

УДК 662.818.2:665.939.57

DOI: 10.15372/KhUR2023492

EDN: EUCSQC

Композитные материалы на основе криогелей

Л. К. АЛТУНИНА, В. Н. МАНЖАЙ, М. С. ФУФАЕВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: maria81@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Рассмотрены два способа (криотропный и химический) перехода водных растворов поливинилового спирта (ПВС) из жидкого агрегатного состояния в твердообразное. Замораживание водного раствора ПВС при отрицательной температуре и последующее оттаивание при положительной температуре приводит к формированию криогелей каучукоподобной структуры. Другой способ заключается в химической “сшивке” кинетически индивидуальных макромолекул ПВС в пространственные сетки, которые обладают упругими свойствами. Для структурирования водных растворов ПВС использовали тетраборат натрия. Исследованы реологические свойства двухкомпонентного водного раствора ПВС и установлено, что полимерный раствор проявляет свойства, характерные для неньютоновских жидкостей. Изучена кинетика гелеобразования продуктов химического структурирования водных растворов ПВС водным раствором тетрабората натрия. Показано, что вследствие химического взаимодействия с течением времени вязкость увеличивается. Изучены механические свойства углеродсодержащих композитных материалов, полученных разными способами. Установлено, что наиболее прочными являются материалы, сформированные криотропным методом, а также образцы, структурированные химическим способом, после криогенного воздействия. Наличие прочных и влагостойких свойств у композитных углеродсодержащих материалов делает возможным применение их в качестве топливных брикетов с минимальным количеством связующего компонента и получение высокоэнергетического топлива для бытовых и производственных целей. Химический метод структурирования раствора ПВС может применяться для борьбы с угольной пылью на угледобывающих предприятиях.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, тетраборат натрия, углерод, вязкость, криогель, модуль упругости

ВВЕДЕНИЕ

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – гетерофазные макропористые полимерные материалы, образующиеся в результате криогенной обработки (т. е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) концентрированных вязкотекучих растворов полимера в воде. Переход двухкомпонентных растворов из жидкого агрегатного состояния в твердообразное происходит без использования “сшивающих” химических реагентов за счет образования водородных связей в структуре полимерных цепей ПВС. Криогели, сформированные в условиях кристаллизации

растворителя, термообратимы, но они, в отличие от низкомолекулярных соединений, не имеют фиксированной точки фазового перехода и плавятся при температуре на несколько десятков градусов выше температуры структурирования исходных водных растворов (рис. 1) [1, 2].

Материалы, полученные на основе криогелей, применяются в различных областях практической деятельности, таких как нефтедобыча, строительство, почвоведение, биотехнология и медицина [3–5].

Структурными элементами криогелей являются полиэдрические ячейки с толщиной стенок от единиц до десятков нанометров, сформированные из макромолекул ПВС, которые при-

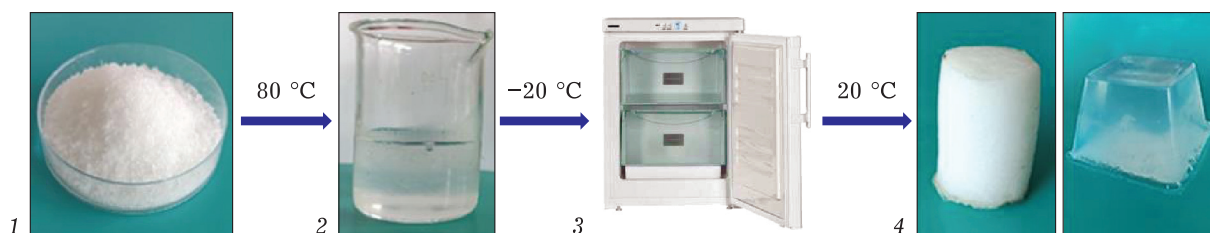


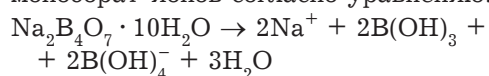
Рис. 1. Формирование криогеля: 1 – порошок ПВС; 2 – водный раствор ПВС; 3 – замораживание водного раствора ПВС в морозильной камере; 4 – сформированные криогели. Здесь и на рис. 2–6: ПВС – поливиниловый спирт.

