

Vliv relativní vlhkosti na vlastnosti křemičitého gelu

Ing. Adéla Peterová, doc. Ing. Petr Kotlík, CSc.

Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6-
Dejvice, peterova@vscht.cz

ABSTRACT

Consolidants based on esters of silica acid have been widely used for the consolidation of decaying stone monuments. These consolidants are prepared via the sol-gel process. The silica gel toughens the stone. But a well-known problem of the gels is that they shrink and crack during their formation and ageing. In this study, we focused on the effect of air relative humidity on the gelation time and on the time to the appearance of the first crack.

Key words:

alkoxysilane, consolidant, Dynasylan 40

ABSTRAKT

Konsolidanty na bázi esterů kyseliny křemičité jsou v hojné míře využívány pro zpevnování zdegradovaných stavebních památek. Tyto konsolidanty jsou připravovány metodou sol-gel. Výsledný křemičitý gel zajišťuje v materiálu dodatečnou pevnost. Obecně známým problémem těchto gelů je jejich smrštivost a popraskání způsobené tvorbou a zráním gelu. Cílem práce bylo zjistit vliv relativní vlhkosti vzduchu na tvorbu gelu a vzniku první praskliny v gelu.

Klíčová slova:

alkoxysilan, konsolidant, Dynasylan 40

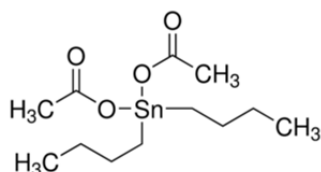
ÚVOD

Konsolidanty na bázi esterů kyseliny křemičité (alkoxysilany) jsou v hojné míře využívány pro zpevnování anorganických porézních materiálů používaných na stavebních památkách. U těchto konsolidantů molekuly esteru hydrolyzují v přítomnosti vzdušné vlhkosti nebo i z vlhkosti z konsolidovaného materiálu, následně kondenzují s dalšími molekulami esteru a vytvoří gel – 3D síť. Křemičitý gel zajišťuje v materiálu dodatečnou pevnost a tím prodlužuje jeho životnost. Obecně známým problémem těchto gelů je jejich smrštivost a popraskání způsobené tvorbou a zráním gelu v důsledku vnitřního pnutí. Tím se snižuje pojivá schopnost gelu. Tvorbu a vlastnosti gelu ovlivňuje do značné míry přítomnost vlhkosti. Proto bylo cílem práce zjistit, jaký má vliv na tvorbu gelu a vzniku první praskliny v gelu.

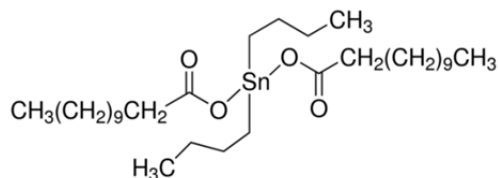
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava solu

Alkoxidový oligomer tetraethoxysilanu Dynasylan 40 (Evonik Industries AG) byl katalyzován 0,03 molárními procenty neutrálního organocínitého katalyzátoru: dibuthylcindiacetátu (DBCDA, Sigma-Aldrich, Obrázek 1) nebo dibuthylcindilaurátu (DBC DL, Sigma-Aldrich, Obrázek 2).



Obrázek 1 – Vzorec DBCDA.



Obrázek 2 – Vzorec DBCDL.

Sledování průběhu gelace a vzniku prvních prasklin

Pomocí nasycených roztoků solí byla v uzavřeném prostoru udržována definovaná relativní vlhkost vzduchu (Obrázek 3).



Obrázek 3 – Experimentální sestava pro sledování průběhu gelace.

Byly použity nasycené roztoky těchto solí – chlorid lithný (udržuje nad svým nasyceným roztokem 11 % relativní vlhkost), chlorid hořečnatý (33 %), dusičnan hořečnatý (53 %), chlorid sodný (75 %) a síran draselný (97 %). Přibližný objem jednotlivých směsí nalitých na Petriho miskách byl 2,5 ml.

