

9. DEFORMÁCIE V GÉLOCH

Gély sú málo stabilné látky podliehajúce veľkému spektru tvarových a objemových zmien. Z hľadiska praktického využitia sú tieto zmeny vo väčšine prípadov nežiadúce. Na druhej strane mnoho sól-gél produktov sa pripravuje tak, aby deformácie v géloch mali riadený priebeh a poskytovali určitý tvarovo dobre definovaný produkt.

Zmeny tvaru gélov je možné pozorovať vo veľmi rôznych podmienkach a ich veľkosť je závislá na týchto podmienkach. Vyskytujú sa pri starnutí gélov v uzavretej atmosfére, ale najmä pri ich sušení.

Deformácie gélov sú zapríčinené vnútorným pnutím, ktoré má rôzne príčiny. K najvýznamnejším patria tieto:

- polykondenzačné reakcie,
- osmotický tlak,
- sily vzniknuté v dôsledku prúdenia kvapaliny v póroch,
- kapilárne sily,
- tlak pár prchavých zložiek gélu a
- nehomogenity, vzniknuté v dôsledku koncentračných fluktuácií reakčných zložiek.

Pretože na vzniku deformácií sa podieľa niekoľko paralelne prebiehajúcich dejov, existuje problém hodnotenia príspevku jednotlivých dejov. V niektorých prípadoch je možné niektoré deje vylúčiť. Napríklad kapilárne sily sa uplatňujú iba v prípade existencie medzifázového rozhrania kvapalina – plyn, takže pri starnutí gélu v uzavretej atmosfére nasýtených pár kvapaliny, ktorá tvorí hlavnú zložku gélu, sa kapilárne sily neuplatňujú. Na druhej strane posúdiť oddelene vplyv kapilárnych síl pri sušení je obtiažne, pretože na deformáciách sa podieľajú aj iné z vyššie uvedených vplyvov. Napriek problémom s presným definovaním podielu jednotlivých dejov na deformačných zmenách v géloch, je možné konštatovať, že najväčšiu úlohu v nich majú kapilárne sily. Hlavná príčina

významnej úlohy kapilárnych síl na deformáciách v géloch je špecifická štruktúra tuhej kostry gélu, ktorá obsahuje veľmi malé póry v porovnaní s väčšinou iných tuhých látok. Kapilárne sily dosahujú v géloch značné hodnoty, často presahujúce 100 MPa. Vzhľadom na krehkú štruktúru tuhej kostry gélov, majú deformácie omnoho väčší rozsah ako u iných látok s podobnou veľkosťou pórov.

Za predpokladu, že deformácie nevedú k fragmentácii telesa gélu, tvarové deformácie sa experimentálne môžu zistiť dvoma spôsobmi. Prvý je založený na vytvorení referenčnej plošnej alebo priestorovej mriežky a deformácia sa vyhodnocuje ako časová lineárna zmena dĺžky, objemu alebo tvaru telesa gélu. Tento postup sa nazýva Eulerova metóda.