дают криоструктурам уникальный комплекс физико-механических свойств. Внутренние полости ячеек при положительной температуре заполнены водой. Двухкомпонентные криогели рассеивают свет за счет флуктуаций плотности полимерного вещества в стенках ячеек и, в отличие от прозрачных растворов ПВС, имеют матовую окраску. Механические свойства таких систем определяются наноразмерной толщиной стенок каркаса криогеля. Деформация при наложении внешнего напряжения, например изгиб стенки полимерного каркаса, приводит к упругому (энтропийному) изменению формы макромолекул, поскольку толщина стенок соизмерима с величинами подвижных сегментов макромолекул.

Для структурирования водных растворов ПВС кроме криогенного воздействия может быть использован также и другой подход, заключающийся в химической “сшивке” кинетически индивидуальных макромолекул ПВС в пространственные сетки, которые обладают упругими свойствами. Для структурирования водных растворов ПВС (т. е. превращения их в нетекучие гели) в качестве химических низкомолекулярных реагентов в работе использовали тетраборат натрия (ТБН, бура, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Реакция сшивания ПВС с использованием ТБН заключается в образовании комплексного соединения, состоящего из одного борат-иона и четырех ОН-групп ПВС. Эти комплексы образуются с очень высокой скоростью, что необычно для гелей и комплексообразующих полимеров.

При низких концентрациях в водных растворах тетраборат натрия полностью диссоциирует с образованием ионов натрия, борной кислоты и моноборат-ионов согласно уравнению:



Реакция протекает в две стадии: на первом этапе моноборат-ион конденсируется с вициналь-

ными гидроксильными группами одной полимерной цепи с образованием шестичленного моноборатного кольца (рис. 2, а); последующая внутрицепочечная или межцепочечная реакция с другими вицинальными ОН-группами приводит к образованию поперечной связи (см. рис. 2, б).

Однако есть предположение, что механизм боратного сшивания является ионным. В этом случае поперечная сшивка образуется за счет ионного взаимодействия между борат-анионом, связанным с ПВС, и хелатным катионом натрия с ПВС (см. рис. 2, в) [6].

Трехкомпонентные гели “ПВС – ТБН – вода” можно использовать в качестве мгновенно гелеобразующих систем, которые проявляют барьерные свойства, например: для защиты от опасных химикатов [7, 8], создания противоточных барьеров в гидротехнических сооружениях [9, 10].

Введение наполнителей в полимерную матрицу криогеля на стадии его формирования в значительной степени изменяет структурно-механические и физико-химические свойства материала, поэтому исследование таких свойств представляет научный и практический интерес. Связывание частиц углерода описанным выше полимером и формирование топливных брикетов [11], а также мгновенное связывание угольной пыли с целью предотвращения ее выноса в воздух рабочей зоны или атмосферу являются актуальными задачами.

Цель работы – разработка способов получения наполненных углеродсодержащих материалов на основе криогелей и исследование их механических и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходного водного раствора полимера (дисперсионная среда) использовали образец ПВС с молекулярной массой