Byly definovány čtyři stavy systému – sol, gelace, gel a první prasklina v gelu. První stav systému je sol, který zastupuje výchozí kapalina (Dynasylan 40 s katalyzátorem). Za počátek gelace byl určen okamžik resp. čas, kdy došlo ke zvýšení viskozity pozorovatelné pouhým okem. Když po naklonění Petriho misky směs nejevila žádné známky toku, dostala se do třetího stavu – gelu. Za začátek čtvrtého stavu gelu byl považován okamžik, když se v něm objevila první okem viditelná prasklina.

Smrštění gelů

Pomocí grafického programu ImageJ bylo vypočítáno dosažené smrštění gelu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

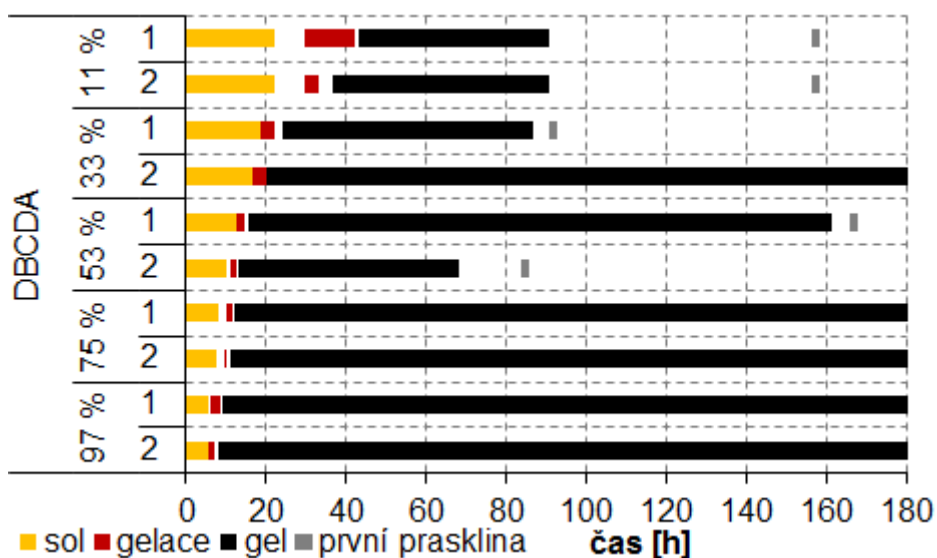
Sledování průběhu gelace a vzniku prvních prasklin

Snížená relativní vlhkost vzduchu zpomalila tvorbu gelu (přechod od gelovatění do gelu) ve všech směsích katalyzovaných DBCDA (Obrázek 4). Když se relativní vlhkost vzduchu snížila

z 97 % na 11 %, tak se doba pro vytvoření gelu zvyšuje 5 krát. Také gely vytvořené při nižší relativní vlhkosti vzduchu se méně smršťovaly.

První krok hydrolyzy je katalyzovaný vodou. Z toho důvodu se při nižší relativní vlhkosti vzduchu gel tvoří pomaleji. Delší doba gelace je vhodnější, protože do ošetřovaného materiálu může proniknout více konsolidantu. Hloubka penetrace je také zvýšena a gely méně podléhají smrštění. Proto se s použitím nižší relativní vlhkosti vzduchu může zvýšit účinnost konsolidace.

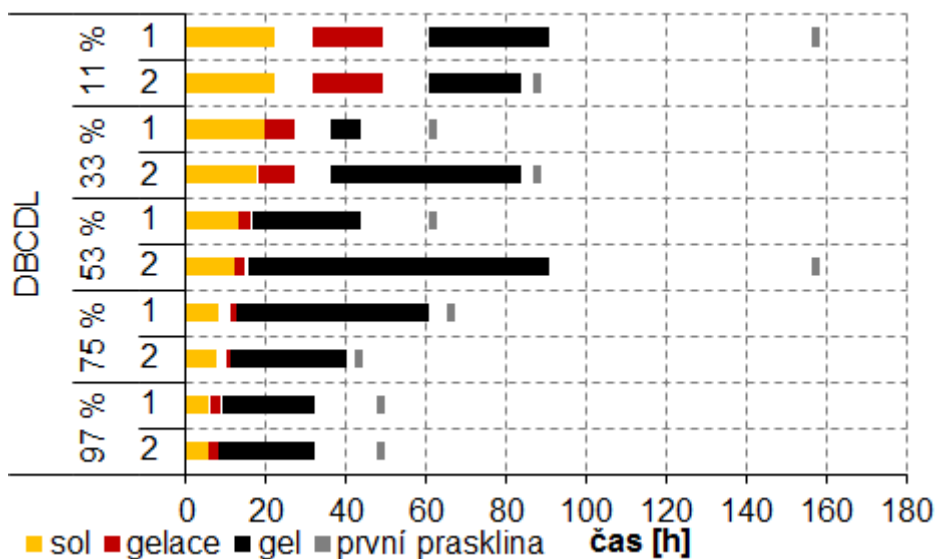
Vliv relativní vlhkosti vzduchu na tvorbu prasklin nebyl jednoznačný, i přesto, že gely vytvořené při 75 a 97 % relativní vlhkosti vzduchu nepraskly během dvaceti osmi dní. Ostatní gely totiž vykazovaly vysoké rozdíly v dobách, kdy se v nich objevily první viditelné praskliny. Například jeden ze vzorků vytvořených při 33 % relativní vlhkosti vzduchu nepraskl během dvaceti osmi dní, ale druhý vzorek praskl čtvrtý den od nalití směsi na Petriho misku. Při takové různorodosti je složité vymyslet obecné pravidlo pro vliv relativní vlhkosti na tvorbu prasklin.