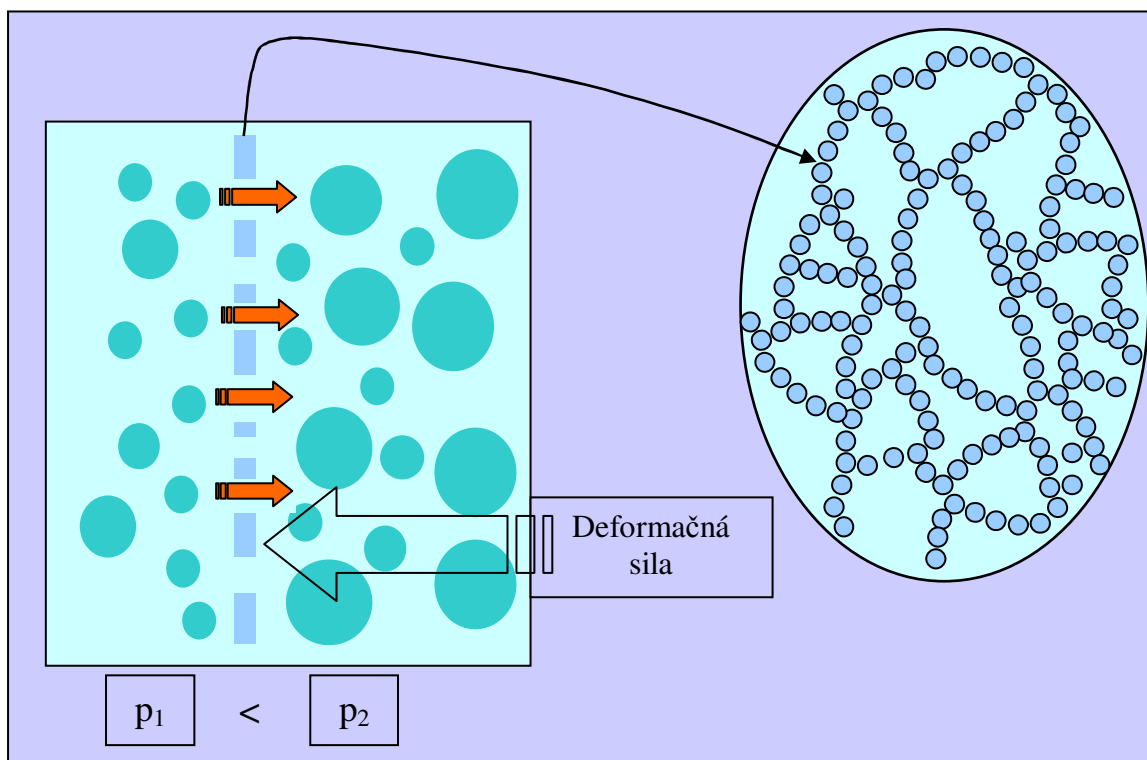
9. 1. Polykondenzačné reakcie

Pri polykondenzačných reakciách dochádza k reakcii medzi susednými -OH skupinami, viazanými na atómy kremíka a k vytvoreniu väzby -Si-O-Si-. Zmenšenie vzdialeností medzi atómami kremíka je hlavnou príčinou kontrakcie gélov. Pre posúdenie individuálneho vplyvu polykondenzačných reakcií je potrebné kontrakciu gélu sledovať v uzavretej atmosfére, pretože v opačnom prípade je výsledok polykondenzačných reakcií prekrytý inými vplyvmi, ktoré spravidla poriadkovo prevyšujú dôsledky polykondenzačných reakcií. Lineárna zmena dĺžky gélového telesa v dôsledku polykondenzačných reakcií nie je veľká a je na úrovni 10 % pôvodného rozmeru. Zvýšenie teploty kontrakciu zväčšuje; naopak, jej zmenšenie je možné dosiahnuť takými zmenami polymerizácie, ktoré znižujú aj rýchlosť polykondenzácie. To je možné dosiahnuť napríklad prídavkom organických látok sorbujúcich sa na -OH skupinách. Príkladom môže byť polymerizácia TEOS v roztoku metanolu a acetónu.

9. 2. Osmóza

Osmóza je vyrovnávanie koncentrácií roztokov s rôznou koncentráciou v dôsledku jednosmernej difúzie cez polopriepustnú membránu, prepúšťajúcu iba malé molekuly rozpúšťadla. Ku zvýšeniu tlaku dochádza na strane koncentrovanejšieho roztoku.

Polymérne štruktúry vytvárané pri gelácii je možné považovať za polopriepustné membrány, pretože pri existencii širokej distribúcie pórov rôznych veľkostných skupín, ako aj molekúl tvoriacich pravý roztok, vždy dochádza k nerovnomernému transportu v dôsledku toho že niektoré skupiny molekúl pravého roztoku zo stérických dôvodov cez polymérnu makromolekulu neprechádzajú (obr. 9. 1.).



Obr. 9. 1. Ilustrácia osmózy v géloch

Pretože deformačné zmeny v dôsledku osmózy prebiehajú paralelne so zmenami v dôsledku kondenzačných reakcií, je možné jej vplyv pozorovať iba na zmene rýchlosti kontrakcie gélov ponorených do čistej vody a koncentrovaného roztoku solí (napr. NaCl).

Iným prípadom uplatňovania osmózy sú koncentračné zmeny v géloch počas sušenia. Pri sušení dochádza prednostne k vyparovaniu prchavejšej kvapaliny, takže jej koncentrácia sa postupne znižuje a v rôznych častiach gélu dochádza ku koncentračným gradientom.

