

PACS numbers: 64.70.pv, 64.75.Xc, 81.05.Kf, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 81.20.Fw, 82.70.Gg

Регулирование свойств наноструктурированных гелей на стадии выбора реагентов

Г. Г. Печерский, Е. Ф. Кудина

*Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси,
ул. Кирова, 32а,
246050 Гомель, Беларусь*

Показано, что сопоставление расчётных параметров растворимости δ , значений энергий активации структурообразования $\Delta G_{\text{стр.}}$ и pH совмещаемых растворов позволяет прогнозировать и регулировать влияние используемых химических реагентов на агрегативную устойчивость композиций и свойства образующихся гелей.

Показано, що зіставлення розрахункових параметрів розчинності δ , значень енергій активації структуроутворення $\Delta G_{\text{стр.}}$ і pH суміщуваних розчинів дозволяє прогнозувати та регулювати вплив використовуваних хемічних реагентів на агрегативну стійкість композицій і властивості гелів, що утворюються.

As shown, the comparison of calculated parameters of solubility δ , activation energies of structurization $\Delta G_{\text{str.}}$, and pH of combined solutions allows predicting and regulating the influence of the used chemical reagents on aggregate stability of compositions and properties of formed gels.

Ключевые слова: гель, параметр растворимости, время гелеобразования.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Технический прогресс отраслей промышленности в значительной мере определяется уровнем создания высокоэффективных материалов и технологий их производства. Разработка же нового материала и технологии его получения связаны с выполнением большого количества экспериментов, занимающих длительный промежуток времени и требующих значительных материальных затрат. В настоящее

время возникла необходимость более интенсивного подхода к разработке новых материалов при одновременном уменьшении затраченного времени, расхода материалов и финансовых средств. Задача может быть решена при комплексном подходе к созданию материала, основанного на прогнозировании свойств новых материалов на начальных этапах исследования. Среди широкого класса новых материалов перспективными представляются материалы, которые обладают улучшенными характеристиками и функциональными возможностями: коррозионноустойчивые, долговечные, высокоэластичные, сверхпрочные и т.д. [1, 2]. Для создания таких материалов широко используются различные соединения углерода, металлы, керамика, стеклопластики, полимеры. В последнее время возросло применение в данной области водных растворов щелочных силикатов (жидких стёкол) благодаря их низкой стоимости и доступности, пожаробезопасности, отсутствию токсичности и соответствию требованиям экологической безопасности [3–5].

В настоящее время всё большее внимание исследователей привлекает возможность модифицирования растворов щелочных силикатов с целью получения гелей. Одним из методов получения таких материалов с высокими физико-механическими свойствами является сочетание различных по природе компонентов с использованием наиболее эффективной технологии совмещения реагентов в растворе — золь–гель-синтез. Применение золь–гель-технологии обеспечивает упрощение технологической схемы синтеза, снижение энергозатрат, увеличивает степень гомогенизации реагентов и формирование материала на молекулярном уровне [6, 7].

Однако при выполнении исследований по разработке новых материалов требуется выполнение большого числа экспериментов с использованием широкой номенклатуры исходных реагентов. Кроме этого, совмещённые многокомпонентные гибридные системы нестабильны, что осложняет выполнение экспериментов [8, 9].

Исходя из вышесказанного, целью данной работы являлось изучение возможности регулирования свойств наноструктурированных гибридных гелей на стадии выбора реагентов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись совмещённые композиции на основе жидкого натриевого стекла (ЖС) марки А. В качестве модификаторов использовали водные растворы органических и минеральных кислот, спиртов, серо- и азотсодержащих реагентов, перекисные соединения. Все используемые реагенты соответствуют ГОСТам и ТУ.

Для оценки и прогнозирования совместимости выбранных реагентов с водным раствором жидкого натриевого стекла, рассчиты-

вали параметр растворимости, используя правила мольной аддитивности вкладов в величину энергии когезии энергий химических связей, которые можно оценить по структурной формуле и плотности вещества [10]:

$$\delta = \sum_i F_i (\rho / M), \quad (1)$$

где $\sum_i F_i$ — константа молекулярного притяжения при 25°C; δ — параметр растворимости; ρ — плотность вещества; M — молекулярная масса.

Для изучения процессов структурообразования в совмещённых композициях использовали реологический метод, так как энергетические функции вязкого течения структурированных систем (свободная энергия, энтропия активации вязкого течения и их производные по температуре и напряжению сдвига) служат источником информации о процессах образования и распада структур и их прочности [11, 12].

