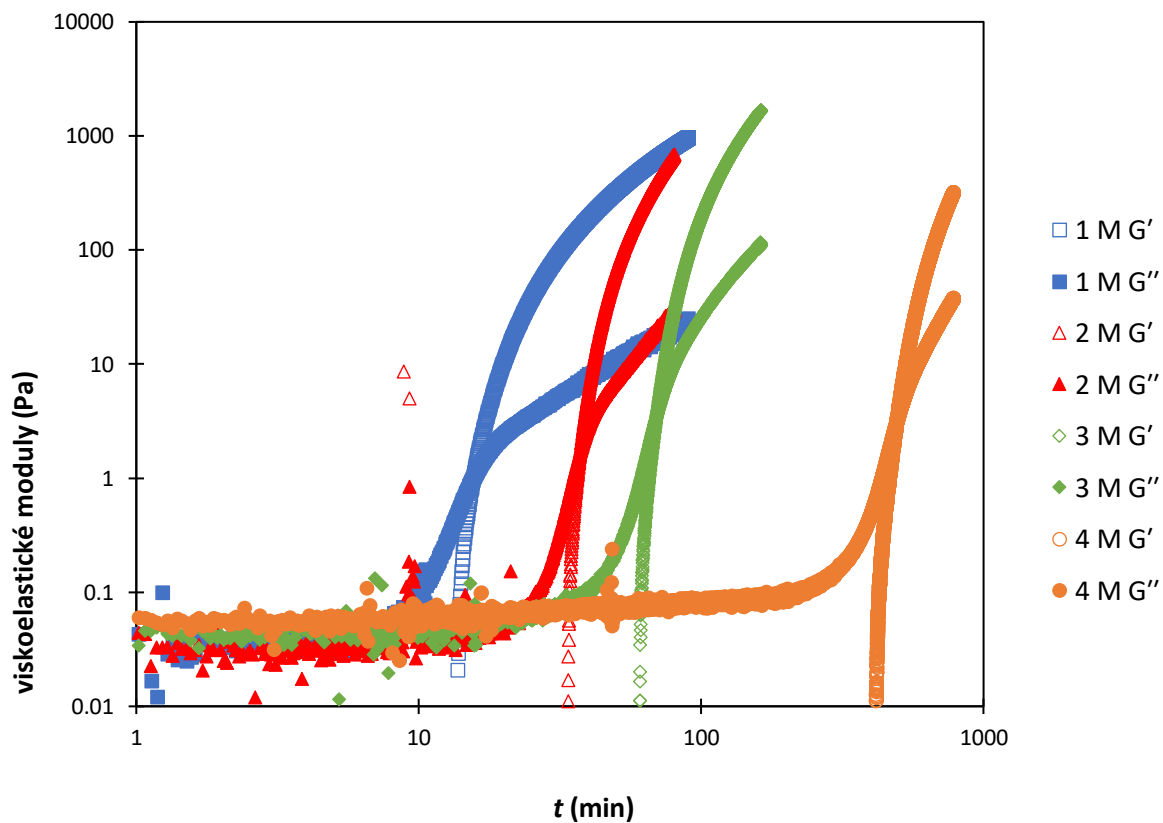
Obr. 46: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_s = 2,5$



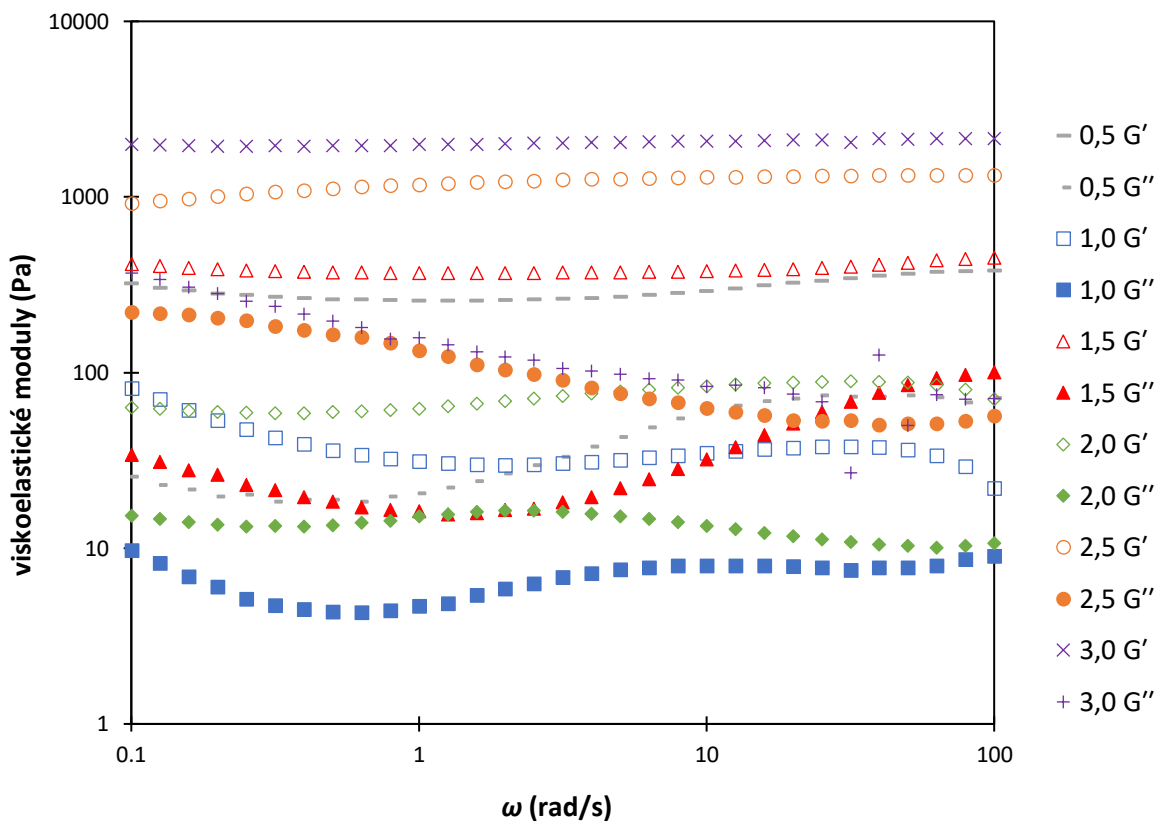
Obr. 47: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_s = 2,5$



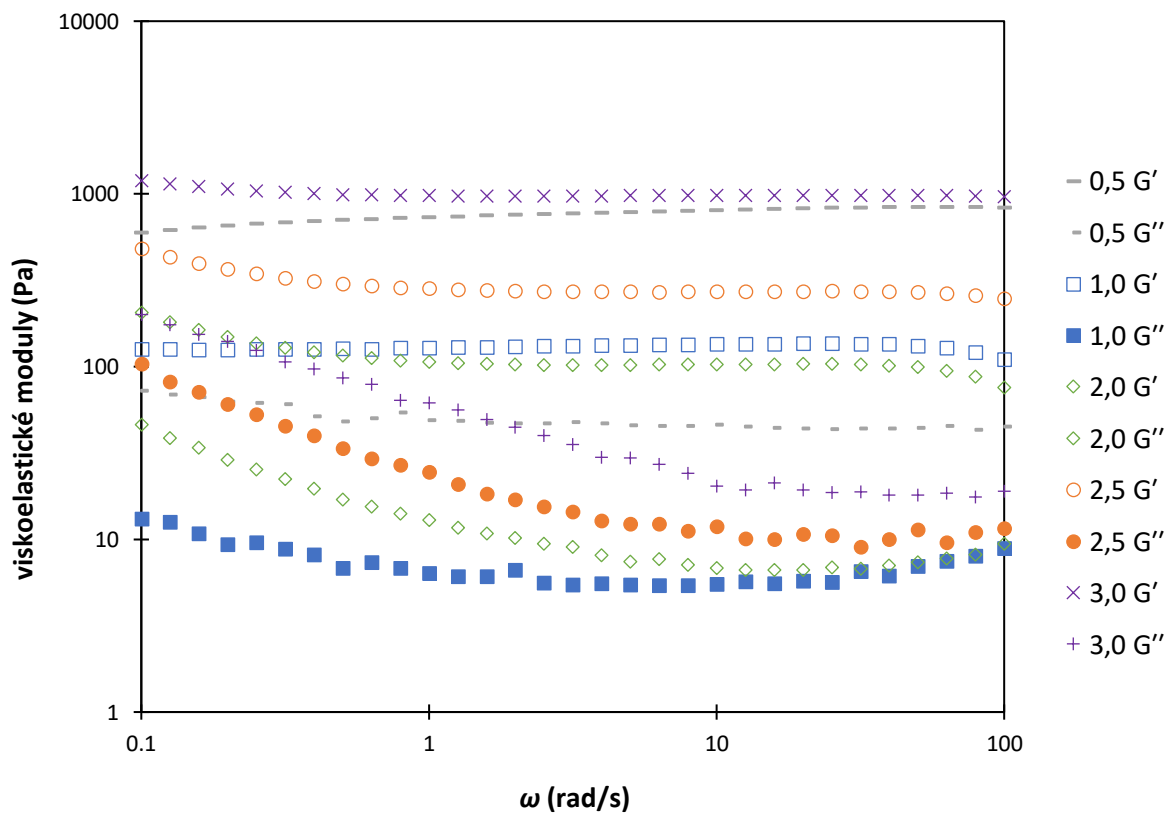
Obr. 48: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků NaVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_S = 3,0$



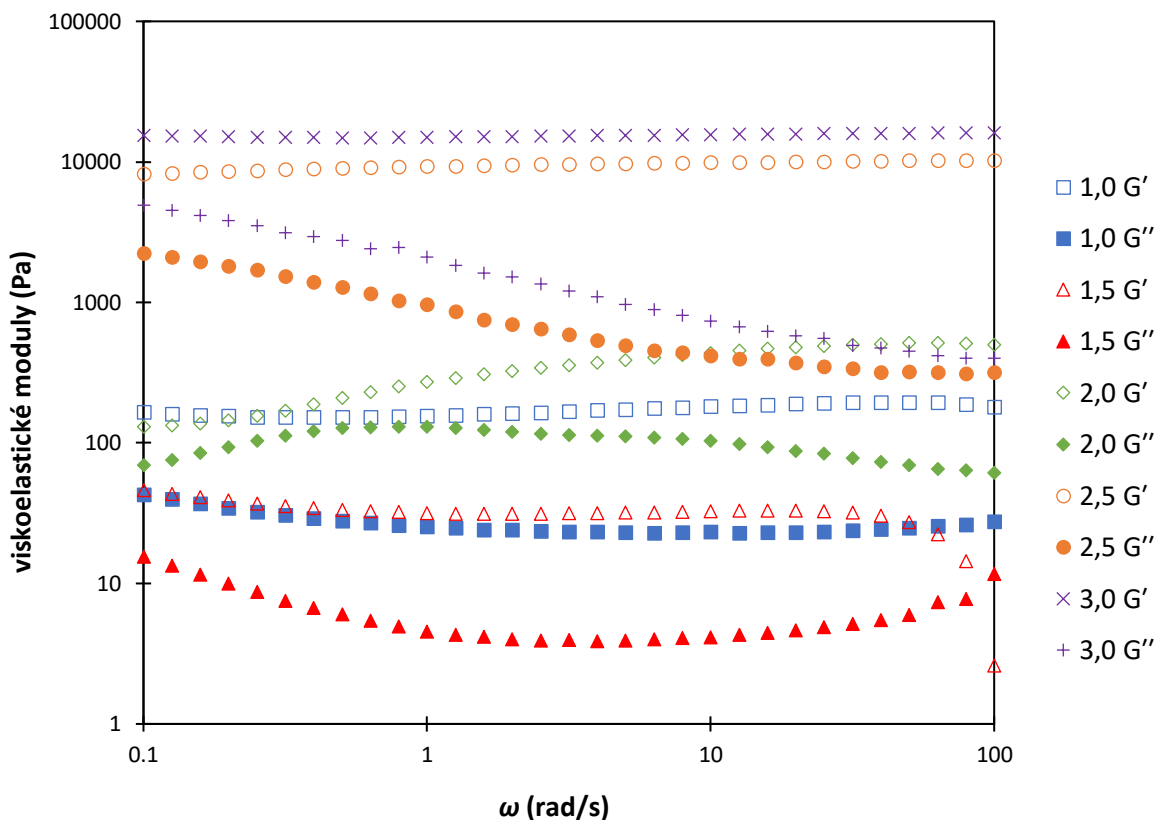
Obr. 49: Vývoj elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' během gelace u vzorků KVS o různé koncentraci křemičitanů (viz legenda) a shodném křemičitém modulu $M_S = 3,0$



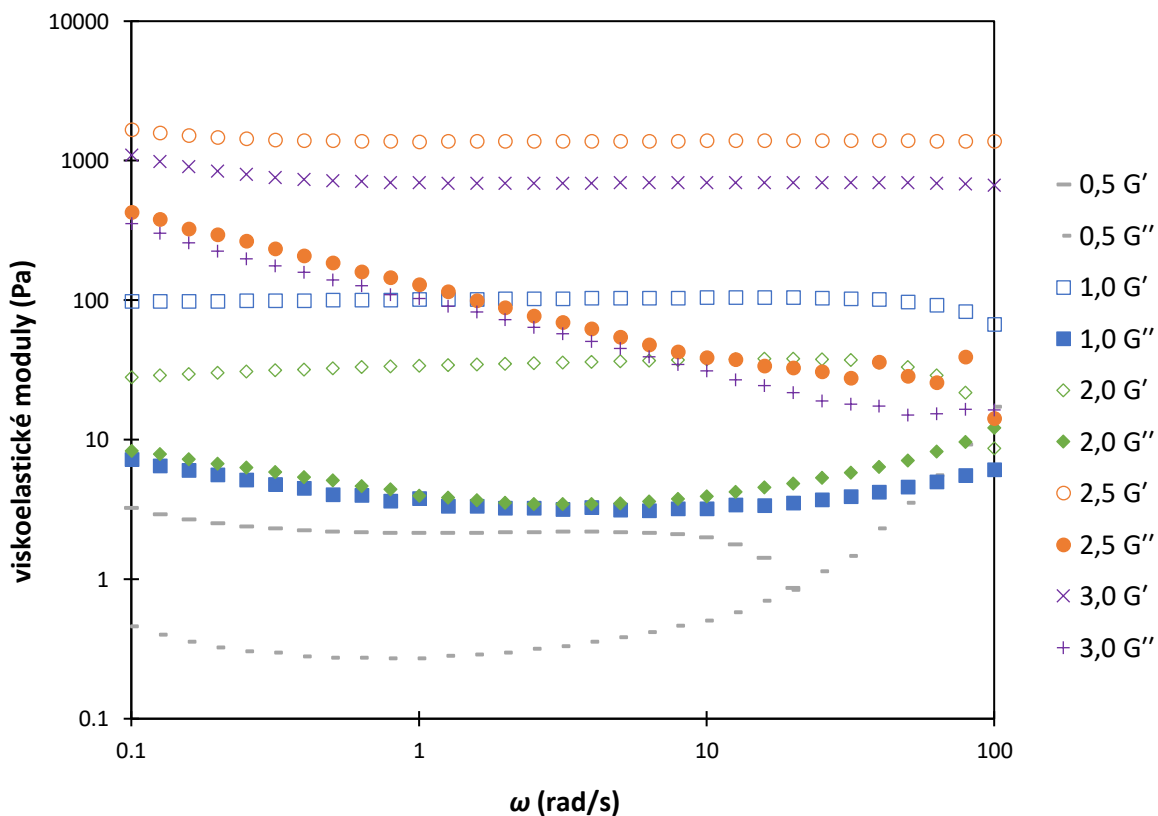
Obr. 50: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$