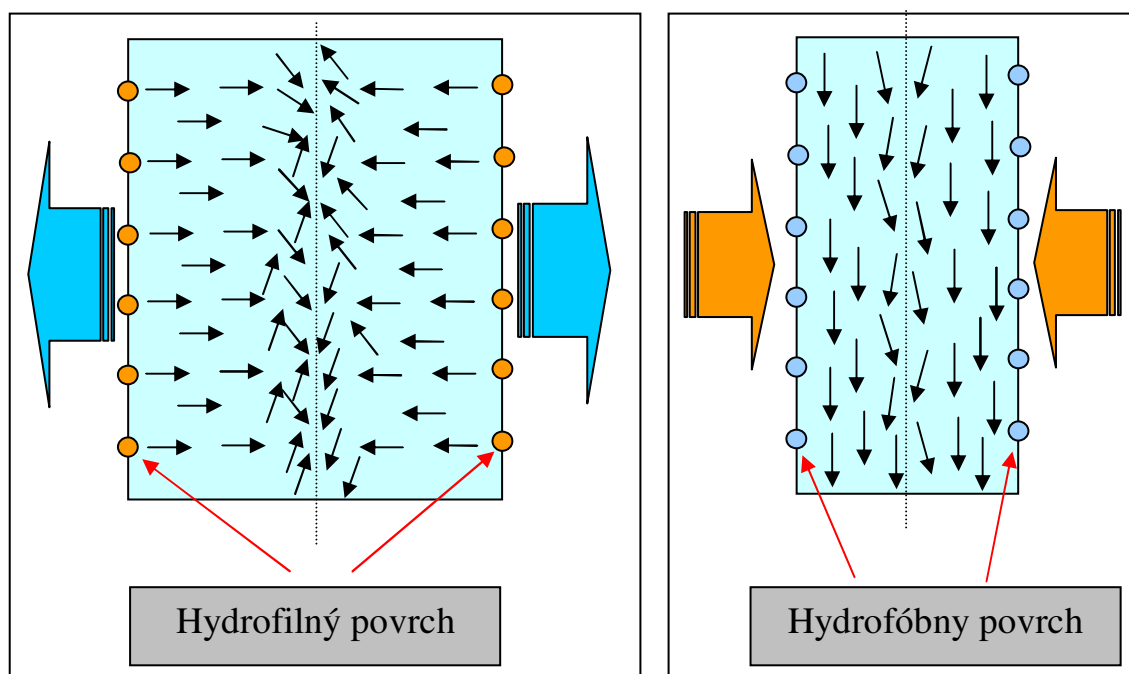
Príspevok osmózy k deformačným zmenám u kremičitých, resp. anorganických gélov (presnejšie gélov poskytujúcich anorganické produkty), nie je veľký, ak ho porovnáваме s deformáciami niektorých organických gélov. Napríklad deformácie v polyakrylamidoch spôsobujú poriadkové zmeny objemov gélov. Podobne osmóza

spôsobuje aj veľkú zmenu objemu ílov s expandujúcou štruktúrou. Napríklad u ílového minerálu montmorillonitu, (hlinitokremičitan s vrstevnatou štruktúrou), osmotický tlak vody dosahuje veľkosť niekoľkých megapaskalov.

9. 3. Orientácia molekúl kvapaliny v póroch

Vo všeobecnosti molekuly kvapalín, ktoré sa nachádzajú v malých a priestorovo obmedzených kanáloch alebo póroch, sa v tomto priestore orientujú nejakým pravidelným spôsobom. Pravidelná orientácia je však podmienená veľkosťou týchto pórov, resp. vzájomným pomerom veľkostí molekúl a pórov. V kanáloch s rozmermi na úrovni desiatok až stoviek nanometrov je tento jav dokázaný.

Obr. 9. 2. ukazuje príklad orientácie molekúl vody v kanáloch s hydrofóbnymi a hydrofilnými stenami. V oboch prípadoch sa vytvárajú rôzne typy vnútornej štruktúry kvapaliny, v dôsledku čoho vzniká väčší alebo menší tlak na steny nádoby, pričom orientácia je v oboch prípadoch opačná. Ich pôsobenie sa prejavuje vo vzdáľovaní alebo približovaní stien pórov.



Obr. 9. 2. Vznik pnutí v póroch v dôsledku synchronnej orientácie molekúl v kvapaline nachádzajúcej sa v kanáloch pórovitých telies

9. 4. Kapilárne sily

Kapilárne sily v géloch hrajú veľkú úlohu pri ich sušení a sú zodpovedné za najväčšie objemové a tvarové deformácie v géloch. Sú dva významné dôvody, prečo kapilárne sily nespôsobujú žiadne deformácie u väčšiny anorganických látok a naopak spôsobujú veľké zmeny v géloch. Prvý dôvod je relatívne slabá väzba jednotlivých štruktúrnych jednotiek gélu. Energia chemickej väzby O-Si je síce veľká ($368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), avšak vzhľadom na vysokú pórovitosť polymérneho reťazca, je počet väzieb v objemovej jednotke nízky. Druhý dôvod je vysoké zastúpenie pórov s rozmermi do 20 nm, u ktorých kapilárny tlak dosahuje poriadkovo vyššie hodnoty, ako u pórov s rozmermi nad 100 nm.