Для получения качественных закономерностей структурных превращений в совмещённых системах были построены зависимости динамической вязкости при $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ от напряжения сдвига для исходного 10% раствора ЖС и модифицированного реагентами в соотношении ЖС/Модификатор = 1,0/0,2 моль. На основании полученных данных реологических исследований рассчитывали структурную энергию активации. Расчёт энергии активации выполняли по формуле:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T — температура, К; η — динамическая вязкость (при $\tau_k = 100 \text{ Па}$), Па·с; η_0 — динамическая вязкость при достаточно высокой температуре, когда энергетический барьер можно считать полностью проницаемым.

Для выполнения процесса гелеобразования композиции нагревали при $T = 70 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3–5 часов. Измерение ВГО (времени гелеобразования) выполнялось как время, по истечению которого раствор теряет текучесть. Прочность полученных гелей измеряли через 24 часа после их образования методом пенетрации [13]. Испытания гелеобразующих составов на коррозионную активность к металлу выполняли в соответствии с ГОСТ 9.080, определение показателей коррозии и оценку результатов испытаний — по ГОСТ 9.908. Испытания адгезионной прочности соединений материал–гель–материал выполнялись на испытательной машине INSTRON 5567.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием формулы (1) и табулированных значений кон-

ТАБЛИЦА. Физико-химические характеристики и классификация модифицирующих реагентов по силе структурирующего действия на раствор ЖС.

Реагент	Формула	pH 0,2 М р-ра	ρ	δ	$\Delta G_{стр}$
Щелочной силикат натрия	$(2,9SiO_2-Na_2O)_n$	11,9	1,076	33,0	—
Группа 1: Не оказывают структурирующего действия					
Глицерин	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	5,9	1,260	35,4	2890
ПВС	$[-CH_2-CH(OH)-]_n$	6,9	1,009	22,0	2703
Группа 2: Слабое структурирующее действие					
Мочевина	$(H_2N)_2-C=O$	7,4	1,035	15,8	3808
Акриламид	$CH_2=CH-CONH_2$	7,1	1,002	13,7	3800
Тиомочевина	$(H_2N)_2-C=S$	6,7	1,011	13,0	5073
ϵ -капролактан	$C_6H_{10}ONH$	7,9	1,060	12,1	5525
Перекись водорода	H_2O_2	3,9	1,003	11,4	2803
Персульфат аммония	$(NH_4)_2S_2O_8$	6,3	1,028	11,0	4812
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	4,6	1,068	10,2	5525
Акриловая кислота	$CH_2=CH-COOH$	3,5	1,038	9,8	3808
Персульфат калия	$K_2S_2O_8$	5,5	1,030	9,6	4190
Группа 3: Сильное структурирующее действие					
Янтарная кислота	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	2,3	1,013	9,5	5525
Серная кислота	H_2SO_4	1,0	1,060	8,9	6314
Соляная кислота	HCl	1,1	1,048	8,8	6664
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	1,0	1,072	8,7	6731
Малеиновая кислота	$HOOC-CH=CH-COOH$	1,9	1,034	8,7	4238
Щавелевая кислота	$HOOC-COOH$	1,5	1,032	8,5	5073
Уксусная кислота	CH_3-COOH	2,3	1,040	8,5	6078

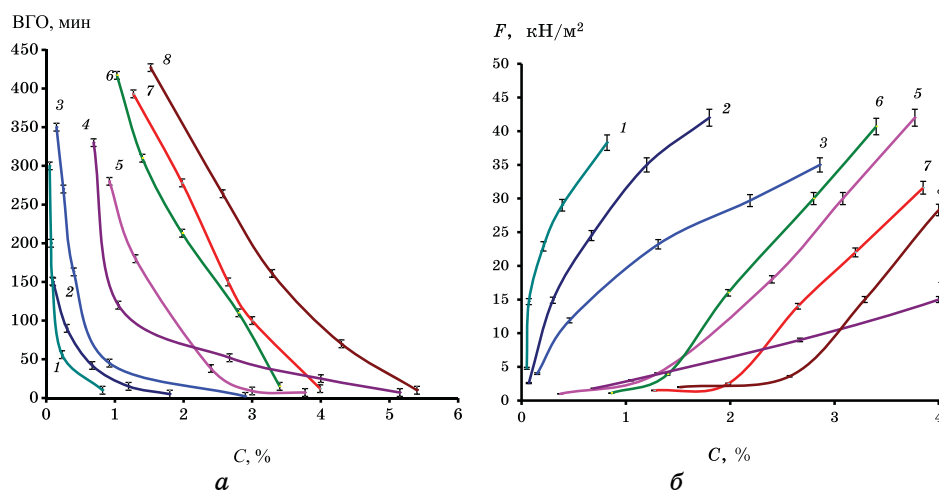


Рис. 1. Зависимость ВГО при 70°C (а) и прочности гелей (б) от концентрации кислоты в системе ЖС/Кислота: 1 — серная; 2 — соляная; 3 — ортофосфорная; 4 — янтарная; 5 — уксусная; 6 — щавелевая; 7 — малеиновая; 8 — акриловая.