Obrázek 4 – Graf průběhu gelace směsi katalyzované DBCDA. Prázdná místa označují dobu, kdy směsi nebyly pozorovány. Stav systému se nezměnil od 180 do 732 hodin, kdy měření skončilo, proto osa x končí hodnotou 180 hodin.

Snížená relativní vlhkost vzduchu zpomalila tvorbu gelu i ve všech směsích katalyzovaných DBCDL (Obrázek 5). Nicméně, doba pro vytvoření gelu byla delší, než při použití DBCDA jako katalyzátoru. Reakční rychlost může být ovlivněna sterickými efekty molekul katalyzátorů, protože laurát je mnohem větší než acetát. Mechanismus reakce a vliv sterických efektů ale nebyl prozatím potvrzen. Když se relativní vlhkost vzduchu snížila z 97 % na 11 %, tak se doba pro vytvoření gelu katalyzovaného DBCDL zvyšuje 6 krát. Podobně jako u gelů katalyzovaných DBCDA, se gely vytvořené při nižší relativní vlhkosti smršťovaly méně.

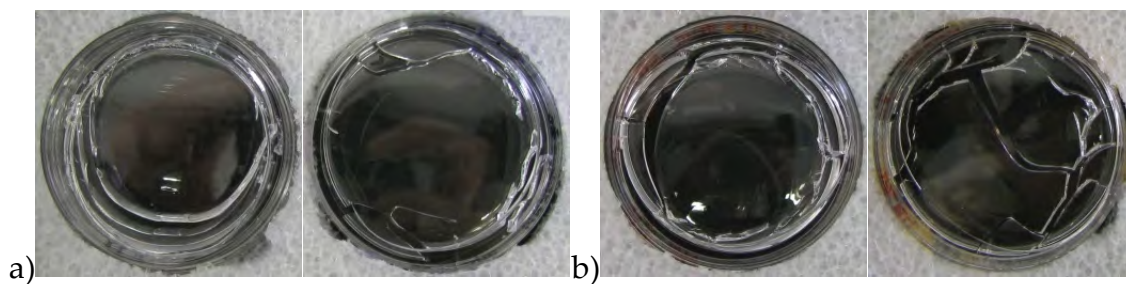
Vliv relativní vlhkosti vzduchu na tvorbu prasklin opět nevykazoval jasný trend. Na rozdíl od směsí katalyzovaných DBCDA, všechny gely katalyzované DBCDL popraskaly v průběhu prvních sedmi dnů. Časy vzniku první viditelné praskliny se výrazně lišily. Nejvyšší rozdíl byl pozorován u gelů vytvořených při 53 % relativní vlhkosti vzduchu: první gel praskl třetí den, ale druhý gel praskl až sedmý den.