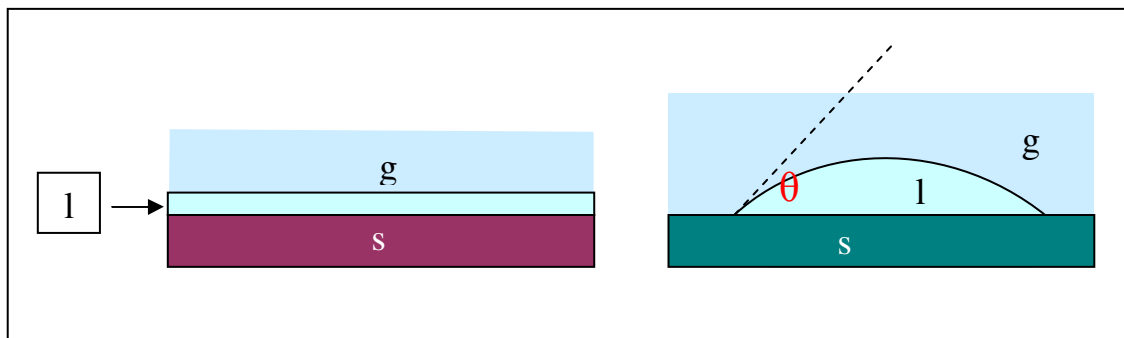
Kapilárne sily sú spôsobené nekompenzovanými silami na medzifázových rozhraniach a súvisia teda s energiou fázových rozhraní. Všeobecne je špecifická energia medzifázového rozhrania vyššia ako energia látky vo vnútri jednotlivých fáz. Ak sa na tuhej planárnej podložke vytvorí súvislý film, tak zmena špecifickej energie systému, vzhľadom na nezávislú existenciu fáz je daná vzťahom:

$$\Delta E = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv}$$

kde γ_{sl} , γ_{lv} a γ_{sv} sú špecifické energie rozhraní medzi tuhou a kvapalnou fázou (γ_{sl}), kvapalnou a plynnou fázou (γ_{lv}) a tuhou a plynnou fázou (γ_{sv}). V prípade zmáčaného povrchu, pri ktorom sa vytvára kontinuálny film, je zmena špecifickej energie $\Delta E < 0$. V opačnom prípade, keď sa vytvára kvapka na nezmáčanom povrchu, je vzťah medzi špecifickými energiami fázových rozhraní daná vzťahom, známym ako Youngova rovnica:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos(\theta)$$

kde θ je uhol vytvorený dotyčnicou na kvapke v bode styku všetkých troch fáz (obr. 9. 3.).



Obr. 9. 3. Zmáčaný a nezmáčaný povrch tuhej látky

Uhol θ má dve rôzne hodnoty pre rovnaký systém fáz. Je závislý na tom, či kvapka vzniká zmáčaním alebo sušením povrchu. Tento fakt je zodpovedný za hysterézný priebeh všetkých adsorpčných izoteriem, charakterizujúcich adsorpciu pár a plynov na tuhých povrchoch a súvisí s nedokonalou planárnosťou reálnych povrchov, ako aj prítomnosťou povrchových nečistôt.

Z hľadiska pôsobenia kapilárnych síl v géloch je dôležitá skutočnosť, že kapilárny tlak v póroch líšiacich sa priemerom je rôzny, v dôsledku čoho sú hladiny meniskusov v póroch v rôznej výške (obr. 9. 4.). Zároveň je však tlak pár nad meniskusom tiež závislý na priemere pórov (obr. 9. 5.). Tieto fakty sú zodpovedné za meniace sa lokálne podmienky pri vyparovaní kvapalín z gélov. Kapilárny tlak (P_c) je daný rovnicou:

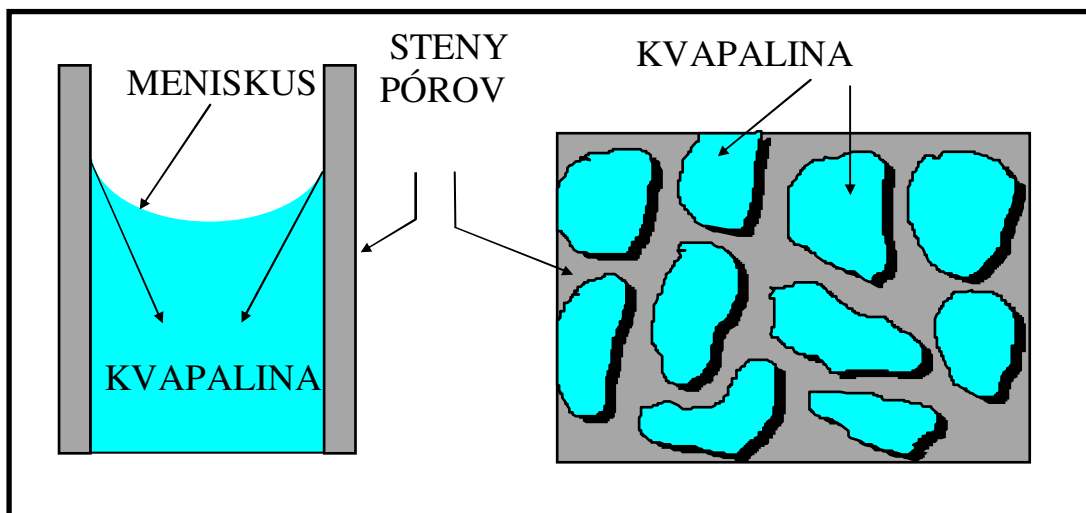
$$P_c = 2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/a = -2 \gamma_{lv} \cdot \cos(\theta)/a$$

kde a je polomer póru. Všeobecne hodnota P_c je závislá na zakrivení meniskusu (k):

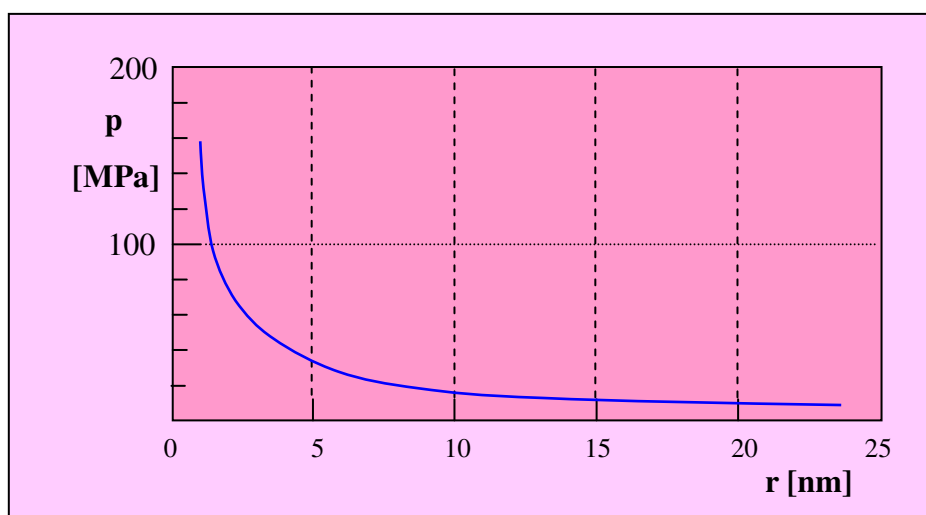
$$P_c \sim \gamma_{lv} \cdot k$$

Z hľadiska hodnotenia účinku kapilárnych síl na deformačných zmenách v géloch majú vysokú informačnú hodnotu grafické závislosti na obr. 9. 5 a obr. 9. 6. Z týchto závislostí je vidieť prudké zvyšovanie kapilárneho tlaku v póroch s veľkosťou pod 5 nm. Vidieť, že relatívny tlak pár nad konkávnym povrchom meniskusu postupne klesá od pórov s veľkosťou 20 nm po póry s veľkosťou 5 nm. Pod hranicou 5nm je však zvyšovanie kapilárneho tlaku výrazné.