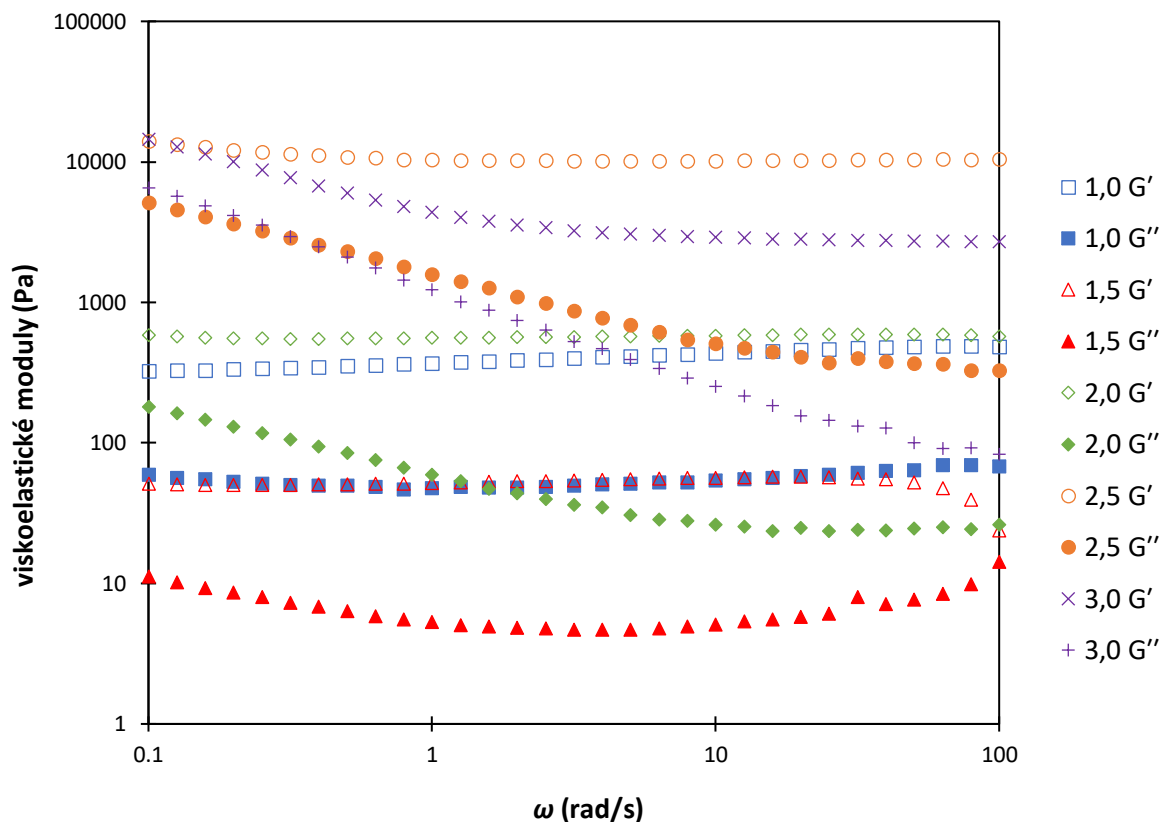
Obr. 51: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$



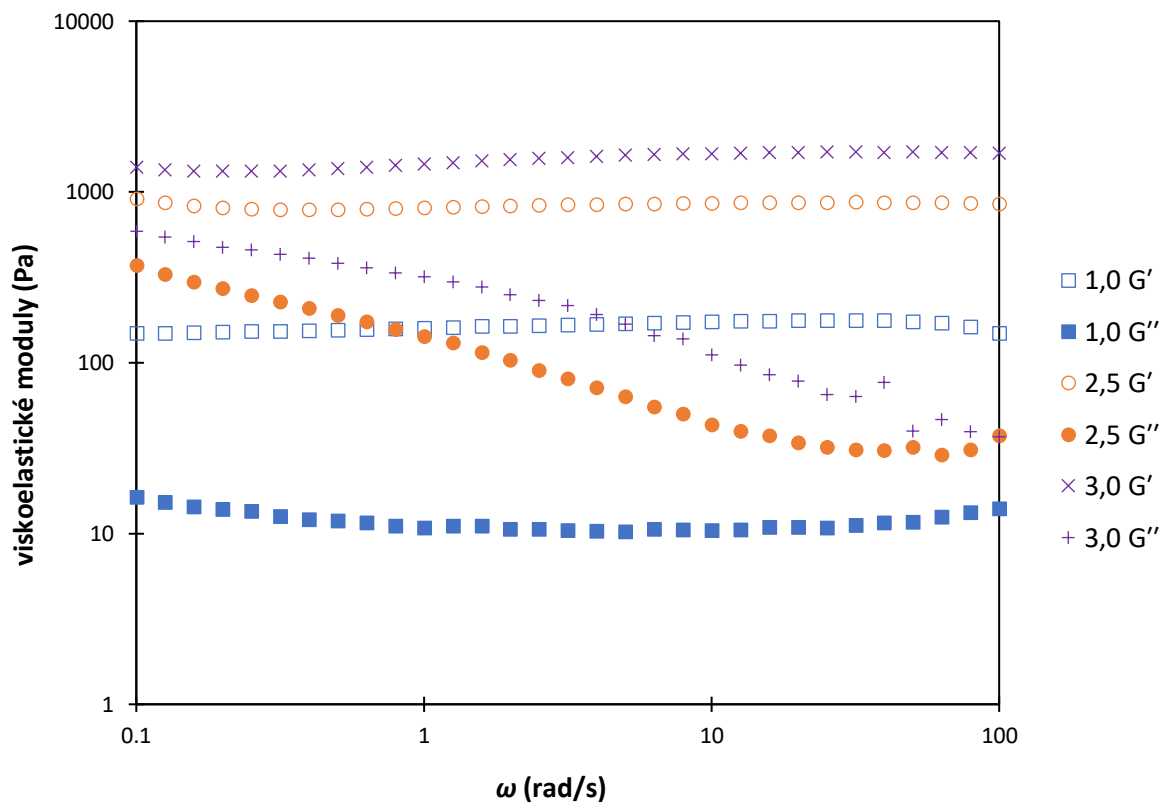
Obr. 52: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 2 \text{ M}$



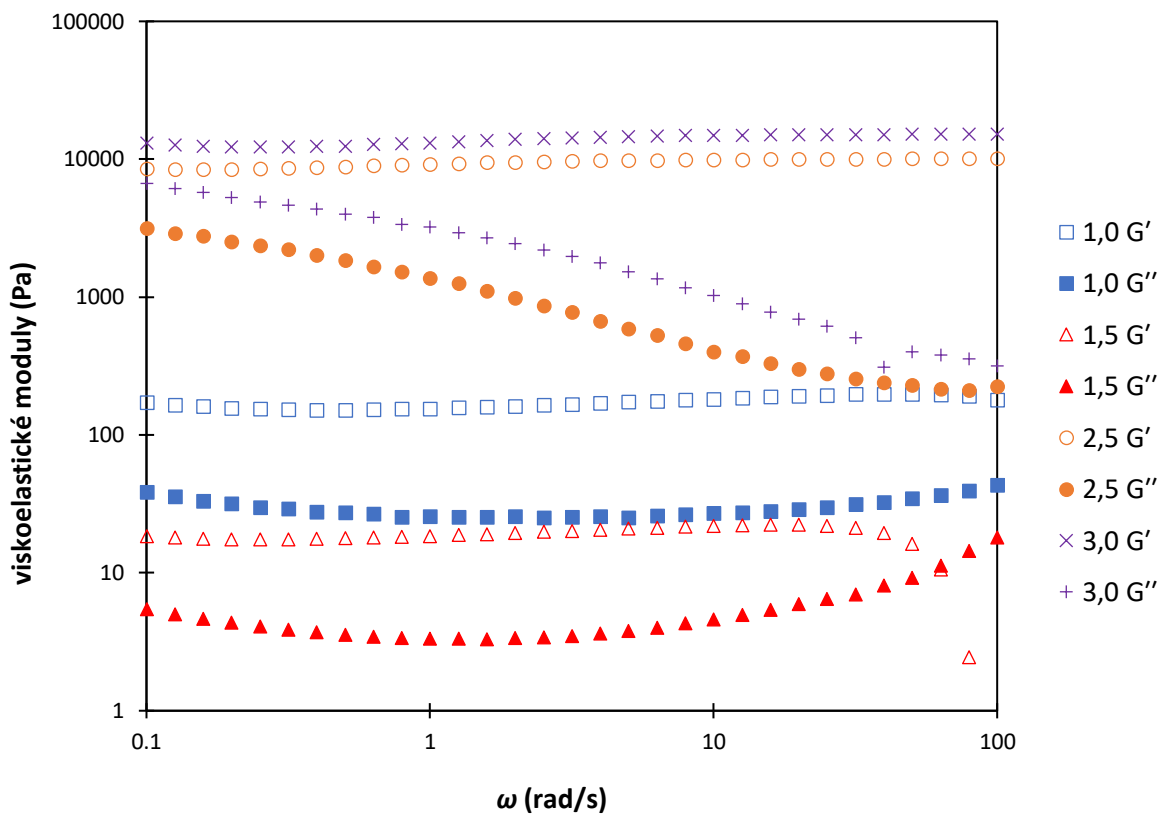
Obr. 53: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 2 \text{ M}$



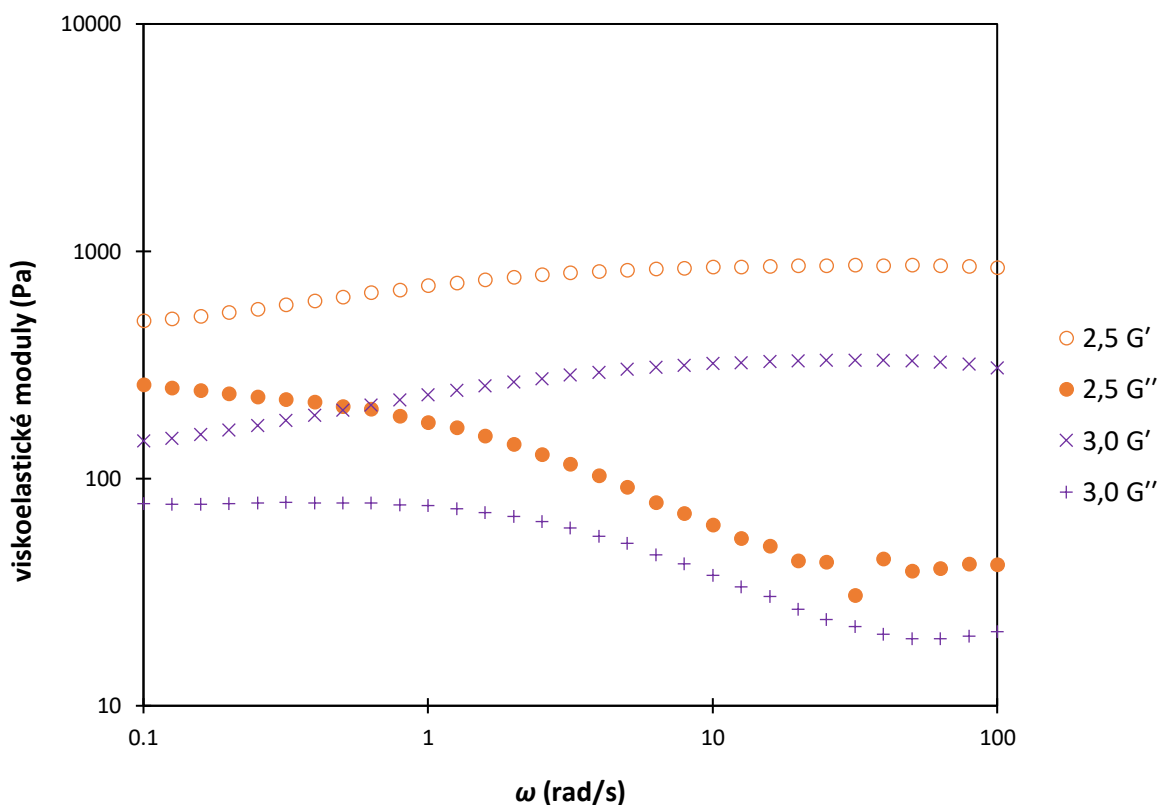
Obr. 54: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 3 \text{ M}$



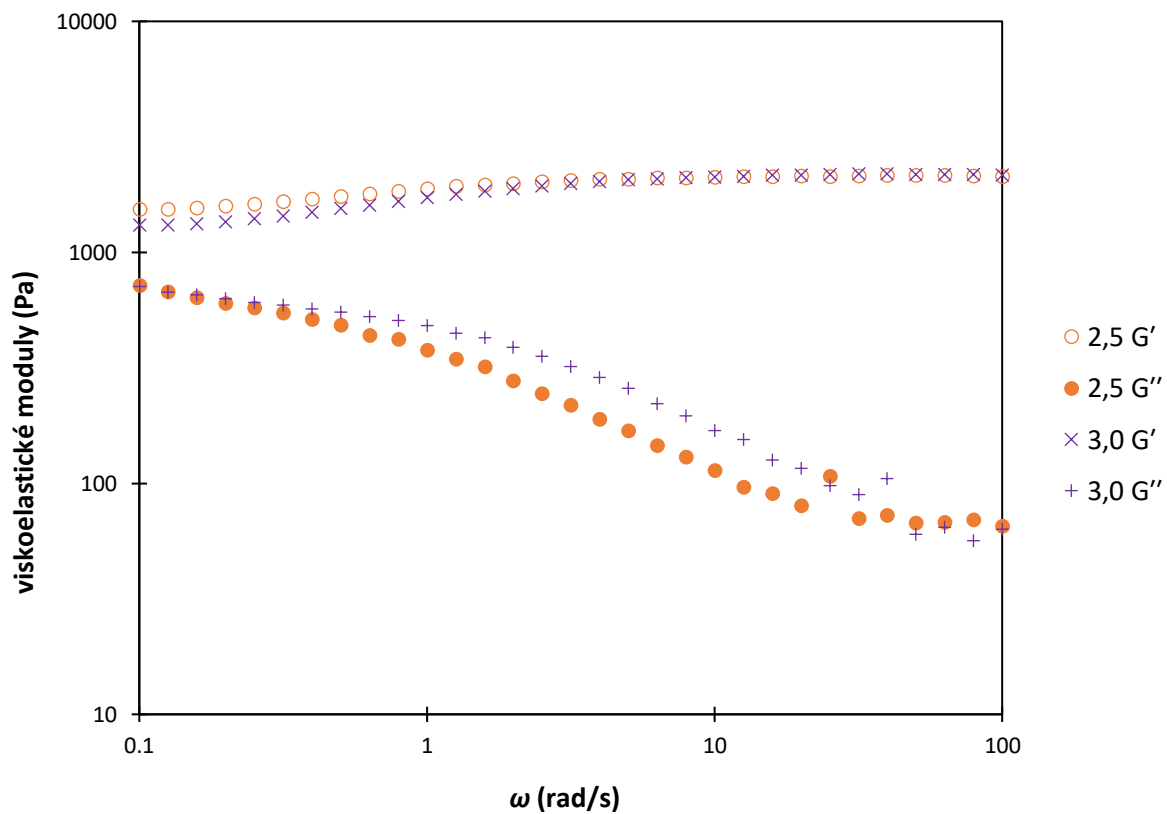
Obr. 55: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 3 \text{ M}$