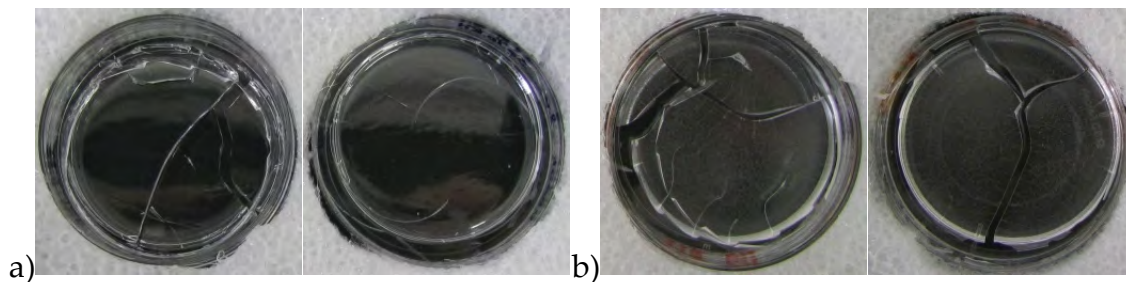
Obrázek 5 – Graf průběhu gelace směsi katalyzované DBCDL. Prázdná místa označují dobu, kdy směsi nebyly pozorovány.

Praskání gelů

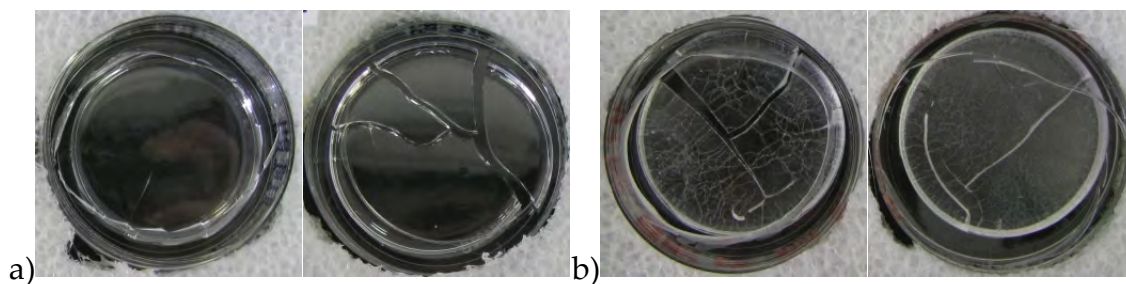
Vzhled prasklin byl srovnán na dvaceti osmi denních gelech od obou katalyzátorů (Obrázek 6–10). Některé z gelů katalyzovaných DBCDA zůstaly neporušené po celou dobu pozorování, tj. do dvaceti osmi dní. Byly to gely, které vznikly při 75 a 97 % relativní vlhkosti vzduchu a jeden z gelů vytvořených při 33 % relativní vlhkosti vzduchu. Všechny ostatní gely popraskaly v průběhu prvních sedmi dnů od nalití směsí do Petriho misek. U prvních prasklin nebyl patrný vliv použitého katalyzátoru. Na dvaceti osmi denních gelech už byl patrný rozdíl v počtu a tvaru prasklin v závislosti na použitém katalyzátoru. Gely katalyzované DBCDA popraskaly méně, než gely katalyzované DBCDL. Největší rozdíl byl mezi gely vytvořenými při 53 % relativní vlhkosti vzduchu, kdy gely katalyzované DBCDA vytvořily maximálně čtyři části a gely katalyzované DBCDL se rozpadly na drobné části.



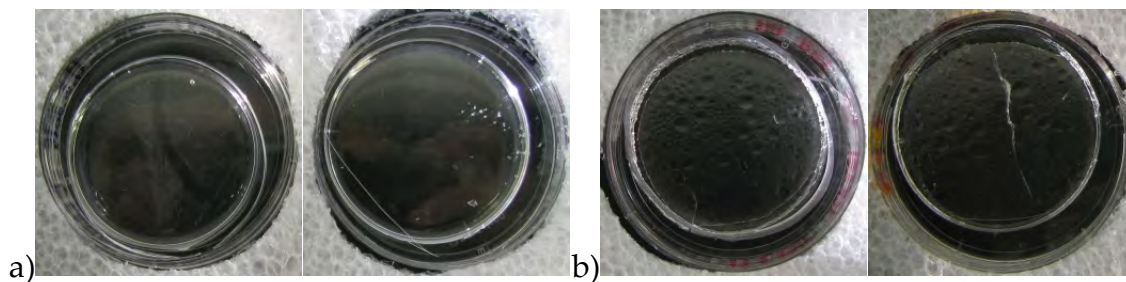
Obrázek 6 – Fotografie gelů po 28 dnech od nalití směsi tvořené při 11 % relativní vlhkosti
 a) gely katalyzované DBCDA b) gely katalyzované DBCDL.