стант молекулярного притяжения, для выбранных химических реагентов были рассчитаны параметры растворимости δ . При выведении уравнения для параметра растворимости [10] было сделано предположение об отсутствии специфических сил взаимодействия между совмещаемыми компонентами. Однако при наличии полярных групп или водородных связей в растворителе может возникать взаимодействие между реагентом и растворителем, что усложняет процесс совмещения реагентов. С учётом данного факта были исследованы реологические характеристики совмещённых бинарных систем и рассчитаны энергии активации структурообразования.

Применив для обработки экспериментальных и расчётных значений ρ , pH , δ , $\Delta G_{\text{стр}}$ кластерный анализ, совокупность используемых реагентов разбили на группы в зависимости от «силы» их структурирующего действия на раствор ЖС (таблица).

При модифицировании раствора ЖС выбор реагентов осуществляли с учётом установленной классификации по следующей упрощённой схеме: для повышения прочности образующихся гелей использовали реагенты из группы, оказывающей сильное структурирующее действие на раствор ЖС; для увеличения ВГО совмещённых композиций и придания гелям специфических характеристик (эластичности, упругости, способности к восстановлению формы после механических воздействий) — реагенты, оказывающие слабое структурирующее действие или не оказывающие его.

Выбор структурирующего реагента выполняли, оценивая возможность достижения максимально высокой прочности образу-

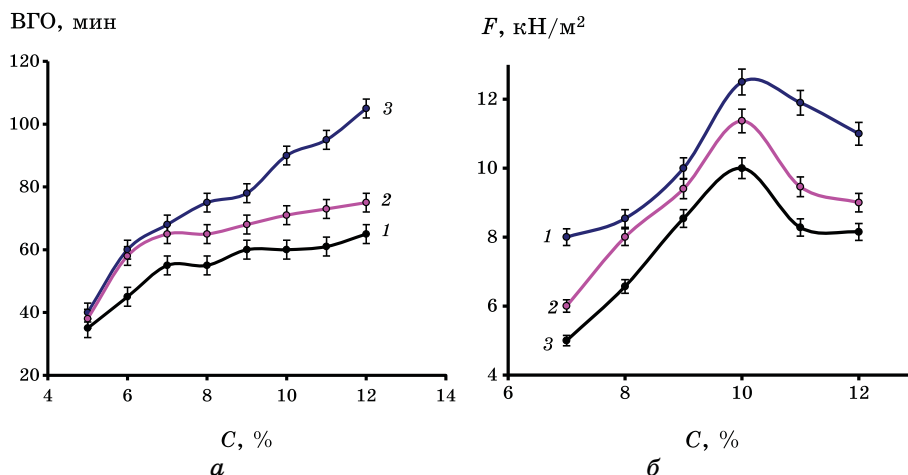


Рис. 2. Зависимость ВГО при 70°C (а) и прочности гелей (б) от содержания ГЛ в композициях ЖС/УК: 1 — 2,0/3,0; 2 — 2,0/2,9; 3 — 2,0/2,8.

щихся гелей одновременно с обеспечением широкого интервала ВГО совмещённых композиций (рис. 1).

Использованные кислоты по критерию pK_a располагаются в ряду: HCl ($pK_a = -7$) > H_2SO_4 (-3) > HOOC-COOH (1,27) > HOOC-CH=CH-COOH (1,92) > H_3PO_4 (2,12) > $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (4,21) > $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ (4,25) > CH_3COOH (4,75). Установлено, что для получения агрегативноустойчивых совмещённых композиций с регулируемым ВГО, информация о силе кислоты (величине pK_a) не является достаточной. Оптимальным по критерию расширения интервала времени гелеобразования является использование органических кислот, однако эффективные концентрации органических кислот от 2 до 8 раз превышают концентрацию неорганических кислот, необходимых для гелеобразования смеси компонентов в том же временном интервале. Анализ прочности получаемых гелей показал, что использование органических кислот не позволяет получать гели, которые характеризуются высокой прочностью и одновременно высокими значениями ВГО композиций.