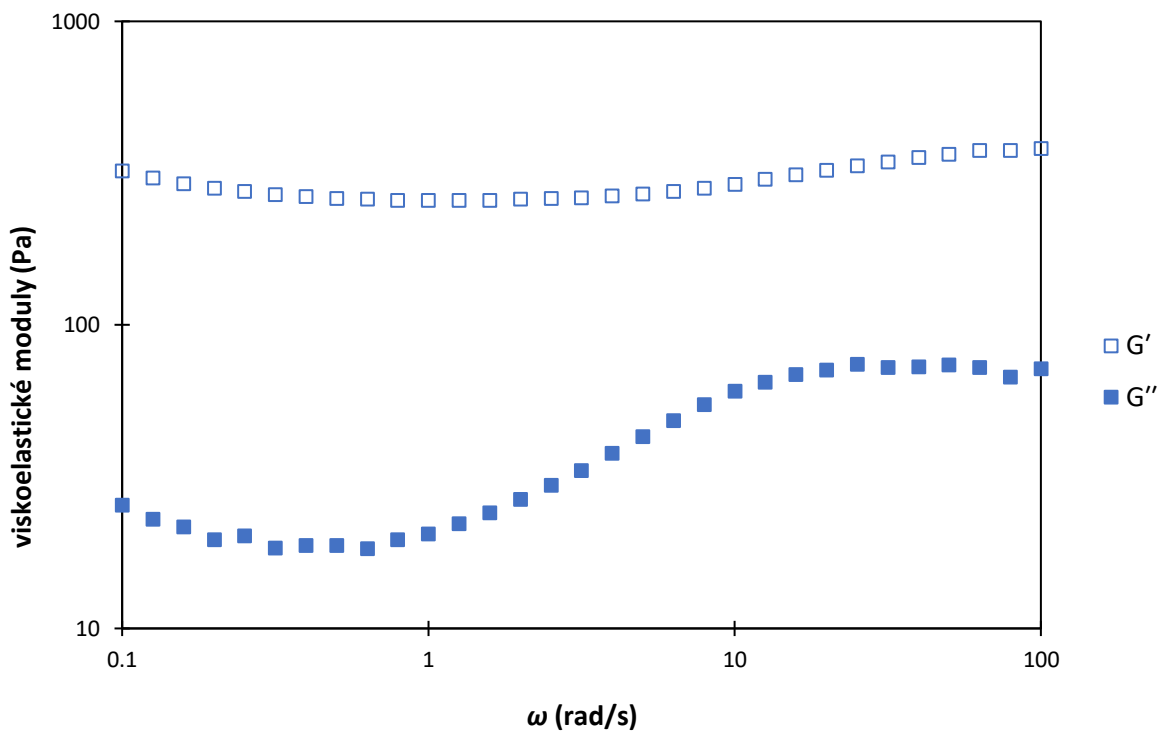
Obr. 56: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$



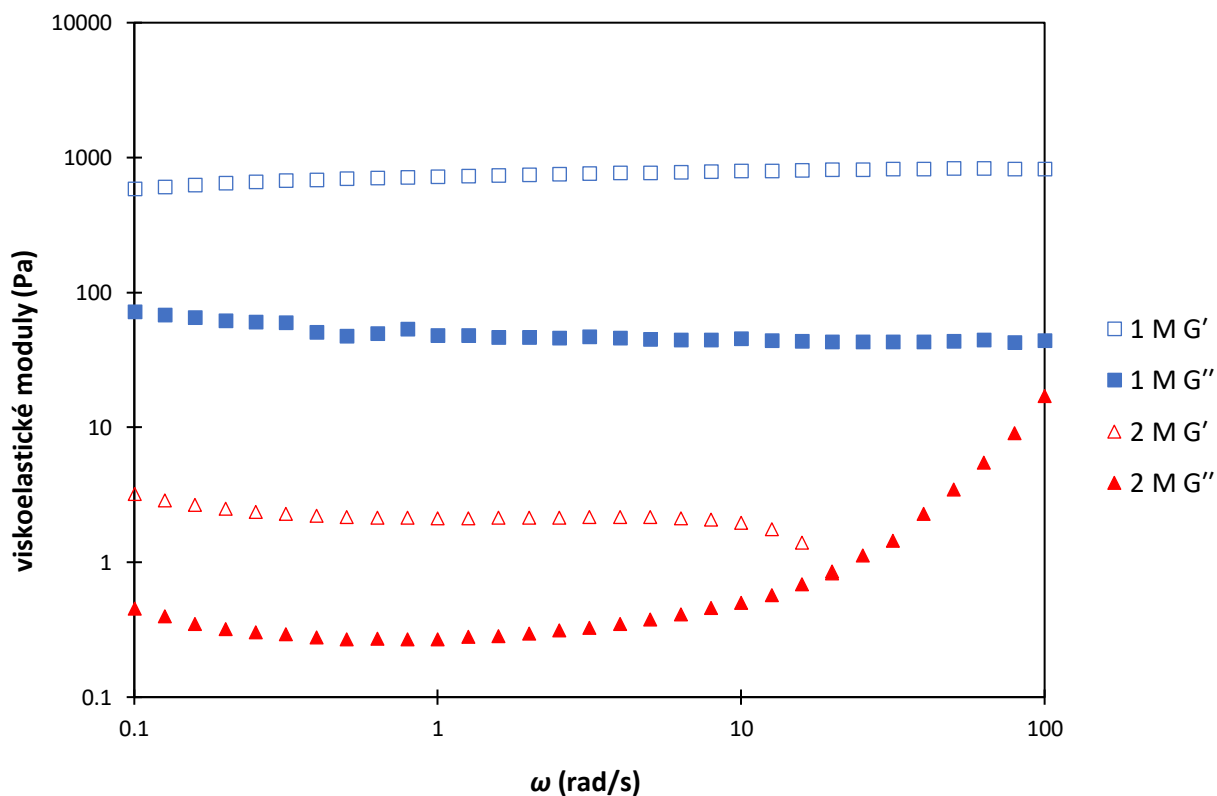
Obr. 57: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$



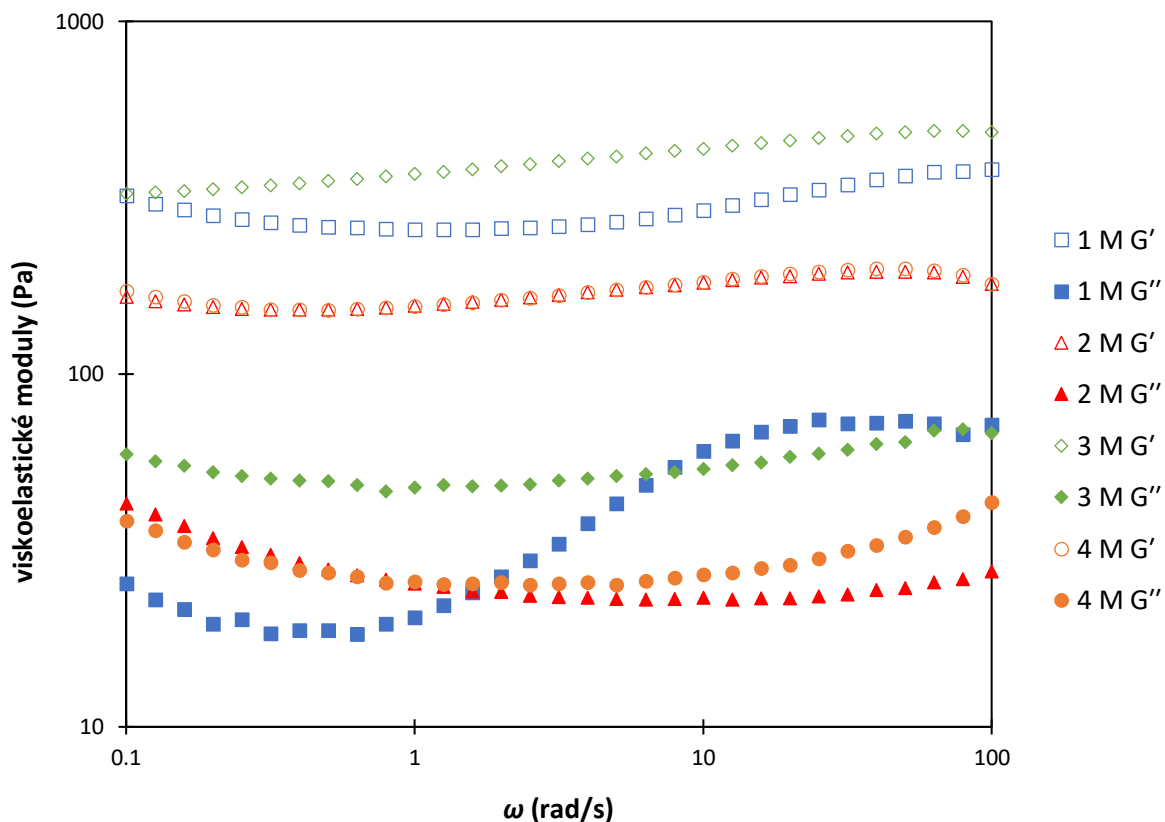
Obr. 58: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 5 \text{ M}$



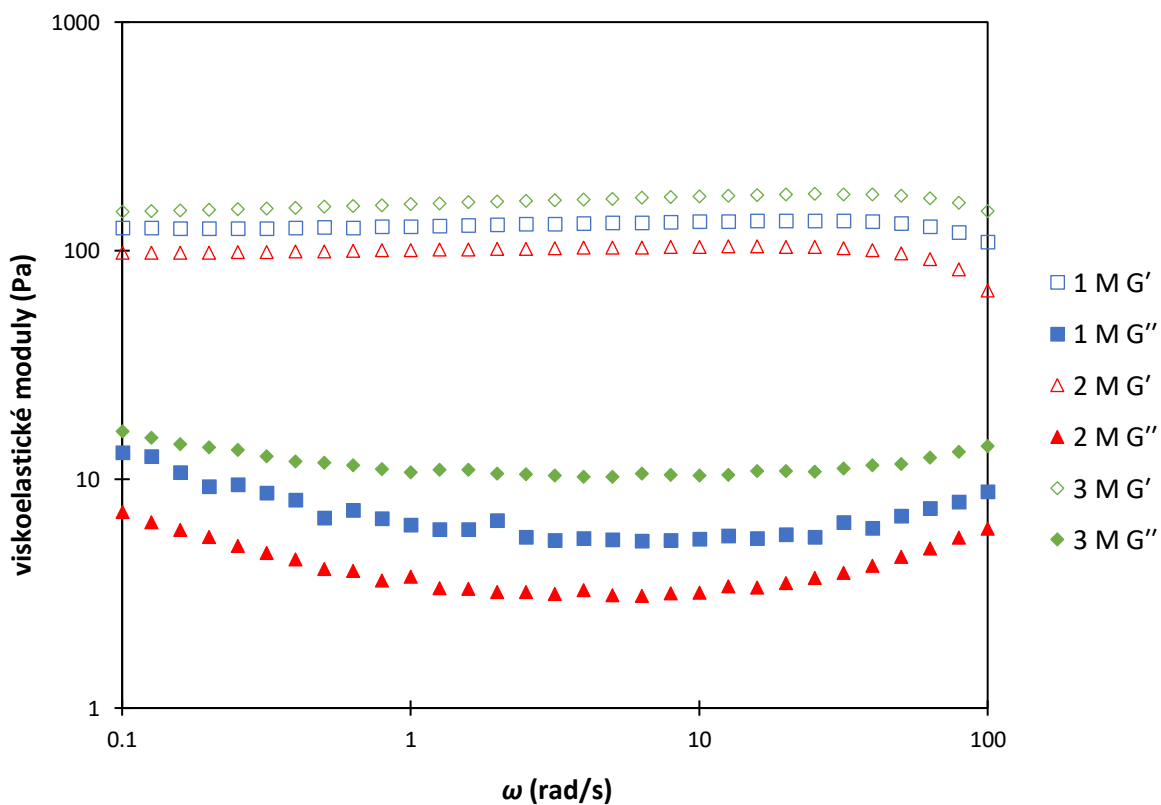
Obr. 59: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω vzorku $1NaVS_{0,5}$



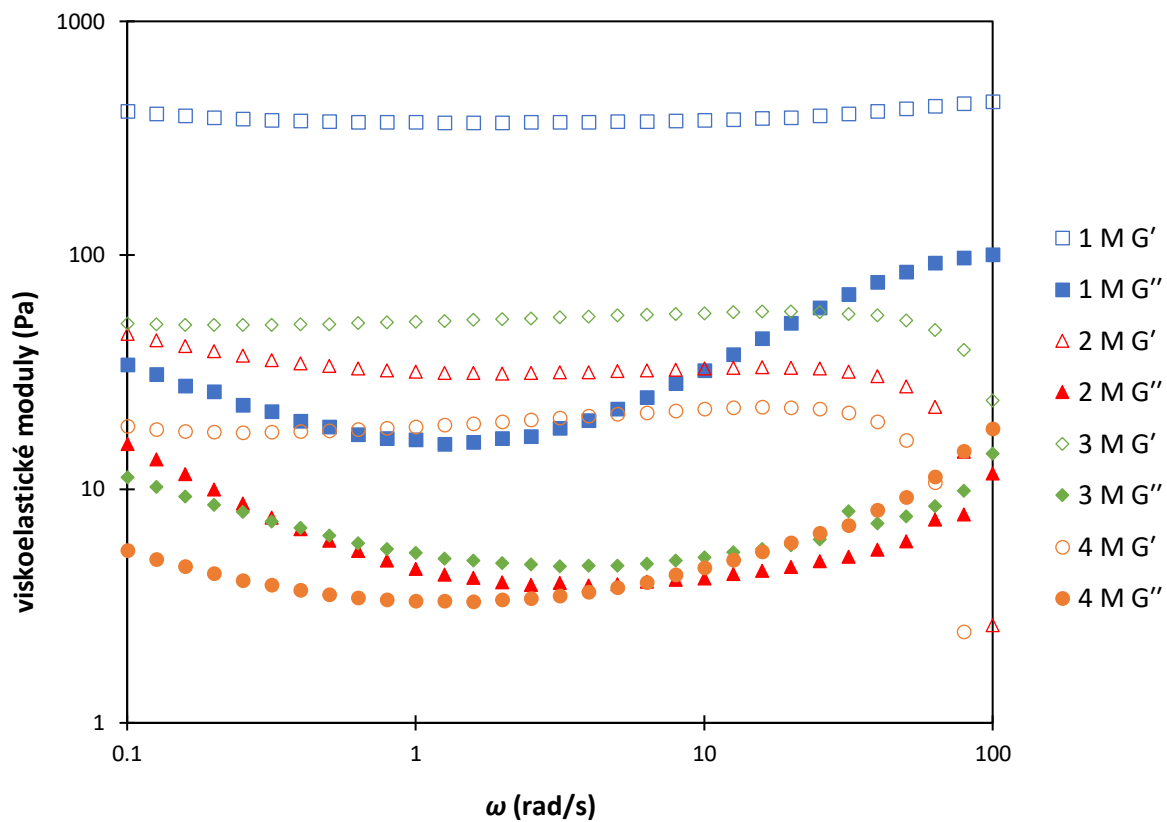
Obr. 60: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 0,5$



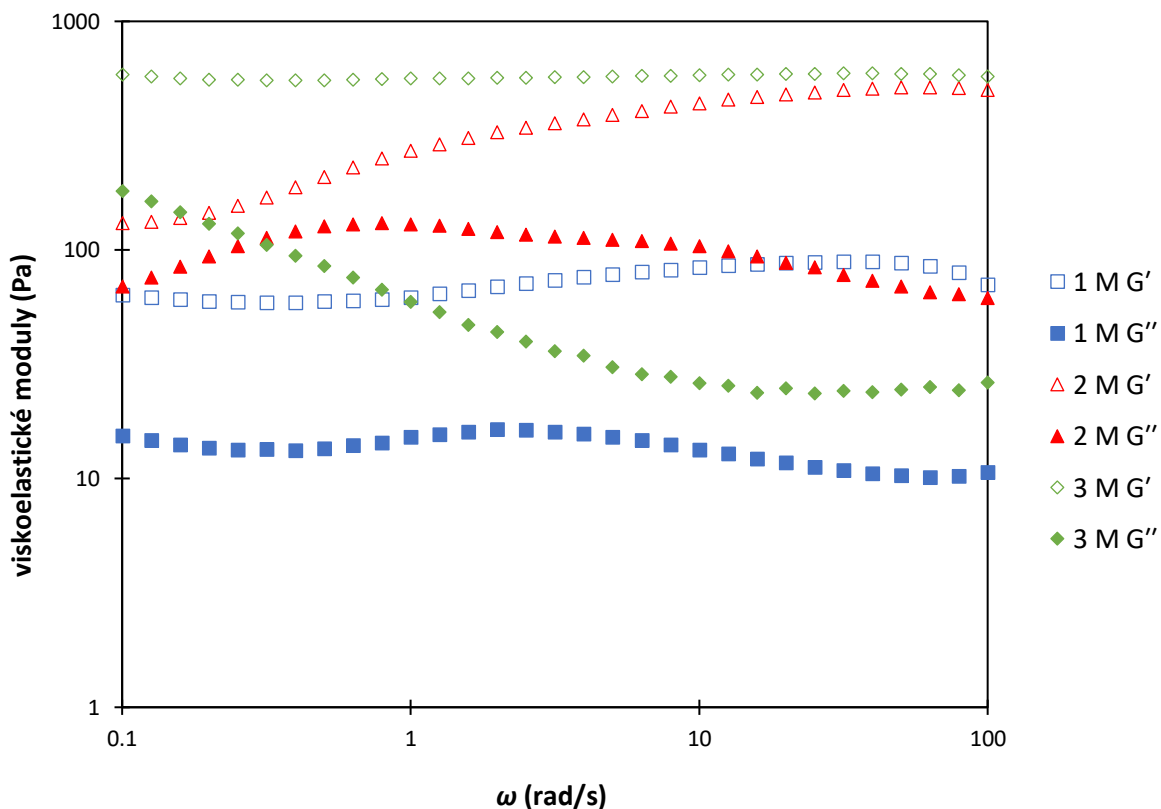
Obr. 61: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 1,0$