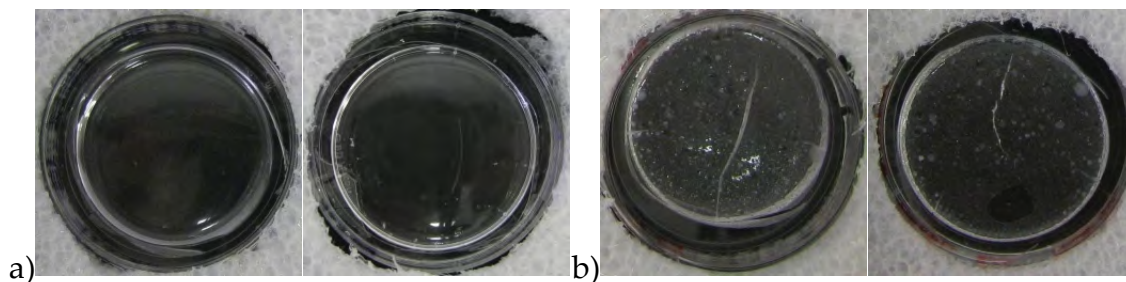
Obrázek 7 – Fotografie gelů po 28 dnech od nalití směsi tvořené při 33 % relativní vlhkosti
 a) gely katalyzované DBCDA b) gely katalyzované DBCDL.



Obrázek 8 – Fotografie gelů po 28 dnech od nalití směsi tvořené při 53 % relativní vlhkosti
 a) gely katalyzované DBCDA b) gely katalyzované DBCDL.



Obrázek 9 – Fotografie gelů po 28 dnech od nalití směsi tvořené při 75 % relativní vlhkosti
 a) gely katalyzované DBCDA b) gely katalyzované DBCDL.



Obrázek 10 – Fotografie gelů po 28 dnech od nalití směsi tvořené při 97 % relativní vlhkosti a) gely katalyzované DBCDA b) gely katalyzované DBCDL.

Smrštění gelů

Smrštění gelu bylo vypočítáno z průměrných hodnot z deseti měření obsahu gelu a Petriho misek pomocí grafického programu ImageJ (Tabulka 1). Se zvyšující relativní vlhkostí vzduchu se smrštění gelů zvětšovalo. Lze říci, že s rychlostí tvorby gelu se gely více smršťují. Této teorii odpovídá postupné přibližování hodnot smrštění gelů obou druhů katalyzátorů. S vyšší relativní vlhkostí vzduchu měly soly podobný průběh gelace. To potvrzuje i shodné smrštění gelů katalyzovaných DBCDA nebo DBCDL, u kterých probíhala gelace při nejvyšší relativní vlhkosti vzduchu stejně. Výjimkou byly gely katalyzované DBCDA tvořené při nižších relativních vlhkostech vzduchu. Tyto hodnoty nemusejí korespondovat s realitou, protože interpretace těchto gelů byla složitější z důvodu jejich popraskání na okrajích a nejasných hran.

Tabulka 1 – Procentuální smrštění gelů tvořených při různých relativních vlhkostech vzduchu.

smrštění [%]	relativní vlhkost vzduchu				
	11 %	33 %	53 %	75 %	97 %
DBCDA	14	21	29	30	30
DBCDL	18	23	26	28	30

ZÁVĚR

DBCDL katalyzoval vznik gelu pomaleji než DBCDA. Vyšší relativní vlhkost vzduchu zkracovala dobu vzniku gelu a zvyšovala smrštění výsledného gelu. Na vzniku první viditelné praskliny tento vliv nebyl potvrzený. Úpravou podmínek vzniku gelu můžeme dosáhnout minimálního smrštění a optimálního průniku konsolidantu do konsolidovaného materiálu. Tato práce je součástí výzkumu zaměřeného na vliv aditiv na vlastnosti křemičitého gelu.

Poděkování

Práce vznikla s podporou projektu č. DF11P01OVV012 *Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči* programu Ministerstva kultury NAKI a z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20/2014).