Установлено, что оптимальными структурирующими реагентами ЖС, для получения агрегативноустойчивых композиций с контролируемым временем гелеобразования (до 200 мин.) и высокой прочностью (до 43 кН/м²) являются неорганические кислоты и уксусная кислота (УК). Показано, что уменьшение концентрации кислот приводит к росту ВГО, но при этом происходит снижение прочности образующихся гелей из-за недостатка структурирующего агента.

Исследования показали, что повышение деформационно-

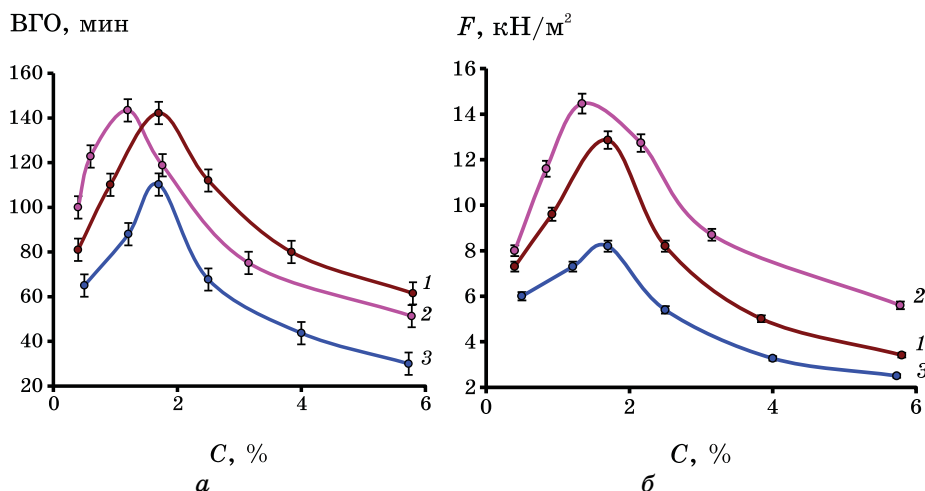


Рис. 3. Зависимости ВГО композиций ЖС/АК/ИП (а) и прочности образующихся гелей (б) от типа и концентрации ИП: 1 — $K_2S_2O_8$; 2 — H_2O_2 ; 3 — $(NH_4)_2S_2O_8$.

прочностных характеристик гелей на основе бинарных композиций ЖС/Кислота путём изменения соотношения компонентов невозможно. Для достижения этой цели необходимо введение новых ингредиентов со специфическими свойствами.

Гелеобразующая композиция ЖС/УК. Для получения гелеобразующей композиции использовали сильный структурирующий реагент из 3 группы модифицирующих реагентов (табл.) — УК. Исследования показали, что возможность получения геля состава ЖС/УК с высокими значениями прочности ограничивается низкими значениями ВГО. Для расширения интервала гелеобразования в состав ввели реагент, не оказывающий структурирующее действие на раствор ЖС — трехатомный спирт глицерин (ГЛ) (рис. 2).

Установлено, что введение ГЛ в количестве $10,0 \pm 0,5\%$ приводит к росту прочности образующихся гелей (до $12,5 \text{ кН/м}^2$). Содержание ГЛ в композиции от 7% до 12% приводит к увеличению ВГО с 70 до 105 минут при минимальной концентрации УК. Оптимальными концентрациями ГЛ, с точки зрения максимального увеличения ВГО композиций и прочности гелей, является 10,0%. Дальнейшее повышение концентрации ГЛ ведёт к снижению прочности и повышению стоимости образующихся гелей. Отмечено, что сильным структурирующим фактором в исследуемых системах является УК, а ГЛ играет роль стабилизатора композиции ЖС/УК.

Гелеобразующая композиция ЖС/Неорганическая кислота. Для получения второй гелеобразующей композиции использовали сильные структурирующие реагенты, значения параметра раство-

римости которых, более чем в три раза отличается от ЖС, — неорганические кислоты (соляную, серную, ортофосфорную). Установлено, что системы ЖС/Неорганическая кислота могут быть использованы для получения стабильных при стандартных условиях композиций, способных при нагревании образовывать однородные гели. Однако низкие физико-механические характеристики (низкая прочность, хрупкость, отсутствие способности к самовосстановлению формы после снятия нагрузки) ограничивают области применения данных систем.