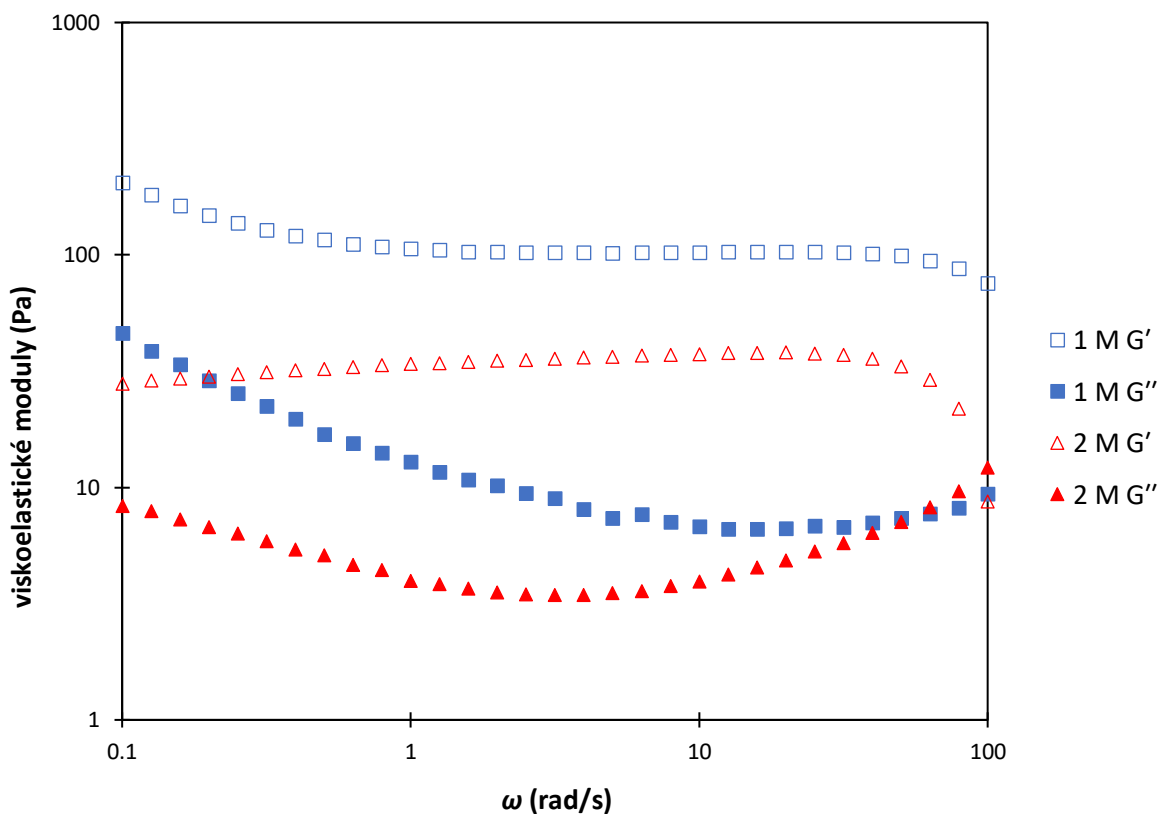
Obr. 62: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 1,0$



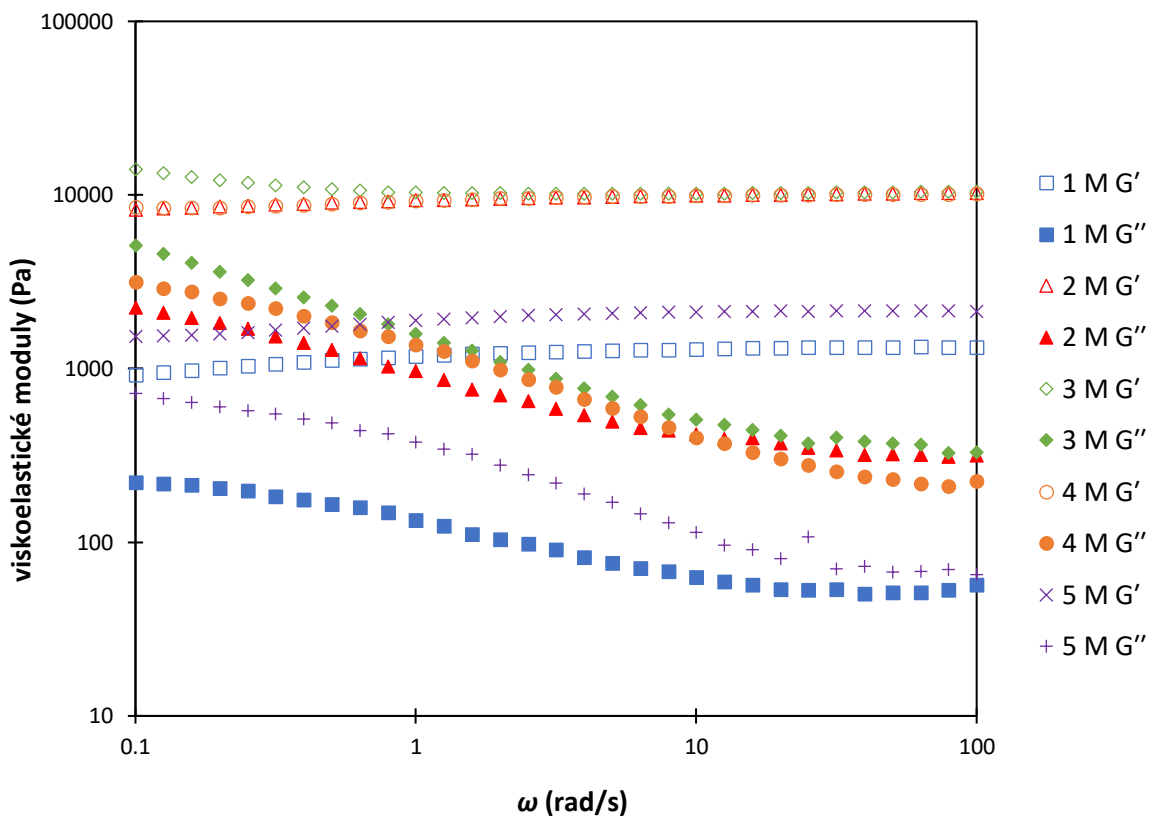
Obr. 63: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o křemíčovém modulu $M_S = 1,5$



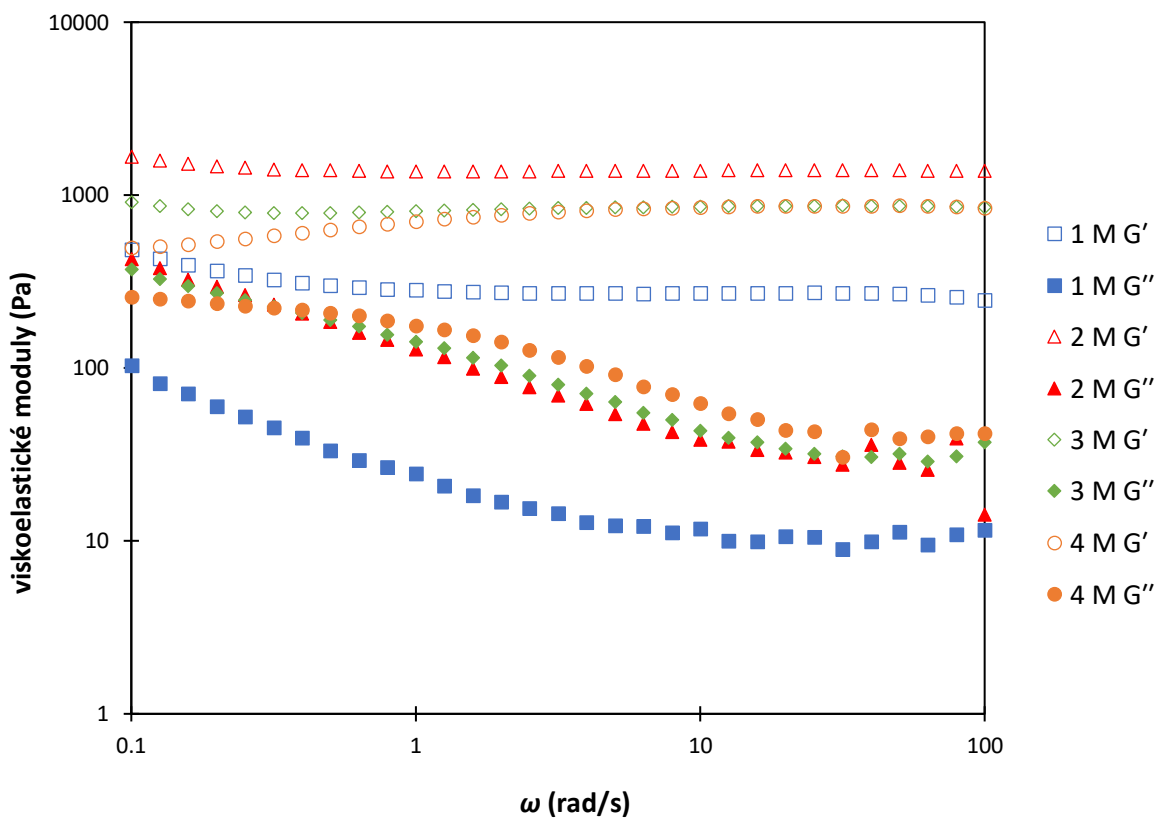
Obr. 64: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 2,0$



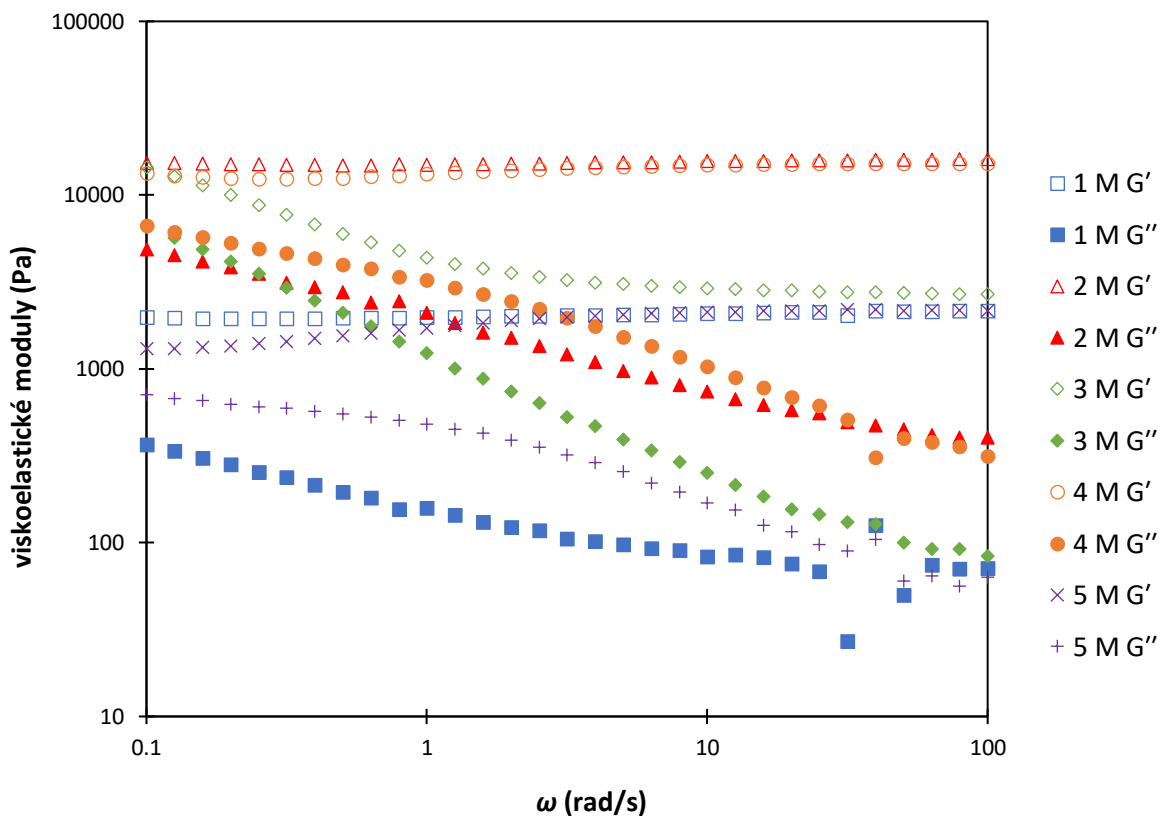
Obr. 65: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 2,0$



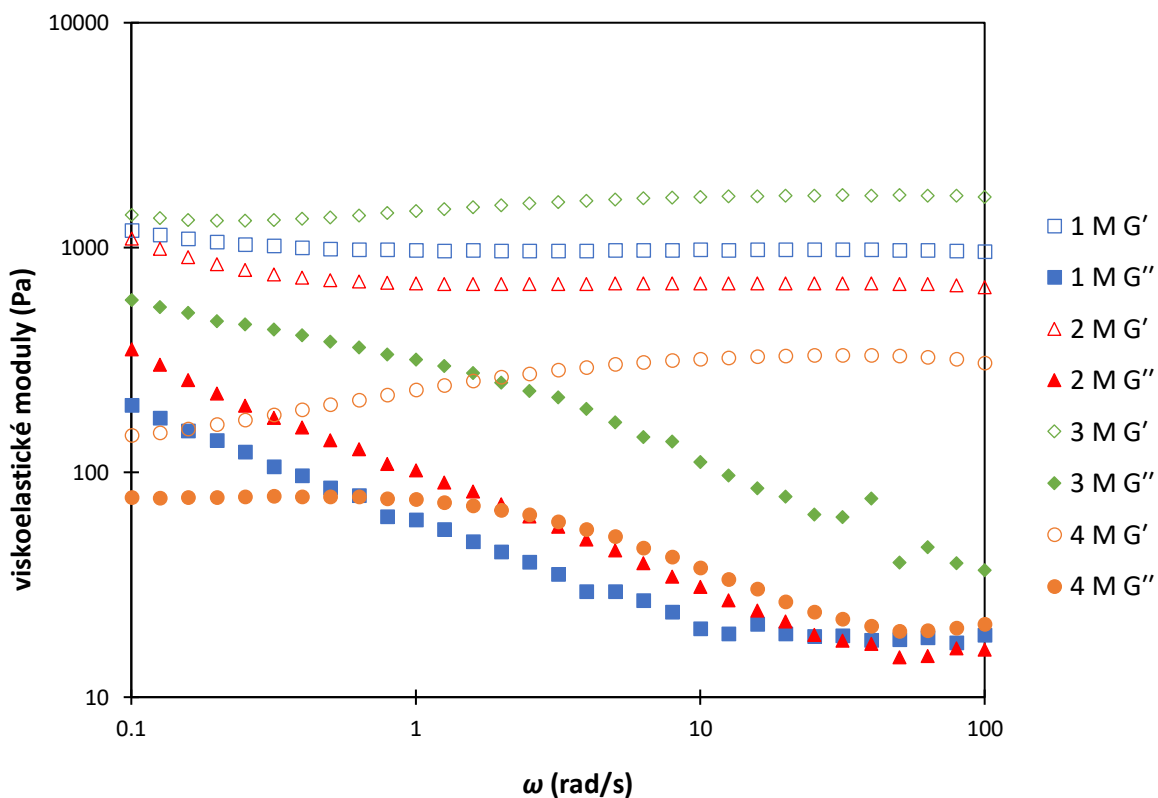
Obr. 66: Závislost elastickeho modulu G' a zratoveho modulu G'' na uhlove frekvenci ω u vzorku NaVS o kremicitom modulu $M_S = 2,5$