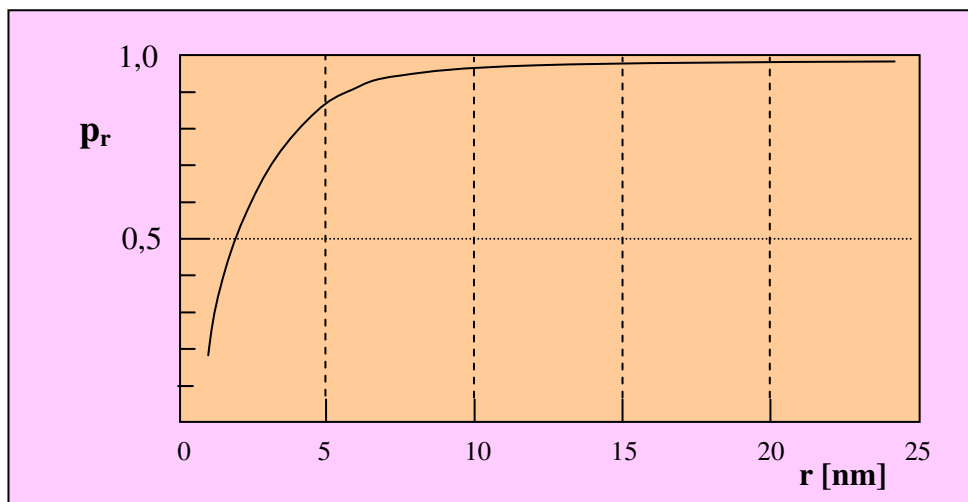
Obr. 9. 7. ukazuje deformácie v géloch, vznikajúce počas starnutia. Obr. 9. 8. a obr. 9. 9. ukazujú dôsledok pôsobenia kapilárnych síl na vnútornú štruktúru gélov.



Obr. 9. 4. Pôsobenie kapilárnych síl na steny pórov



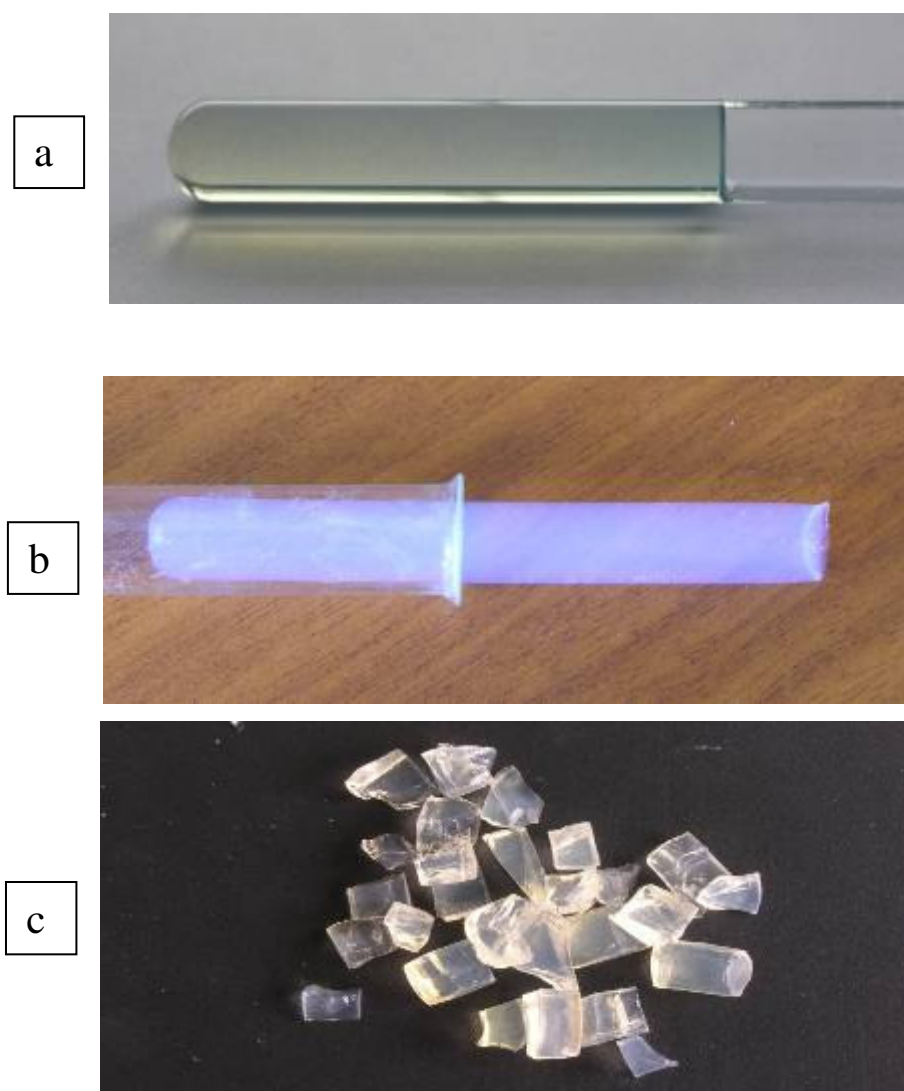
Obr. 9. 5. Závislosť kapilárneho tlaku vodných pár v závislosti od polomeru pórov