Для получения композиций и гелей с повышенными физико-механическими характеристиками использовали неопределённую карбоновую кислоту — акриловую (АК). АК относится к группе реагентов, оказывающих слабое структурирующее действие на раствор ЖС, хорошо смешивается с водой, при повышении температуры и наличии инициаторов полимеризации (ИП) образует полиакриловую кислоту $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$. Инициатор полимеризации выбирали с учётом химических свойств, доступности, низкой стоимости, технологичности применения.

Так как для повышения физико-механических характеристик использовали реагенты из группы оказывающих слабое структурирующее действие на ЖС, которые не должны снижать значения ВГО композиций, были исследованы зависимости ВГО композиций (рис. 3, *а*) и прочности образующихся гелей (*б*) от концентрации используемых ИП.

Установлено, что использование в качестве ИП $(NH_4)_2S_2O_8$ при тех же концентрациях, что H_2O_2 и $K_2S_2O_8$, менее эффективно (низкие значения ВГО и прочности гелей) из-за наличия ионов аммония в водных растворах, которые ускоряют процесс гелеобразования ЖС. При концентрации ИП 1–2% достигаются максимальные значения ВГО и прочности гелей, при превышении оптимальной концентрации ИП происходит резкое снижение этих показателей. Способность H_2O_2 разлагаться при нагревании на свету с образованием кислорода и активно реагировать с горючими материалами и восстановителями приводит к опасности возникновения пожара и взрыва. Это препятствует широкому практическому применению этого реагента.

Исходя из анализа полученных данных для дальнейших исследований была выбрана композиция ЖС/АК/ $K_2S_2O_8$, на базе которой возможно получение гелей с удовлетворительными показателями ВГО (140 мин.) и прочности гелей (до 13 кН/м²).

Для повышения прочности образующихся гелей в гелеобразующую композицию ЖС/АК/ $K_2S_2O_8$ вводили реагенты, оказывающие сильное структурирующее действие на раствор ЖС, — неорганические кислоты.

В результате было установлено, что наибольшие значения ВГО имеют гелеобразующие композиции, содержащие HCl или H_3PO_4 в

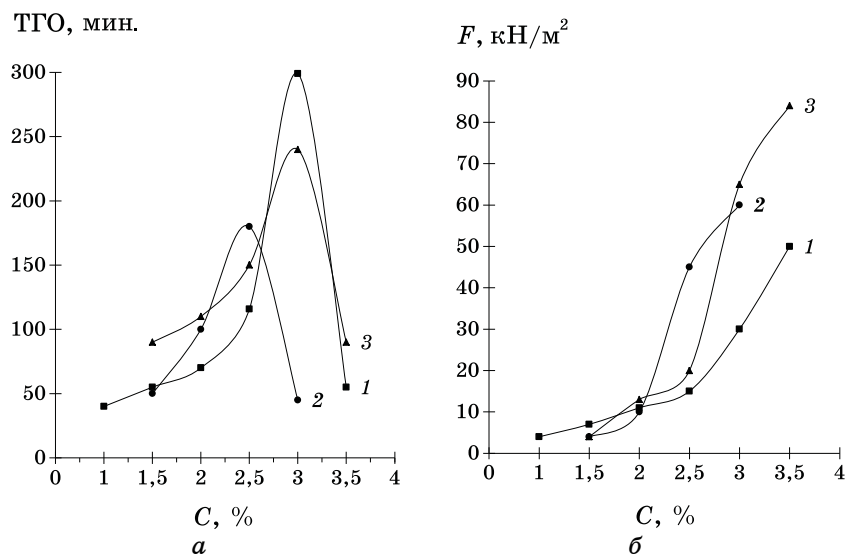


Рис. 4. Зависимости ВГО композиций ЖС/АК/К₂S₂O₈/Кислота (а) и прочности образующихся гелей (б) от типа и концентрации кислоты: 1 — HCl; 2 — H₂SO₄; 3 — H₃PO₄.

концентрациях от 2,50% до 3,25% (рис. 4, а). Использование H₂SO₄ приводит к повышению ВГО композиций (до 180 мин.) при более низких концентрациях — от 2 до 2,5%. Однако это увеличение ВГО значительно меньше по сравнению с действием HCl и H₃PO₄, которые, к тому же, обуславливают высокую прочность гелей. По этим критериям из минеральных кислот выбраны HCl и H₃PO₄.