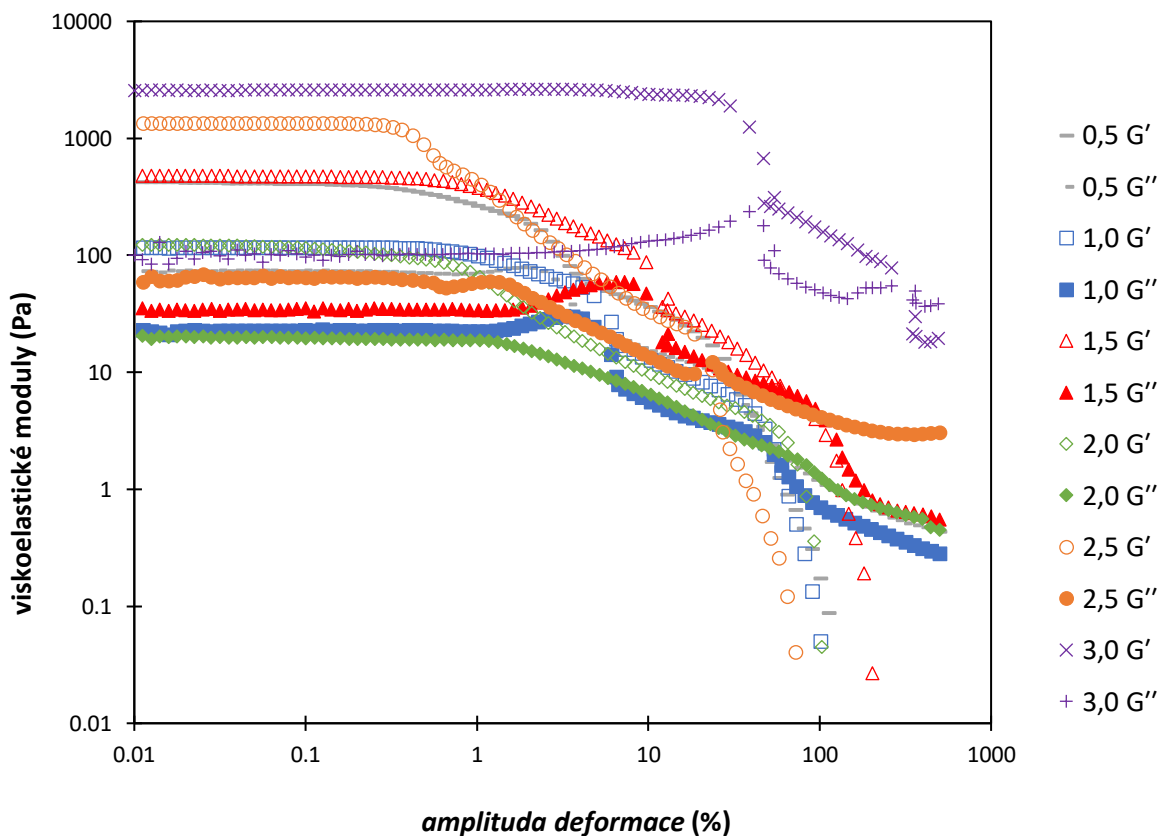
Obr. 67: Závislost elastickeho modulu G' a zratoveho modulu G'' na uhlove frekvenci ω u vzorku KVS o kremicitom modulu $M_S = 2,5$



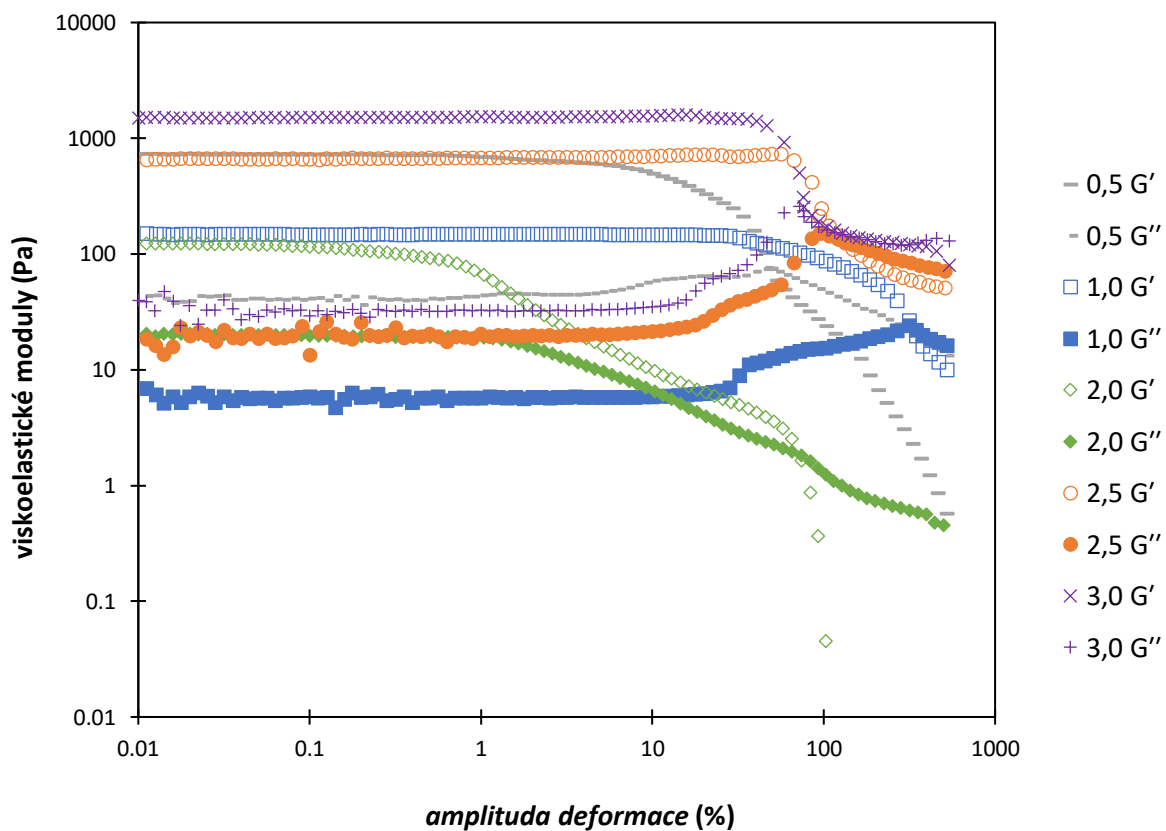
Obr. 68: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 3,0$



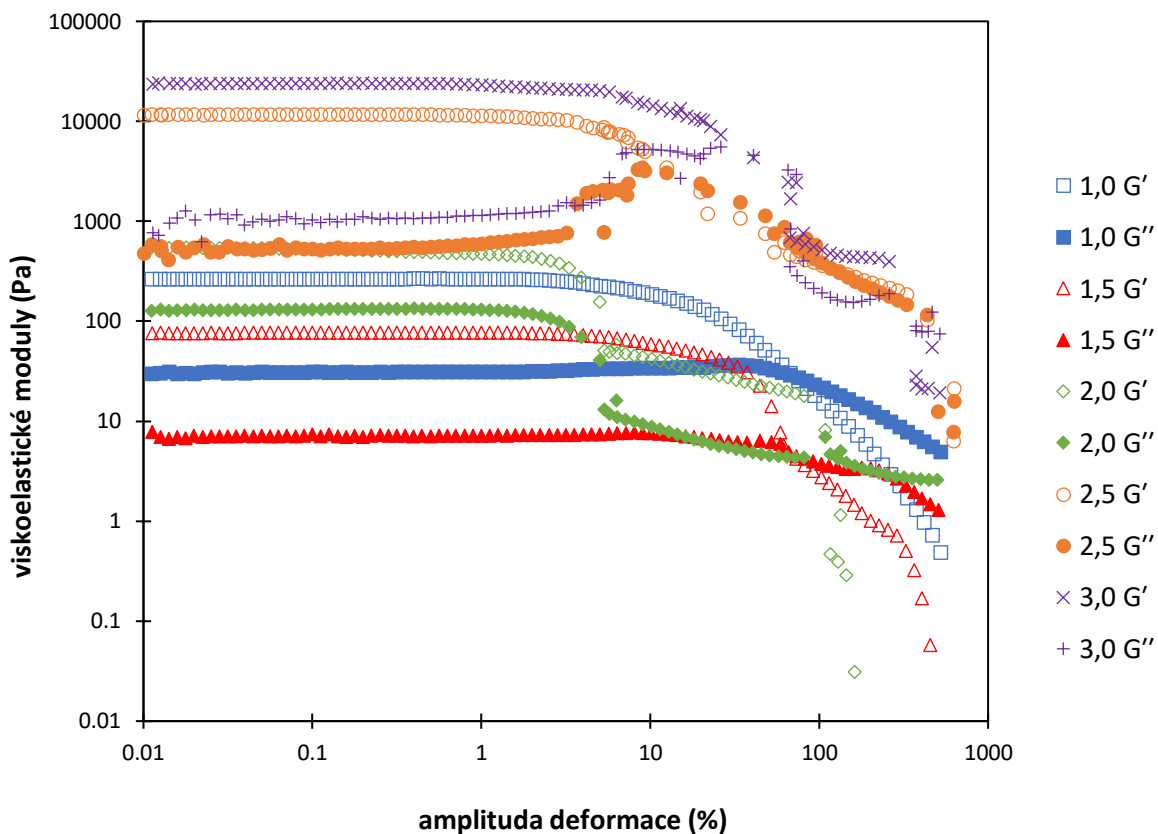
Obr. 69: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na úhlové frekvenci ω u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 3,0$



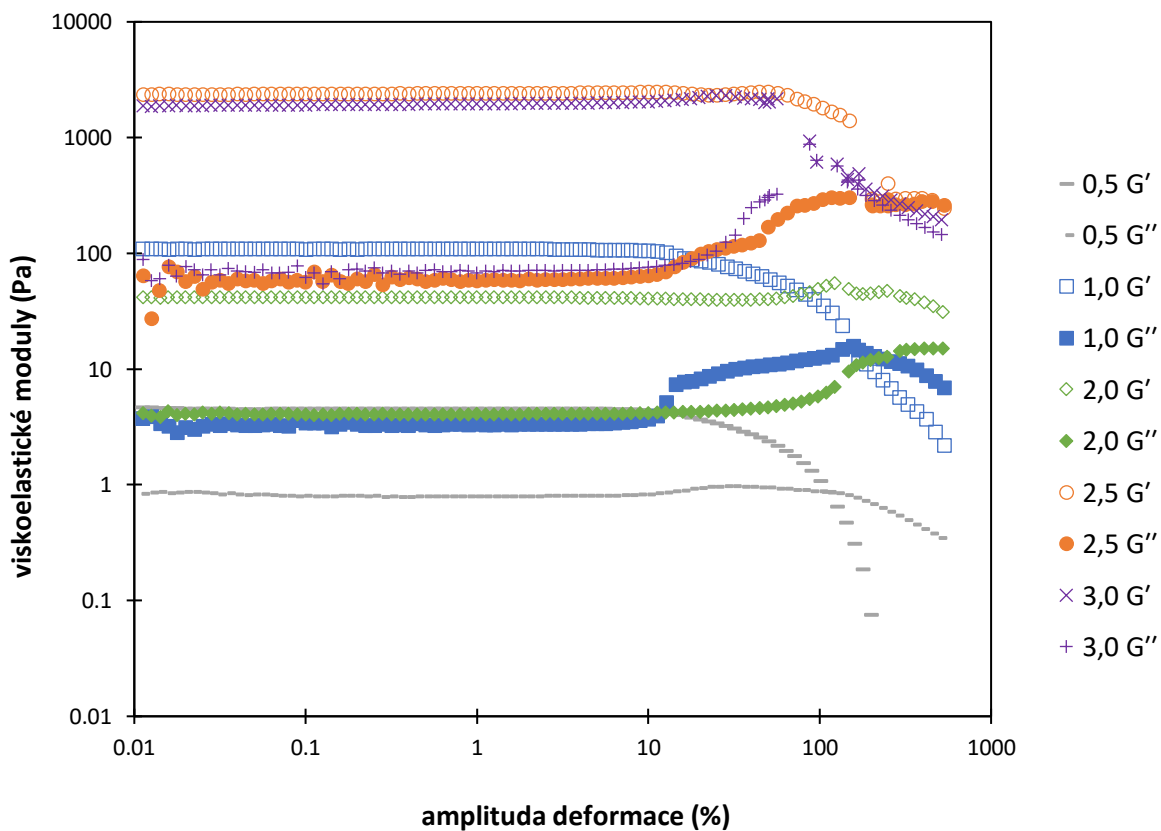
Obr. 70: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$



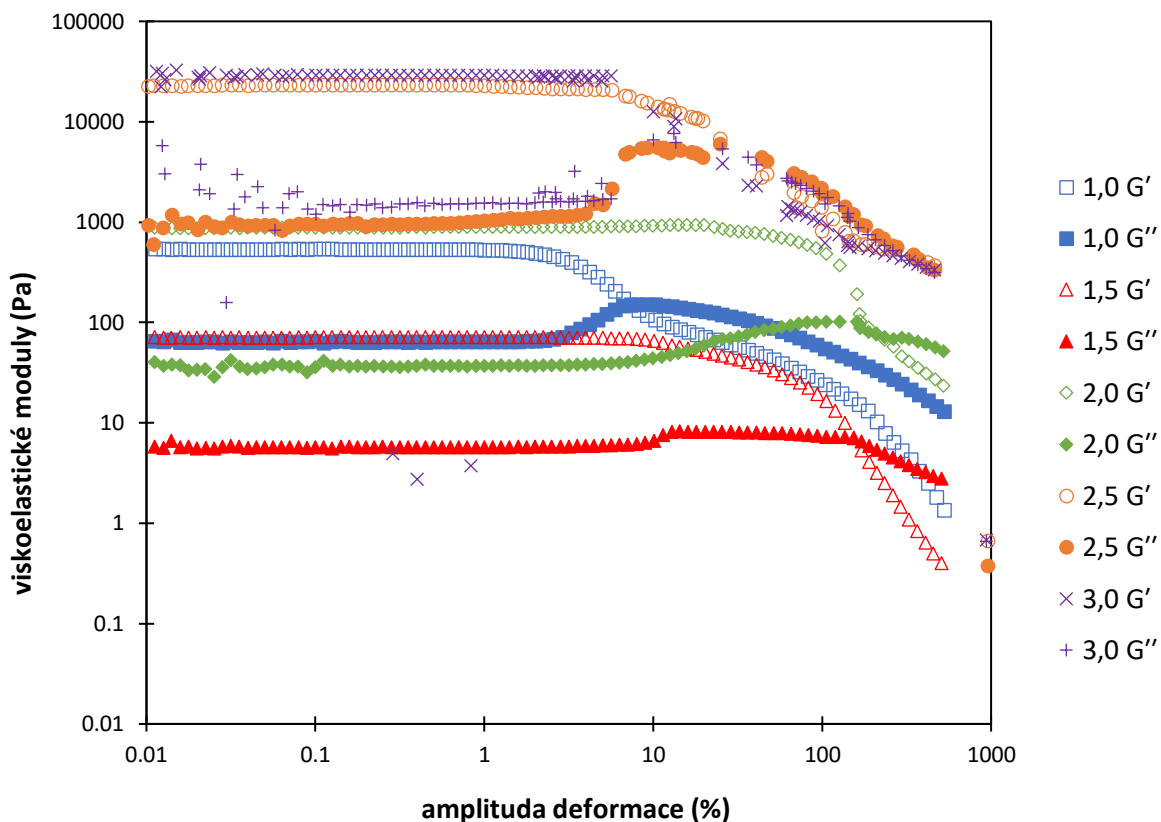
Obr. 71: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 1 \text{ M}$