Obr. 9. 6. Relatívny tlak vodných pár v závislosti na polomere pórov



Obr. 9. 7. Ukážka deformácií v SiO_2 géle, pripravenom z TMOS, metanolu a vody, vznikajúce počas starnutia

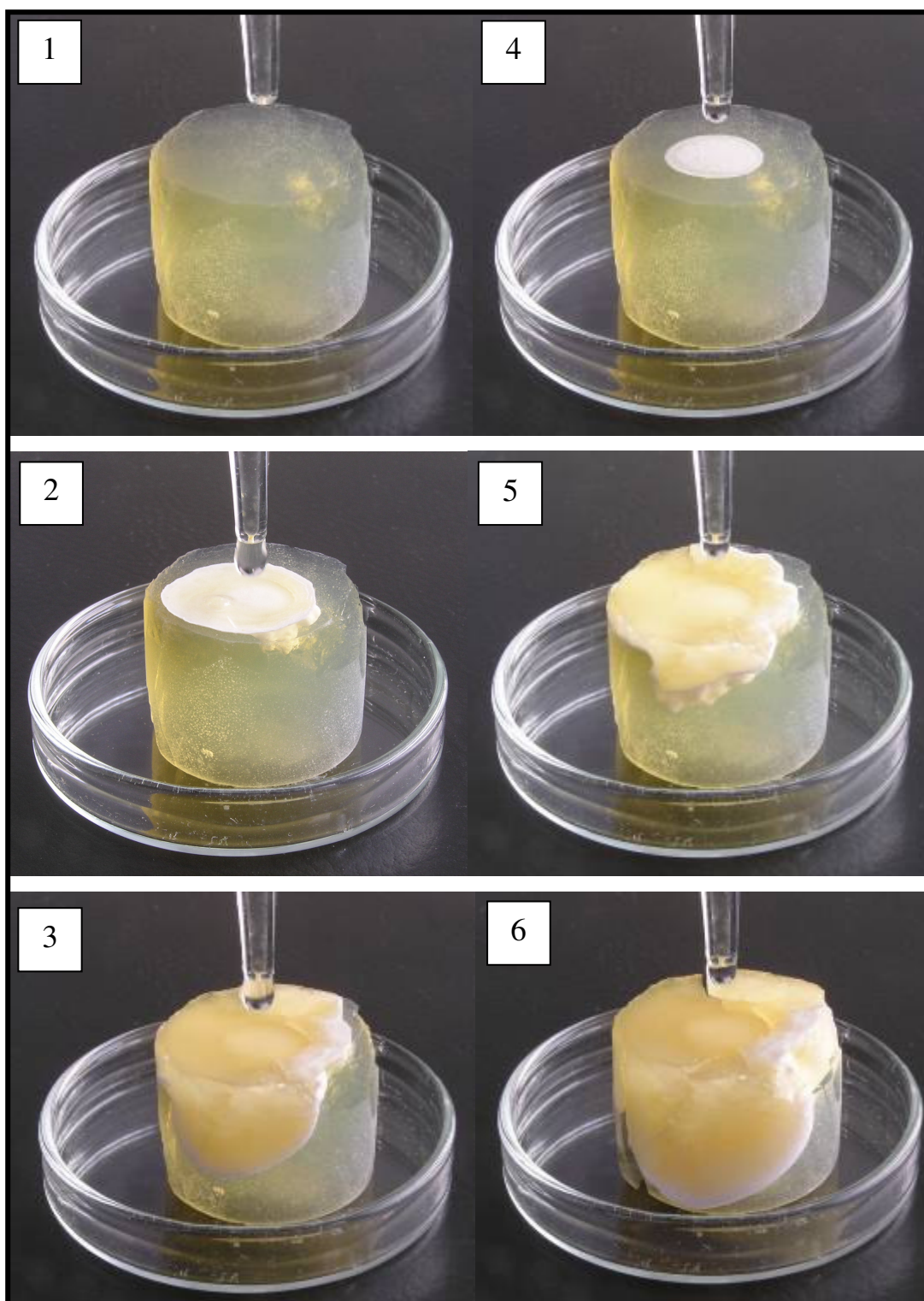


Obr. 9. 8. Ukážka vplyvu kapilárnych síl pri sušení gélov

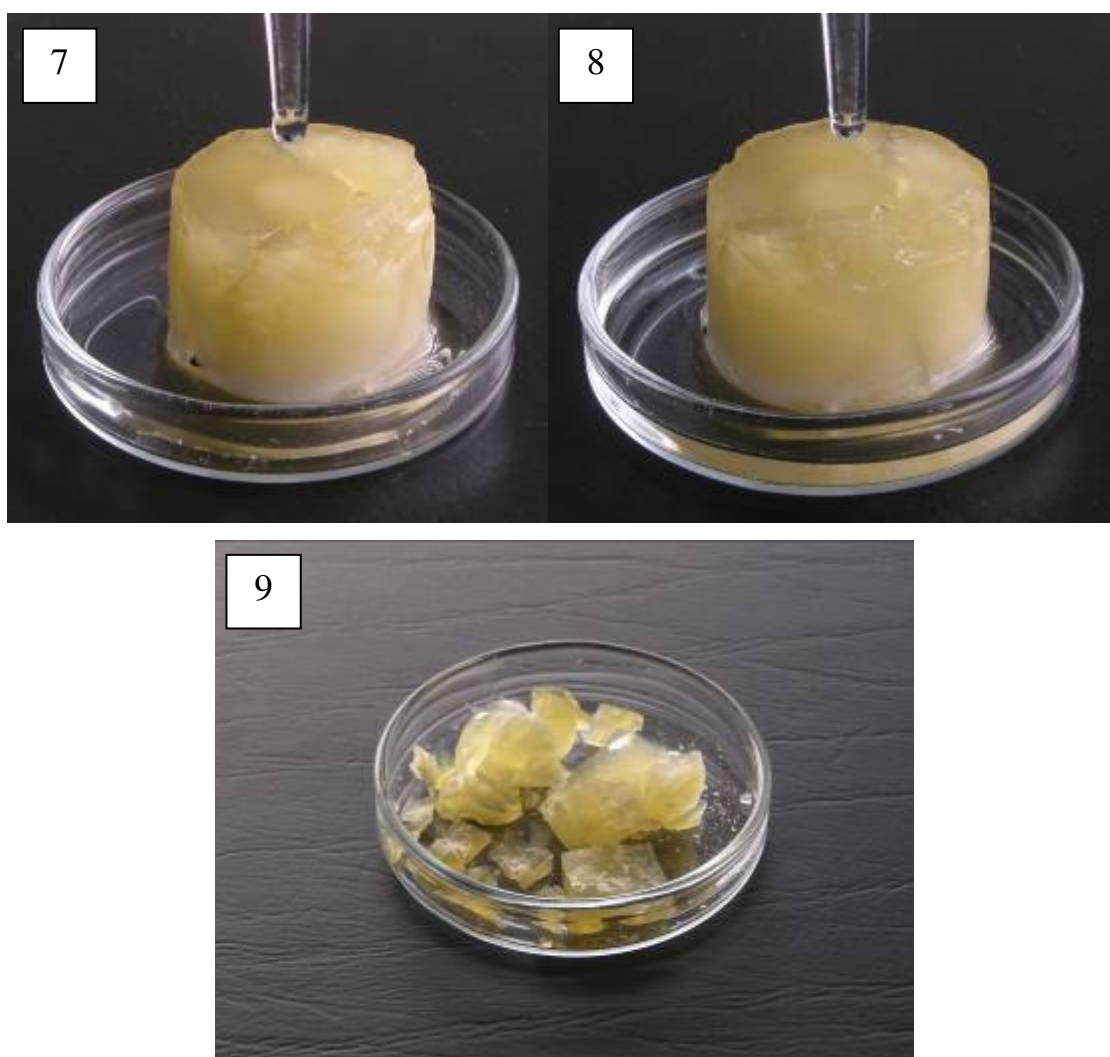
a – SiO₂ gél s obsahom 90 hmot. % vody

b – gél vysušený superkritickým sušením,
pri ktorom sa kapilárne sily neuplatňujú

c – gél vysušený pri 50 °C



Obr. 9. 9. Ukážka deštrukčného pôsobenia kapilárnych síl na vnútornú štruktúru gélov. Na obrázku sa voda prikvapkáva na SiO₂-aerogél s hustotou 0,2 g . cm⁻³ . Pretože aerogél predstavuje separovanú tuhú zložku gélu, séria obrázkov ukazuje približne rovnaký dej ako prebieha pri sušení gélov, avšak s opačným smerom



Obr. 9. 9. (pokračovanie.) Posledná snímka ukazuje opätovne vysušenie vzorku z obr. 8.