В результате выполненной оптимизации разработанных составов получены гелеобразующие композиции, с высокими значениями ВГО (до \cong 300 мин.) при температуре 70°C, которые в результате фазового перехода формируют во всем объеме композиции однородный высокоэластичный прочный (до \cong 400 кН/м²) гель, способный к полному восстановлению формы после механического воздействия. Разработанные композиции не оказывают разрушающего действия на минеральные строительные материалы и при контакте с ними происходит упрочнение: цемента тампонажного до 2,6 раз, красного кирпича — до 2,0 раз, силикатного кирпича — до 1,2 раза, цемента кладочного — до 1,3 раза. Установлено, что коррозионная активность по отношению к стали разработанных композиций от 17 до 94% ниже значений аналога на основе тетраэтоксисилана (АКОР-БН102, Россия). Показано, что образующиеся гели не уступают силиконовому герметику по адгезионной прочности соединений с полимерными материалами и превышают значения его адгезии к алюминию (на 53–73%), титану (на 22–27%) и дереву (до 24%).

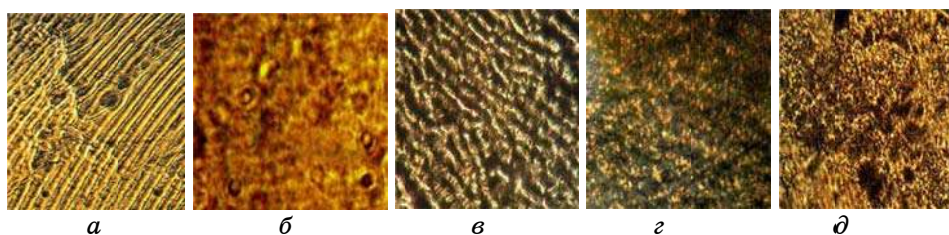


Рис. 5. Структура гелей на основе ЖС, модифицированного: УК (а), УК/ГЛ (б), АК (в), АК/ Кислота/ИП (г), в сравнении с АКОР-БН102 (д).

Микроструктурные исследования показали, что полученные гели имеют гомогенную структуру (рис. 5), определяемую типом модификатора.

Возможными областями применения разработанных гелеобразных материалов на основе водорастворимых щелочных силикатов на территории СНГ являются: гидроизоляция и антикоррозионная обработка подземных строительных конструкций, крепление грунта, выполнение ремонтно-изоляционных работ в нефтедобывающей промышленности, реставрация и консервация каменных фасадов.

4. ВЫВОДЫ

Разработана классификация химических реагентов по силе структурирующего действия на раствор ЖС, основанная на сопоставлении расчётных параметров растворимости δ , значений энергий активации структурообразования $\Delta G_{\text{стр.}}$ и pH совмещаемых растворов. С помощью предложенной классификации возможно прогнозировать и регулировать влияние используемых химических реагентов на агрегативную устойчивость композиций и свойства образующихся гелей. Разработаны гелеобразующие композиции и гели с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ договор № Т10-105.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Струк и др., *Материаловедение* (Минск: ИВЦ Минфина: 2008).
2. В. И. Блинные, В. Ю. Джермакян, С. Б. Ерофеева, *Новые вещества, материалы и изделия из них как объекты изобретения* (Москва: Металлургия: 1991).
3. В. Эйтель, *Физическая химия силикатов: научное издание* (Ред. Н. Н. Курцева) (Москва: Иностранная литература: 1962).
4. В. И. Корнеев, *Растворимое и жидкое стекло* (Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб: 1996).

5. Р. Айлер, *Химия кремнезёма* (Москва: Мир: 1982).
6. И. Н. Цветкова и др., *Физика и химия стекла*, **32**, № 2: 301 (2006).
7. И. Н. Цветкова и др., *Физика и химия стекла*, **34**, № 1: 88 (2008).
8. Ю. Т. Чумаченко, *Материаловедение* (Москва: Феникс: 2008).
9. А. А. Батаев, В. А. Батаев, *Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебное пособие для вузов* (Москва: Логос: 2006).
10. Д. В. Ван Кревелен, *Свойства и химическое строение полимеров* (Москва: Химия: 1976).
11. Т. Г. Мовчан и др., *Механика композиционных материалов и конструкций*, № 2: 118 (2004).
12. А. Я. Малкин, А. И. Исаев, *Реология. Концепции, методы, приложения* (Москва: Профессия: 2007).
13. Е. Ф. Кудина, Г. Г. Печерский, А. О. Ермолович, Н. С. Полещук, Е. В. Гартман, *Самотвердеющие составы на основе жидкого стекла. Материалы, технологии, инструменты*, № 2: 52 (2008).