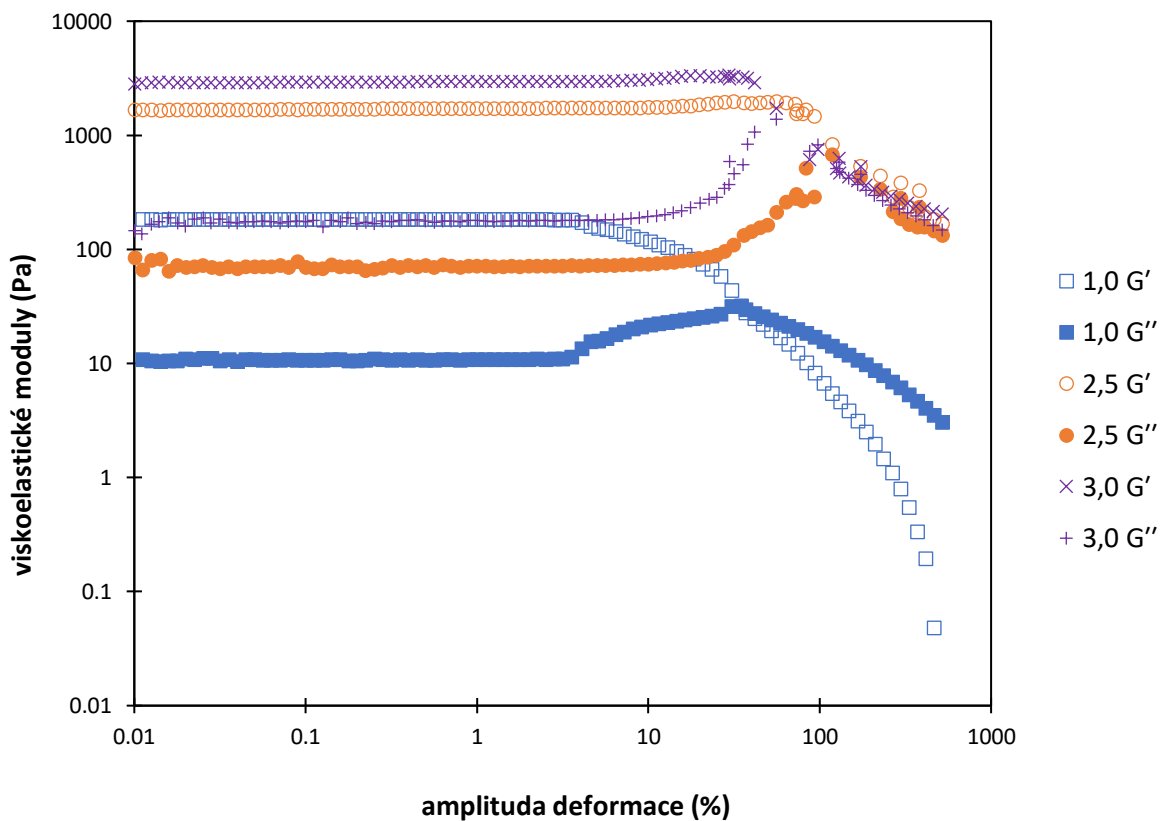
Obr. 72: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 2 \text{ M}$



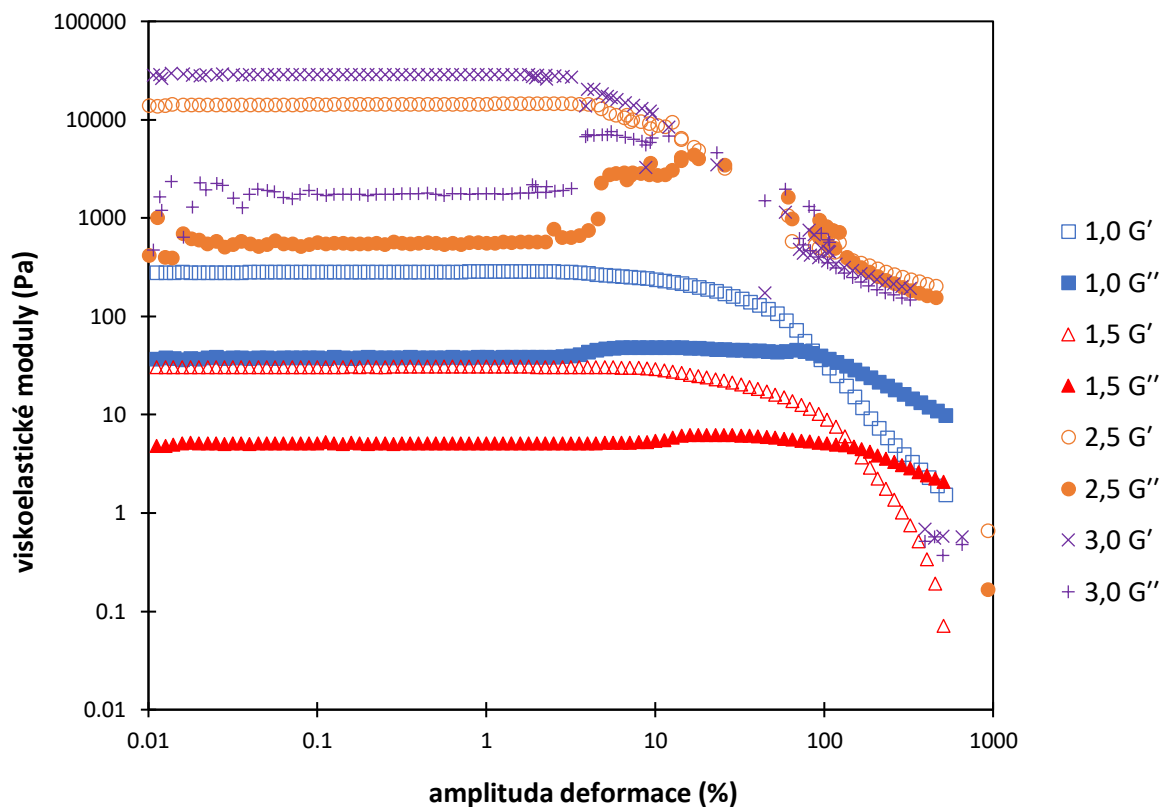
Obr. 73: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 2 \text{ M}$



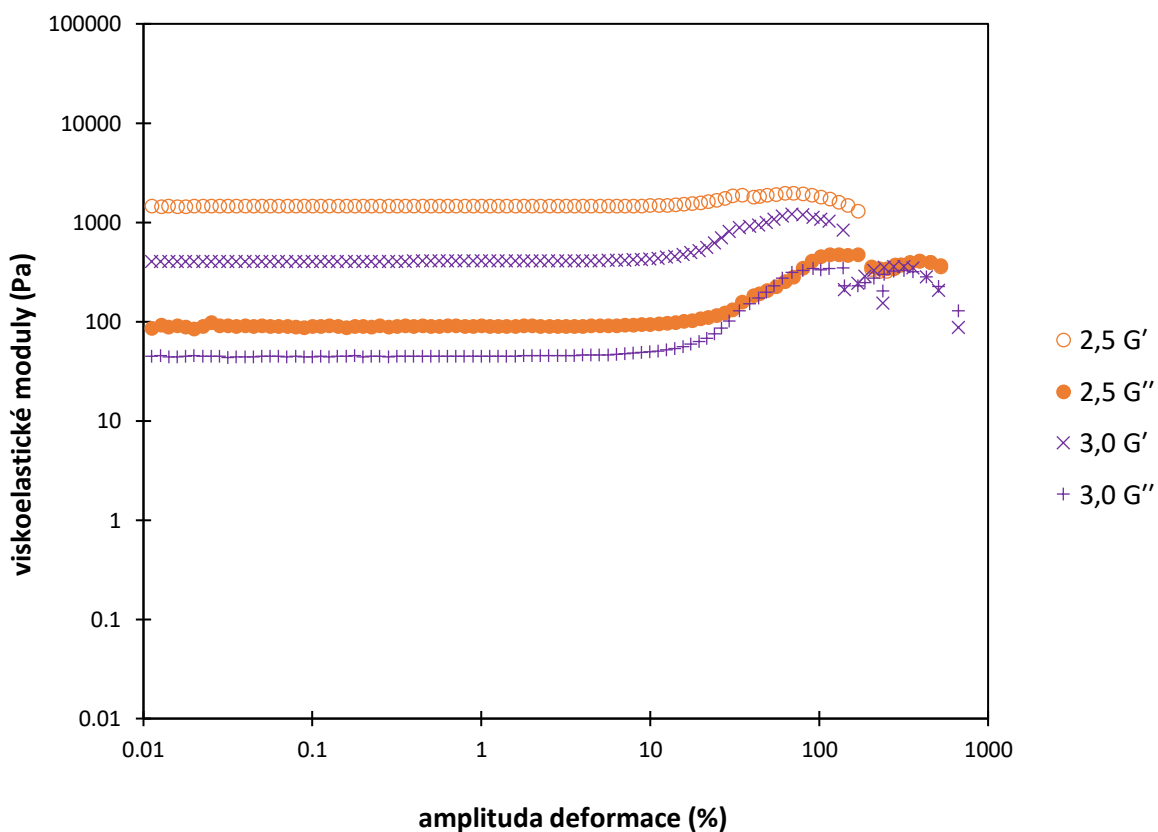
Obr. 74: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 3 \text{ M}$



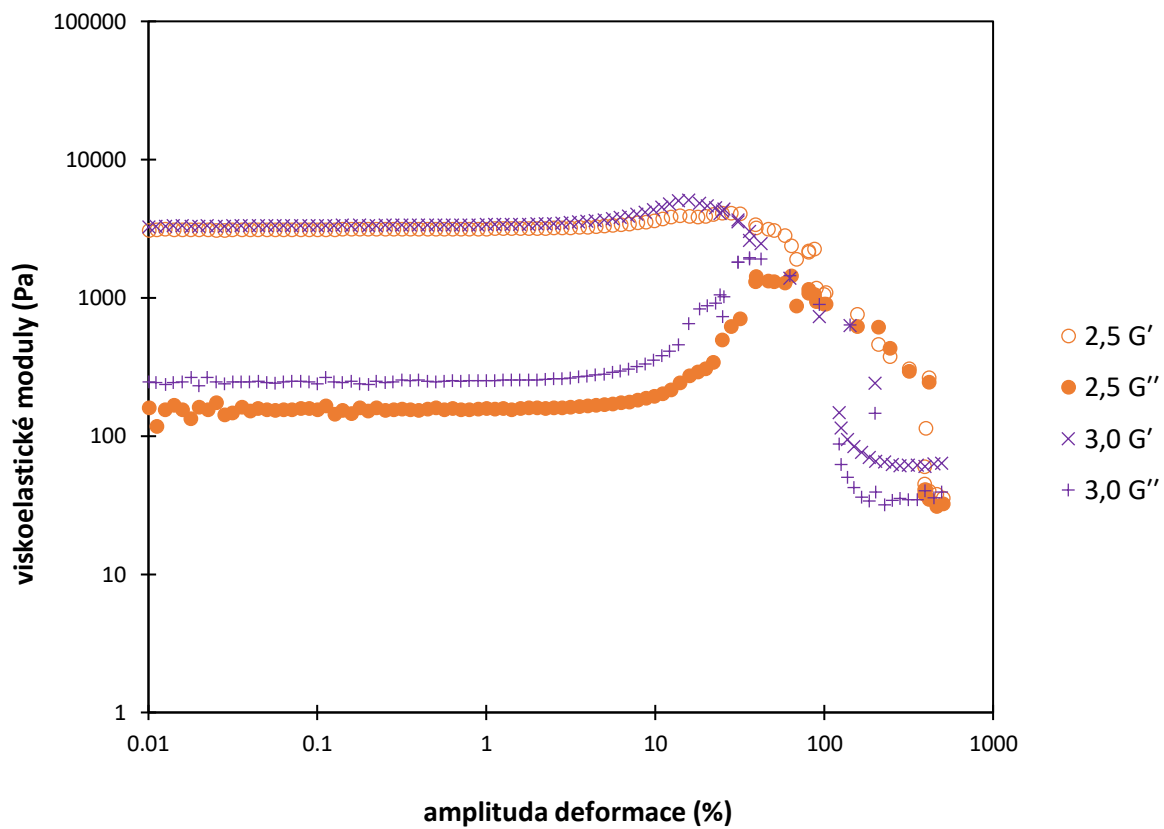
Obr. 75: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 3 \text{ M}$



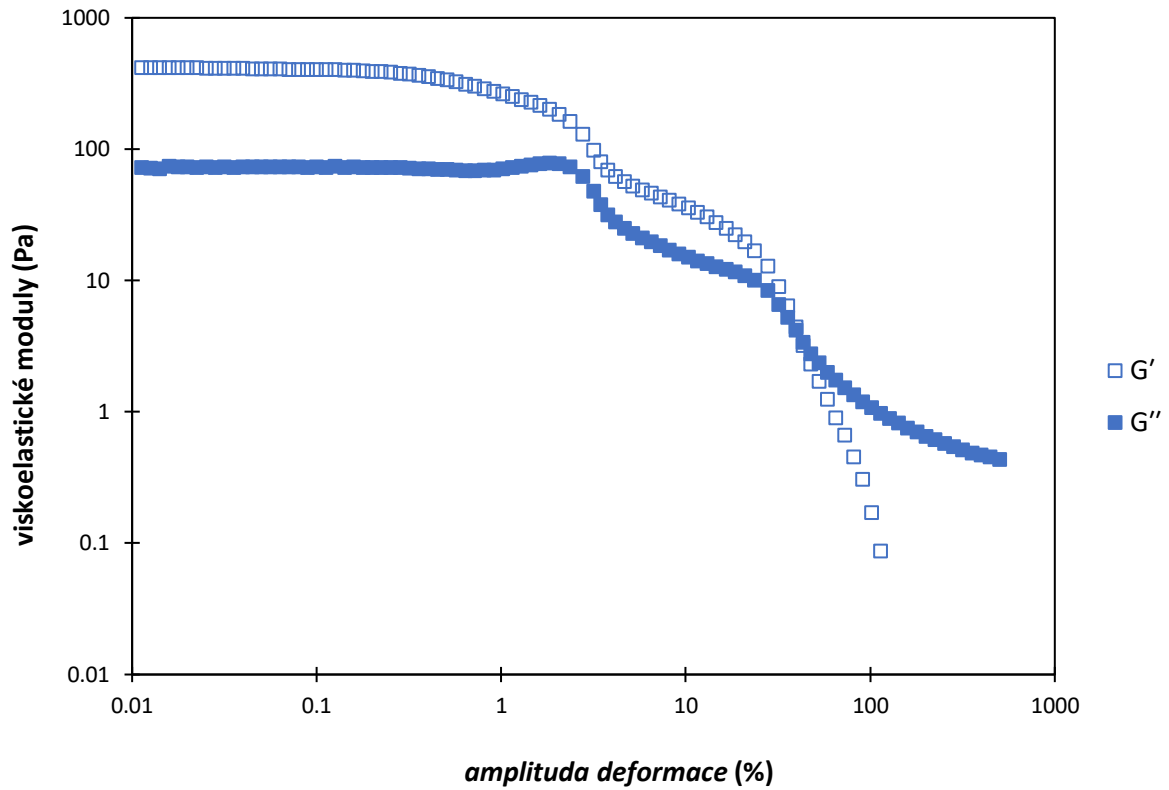
Obr. 76: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$



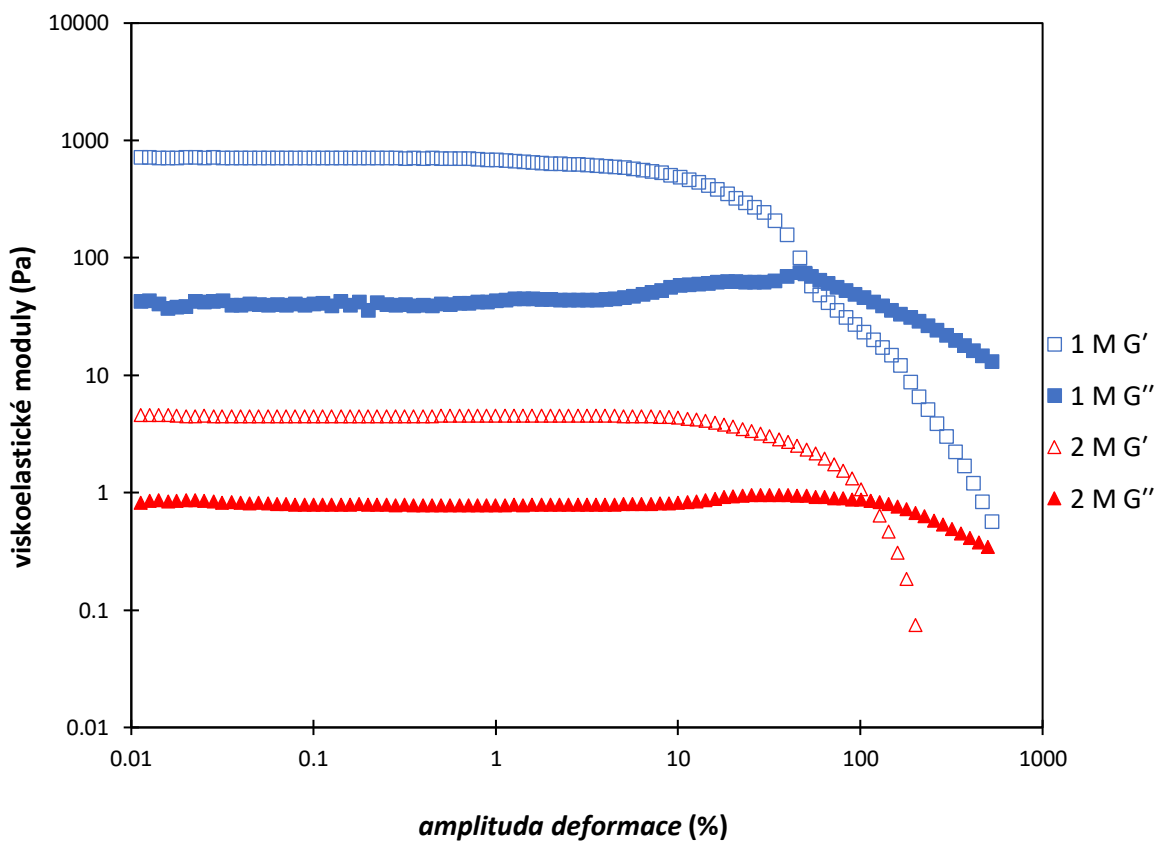
Obr. 77: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 4 \text{ M}$



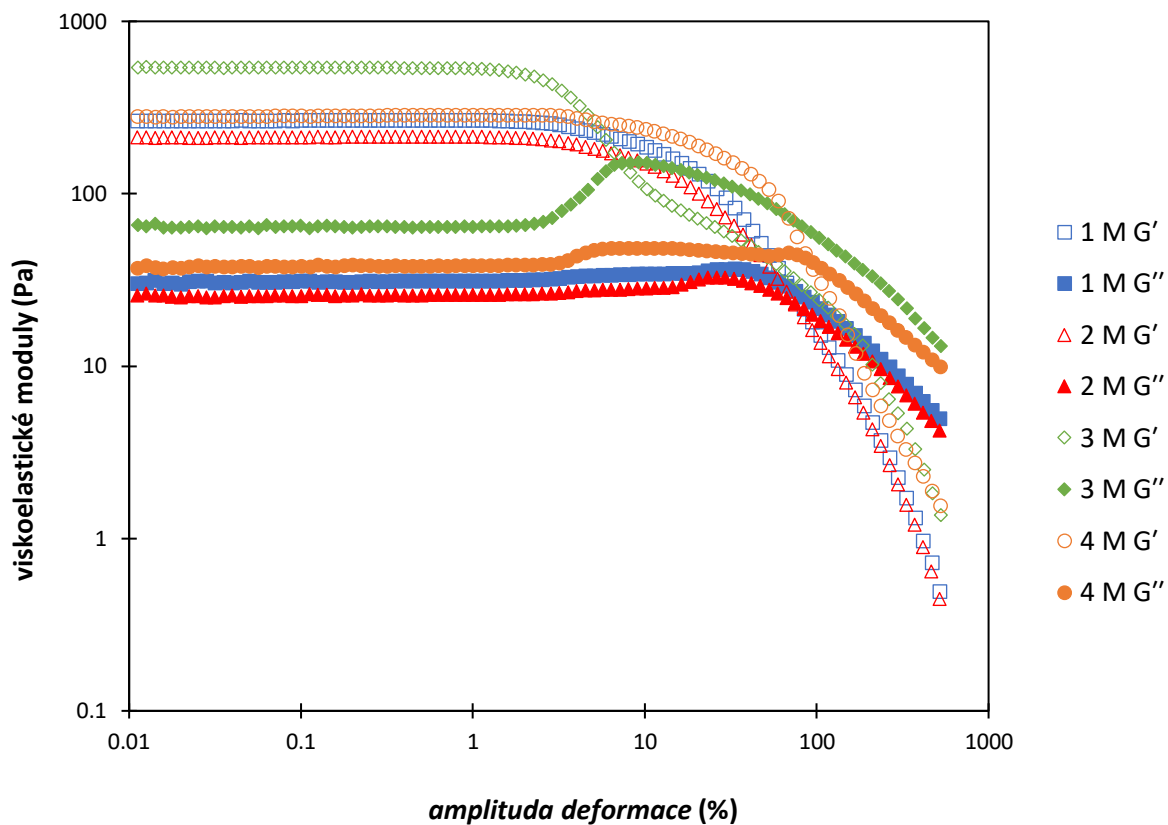
Obr. 78: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o koncentraci křemičitanů $c(\text{Si}^{4+}) = 5 \text{ M}$



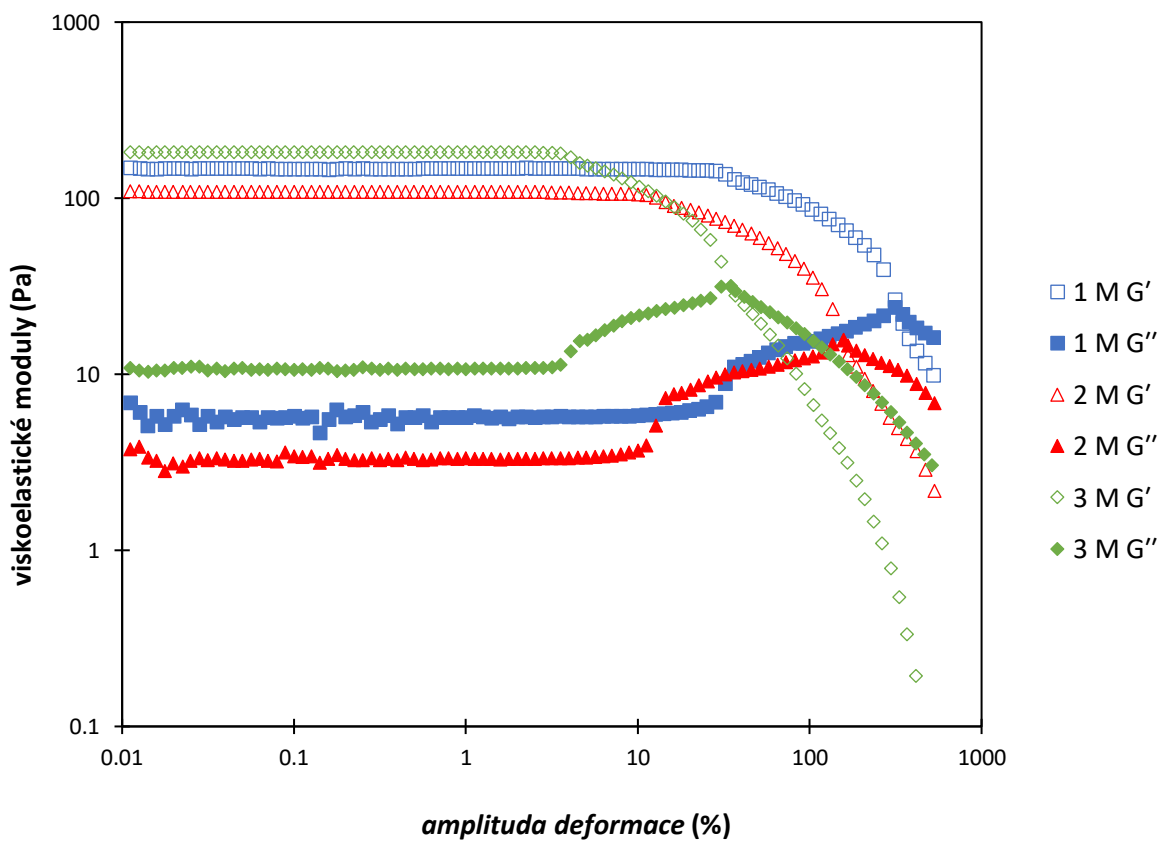
Obr. 79: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace vzorku 1NaVS_{0,5}



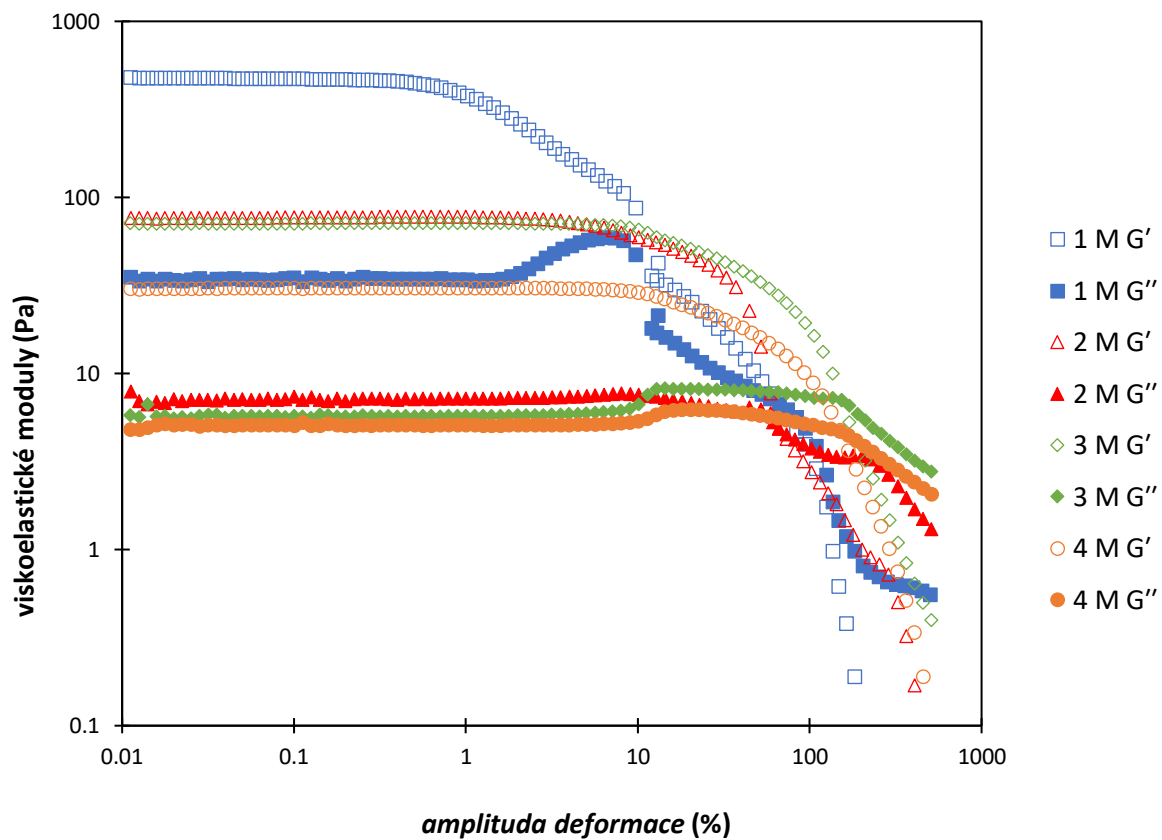
Obr. 80: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 0,5$



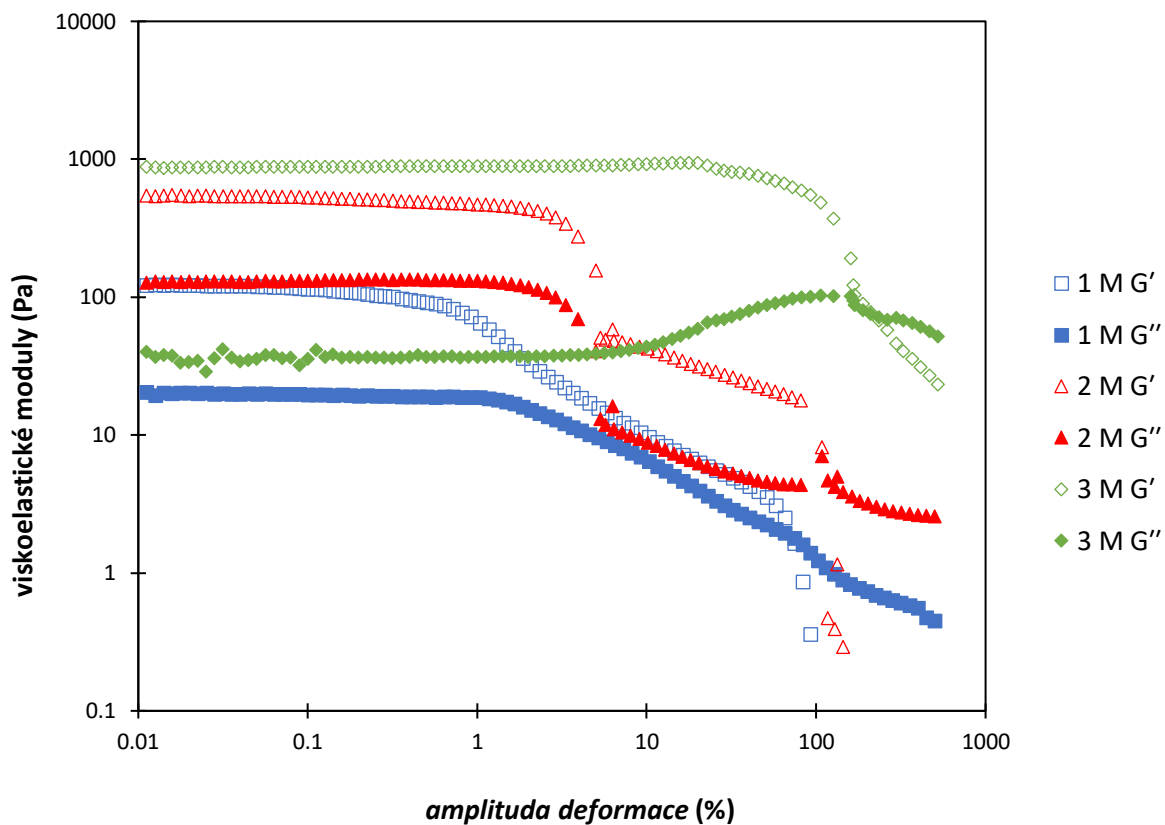
Obr. 81: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 1,0$



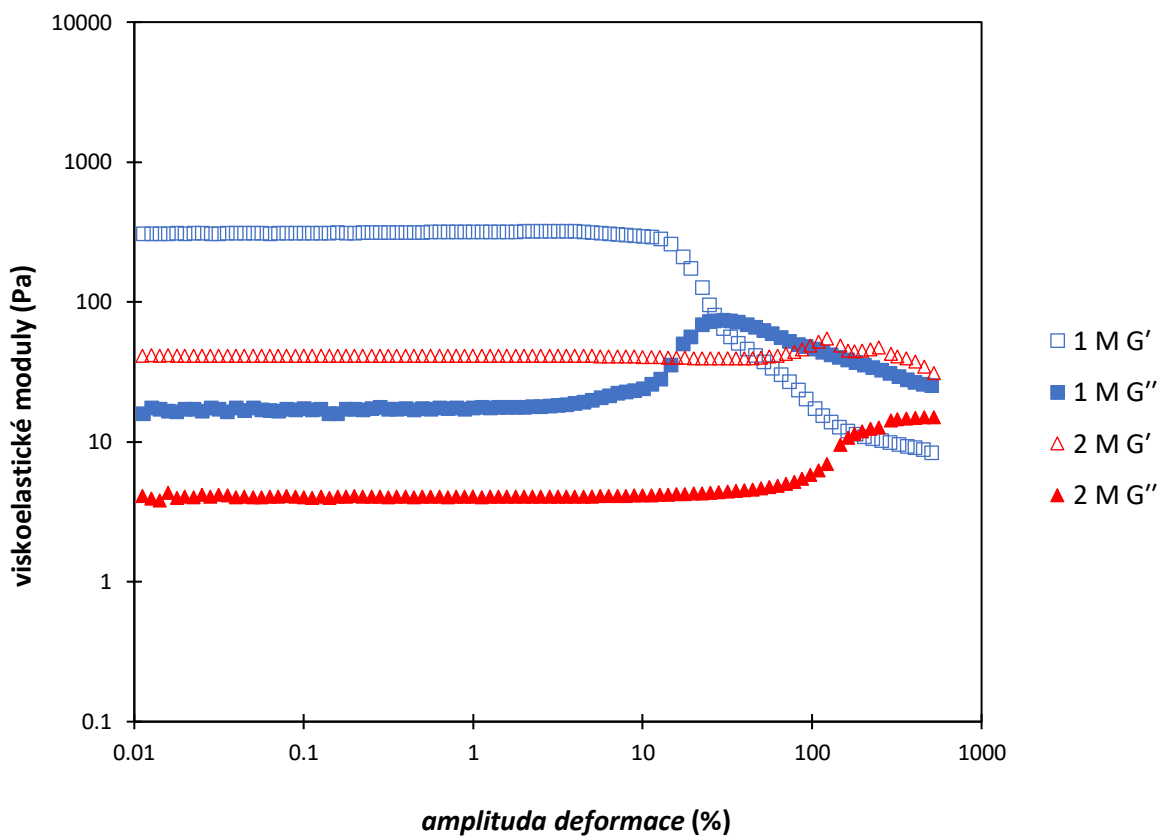
Obr. 82: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 1,0$



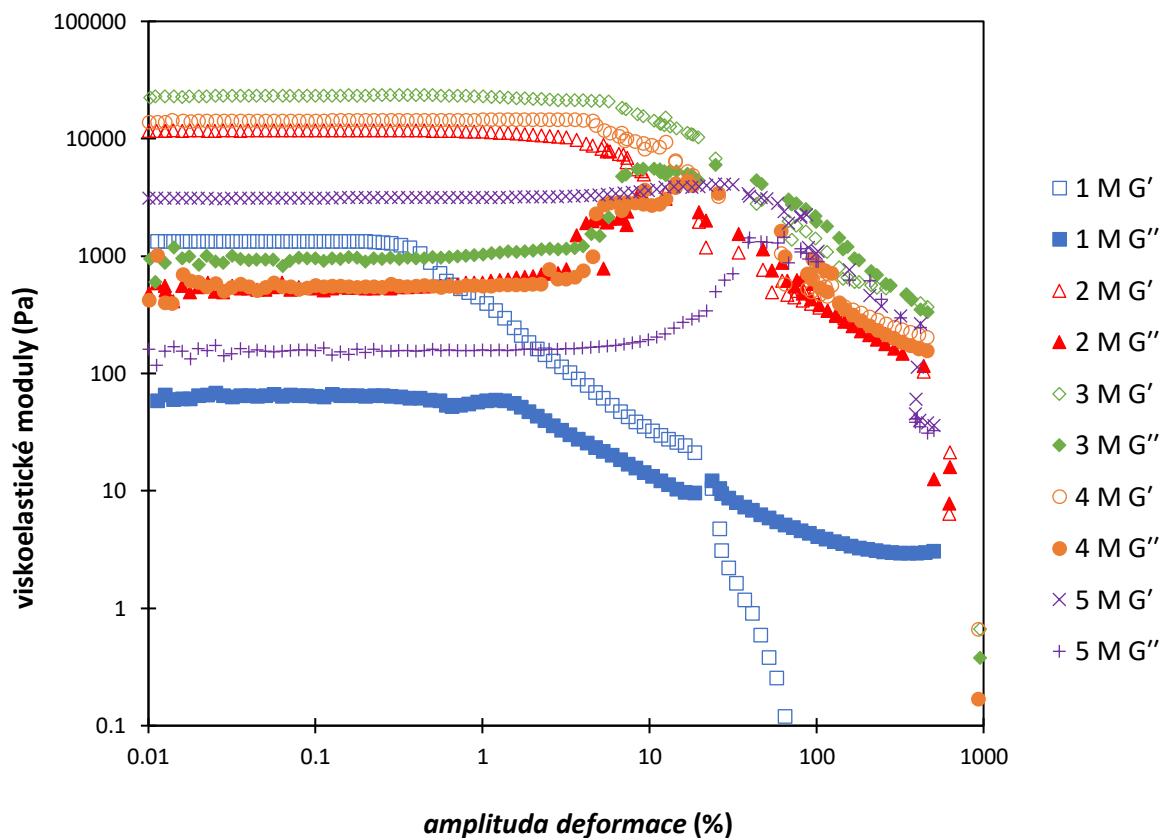
Obr. 83: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 1,5$



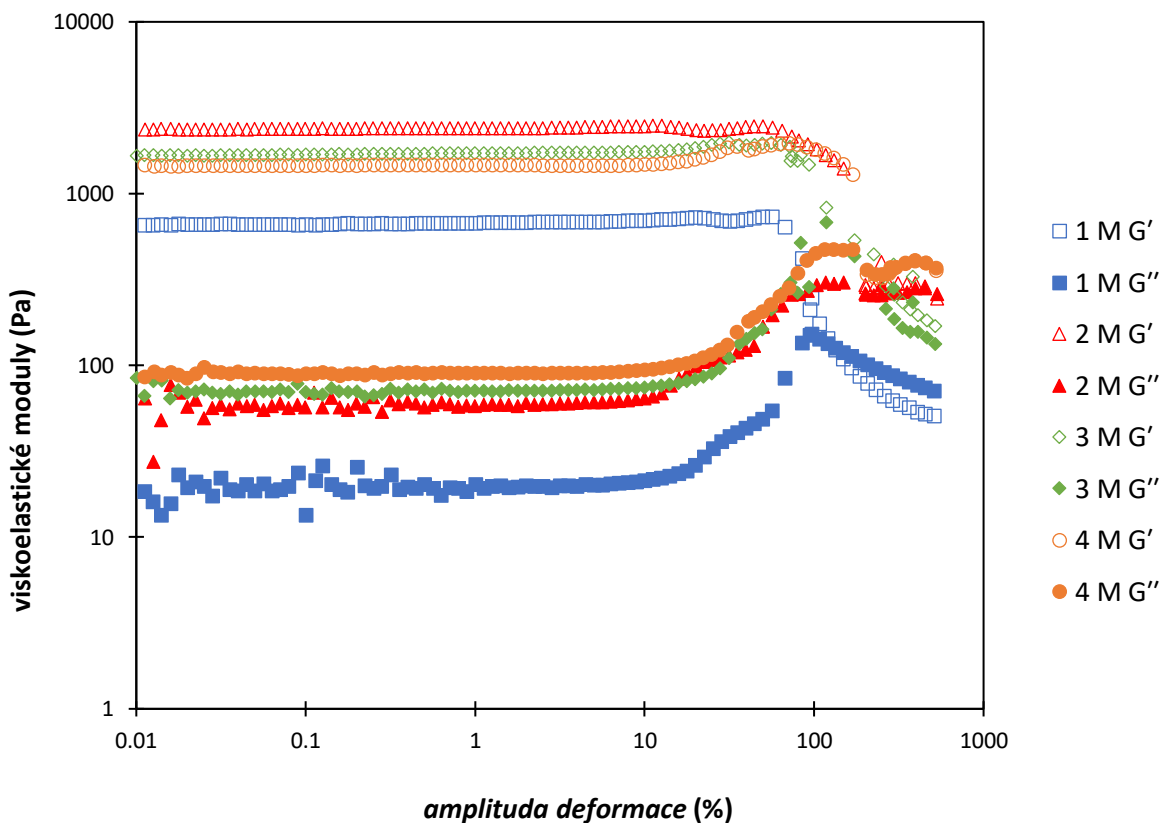
Obr. 84: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 2,0$



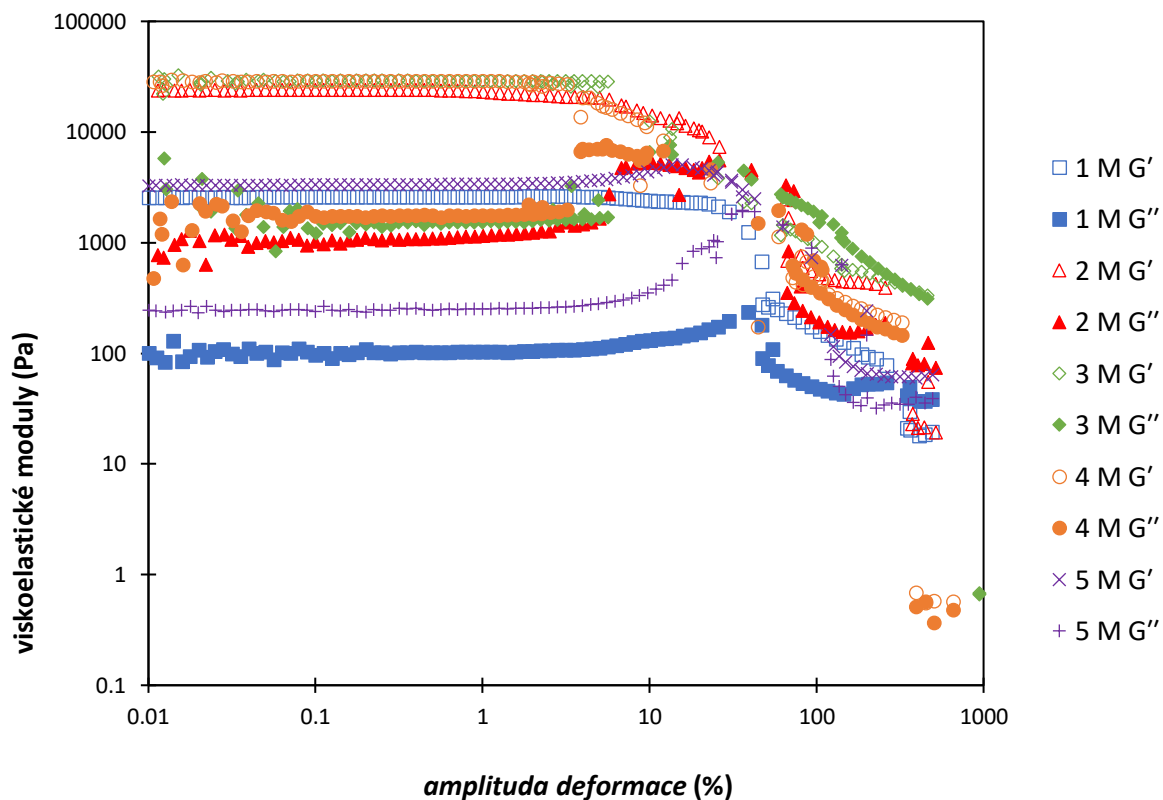
Obr. 85: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 2,0$



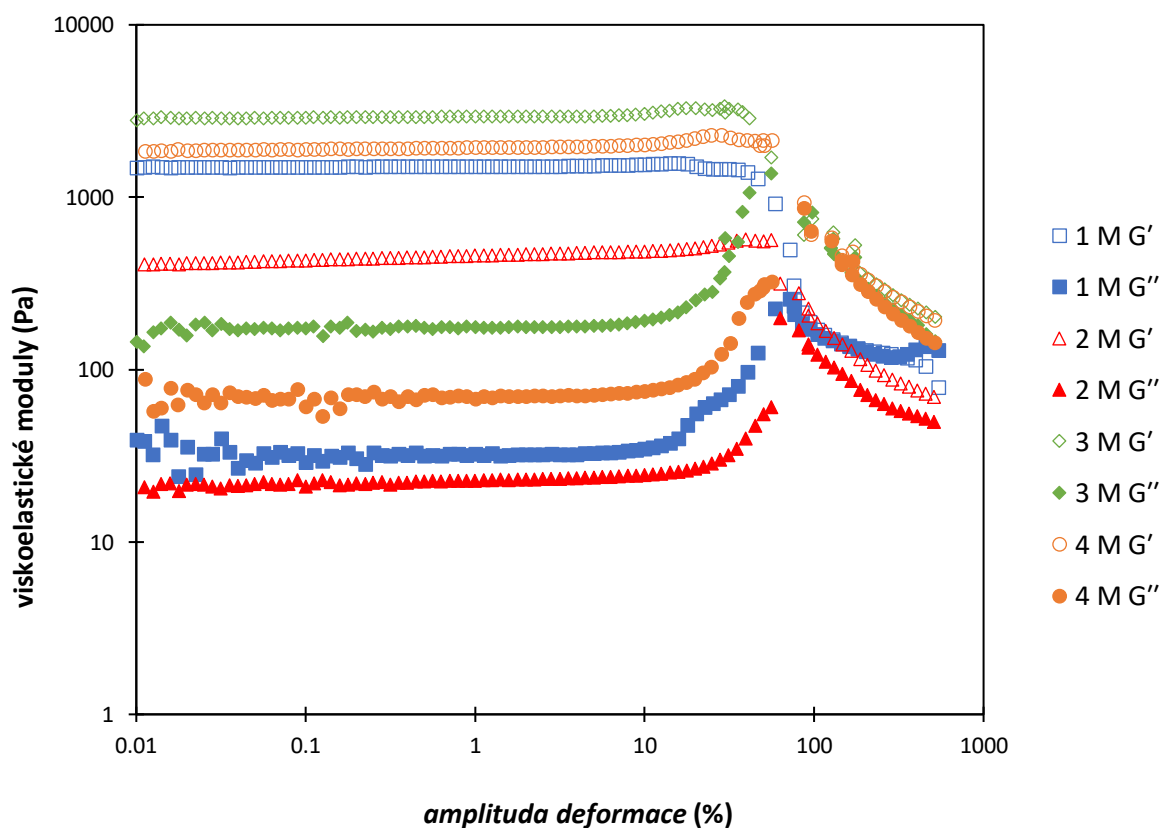
Obr. 86: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 2,5$



Obr. 87: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 2,5$



Obr. 88: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků NaVS o křemičitém modulu $M_S = 3,0$



Obr. 89: Závislost elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' na amplitudě deformace u vzorků KVS o křemičitém modulu $M_S = 3,0$