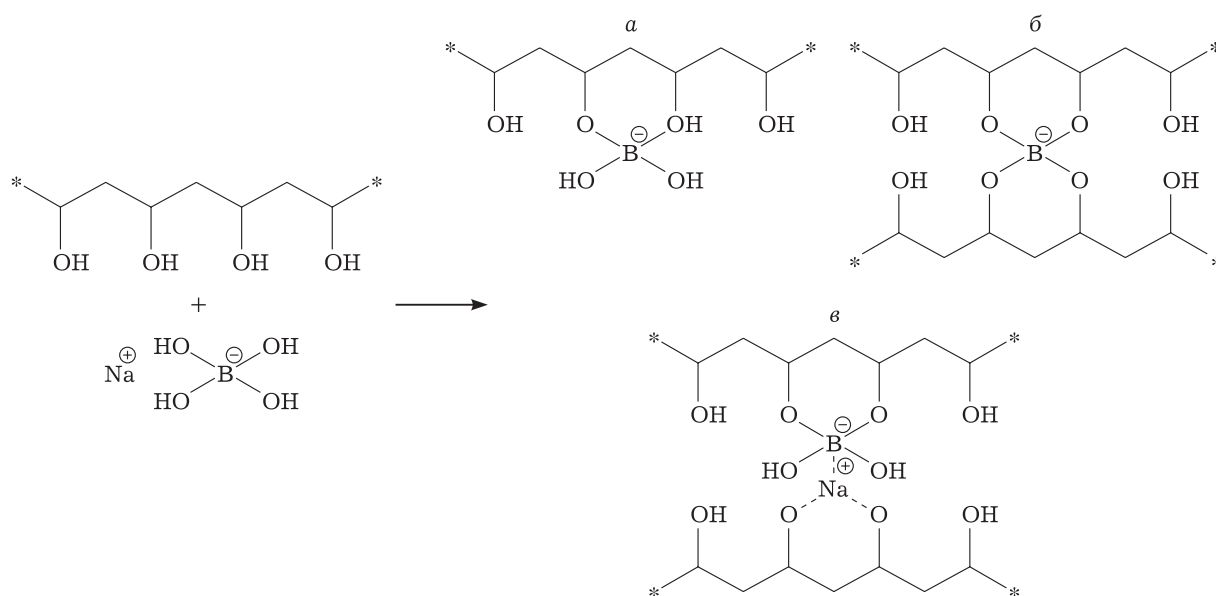


Рис. 2. Комплексы, образующиеся при взаимодействии гидроксильных групп ПВС с борат-ионами. Обозн. см. рис. 1.

примерно $150 \cdot 10^3$, который содержит в своей структуре не более 1 % остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинил-ацетата.

Измерение динамической вязкости двухкомпонентного раствора “ПВС – вода” проводили на ротационном вискозиметре Rheotest (Германия) при температуре 25 °С в широком диапазоне скоростей сдвига.

В качестве наполнителя применяли технический углерод (сажу) – мелкодисперсный порошок ($d \sim 0.1\text{--}1$ мкм), полученный при изотермическом разложении углеводородов в отсутствие окислителей. Использовали сажу марки П267-Э (ТУ 3811574-86). Мелкодисперсные частицы сажи пропитывали водными растворами ПВС. Другой вариант – углеродные частицы пропитывали водным раствором ТБН (квалификация “х. ч.”, ГОСТ 4199-76), затем водным раствором ПВС.

Часть образцов замораживали при температуре –20 °С и размораживали при комнатной температуре (20 °С). Затем сушили образцы при комнатной температуре до полного испарения воды, убыль которой контролировали гравиметрическим методом.

Определяли предел прочности высушенных образцов, сформированных в виде цилиндров, при осевом сжатии с помощью универсальной испытательной машины Devotrans GP (Турция), при постоянной скорости движения сжимающей пластины 0.1 мм/с.

Влагостойкость полученных образцов определяли при комнатной температуре, для этого их помещали в дистиллированную воду и пере-

мешивали на магнитной мешалке при скорости вращения якоря 30 об/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации оптимального способа получения криогелей с заданными свойствами требуется максимально полная информация о реологических особенностях поведения исходных вязких систем ПВС.

Из представленных на рис. 3 зависимостях следует, что концентрированные водные растворы ПВС характеризуются типичным для неньютоновских жидкостей свойством: вязкость

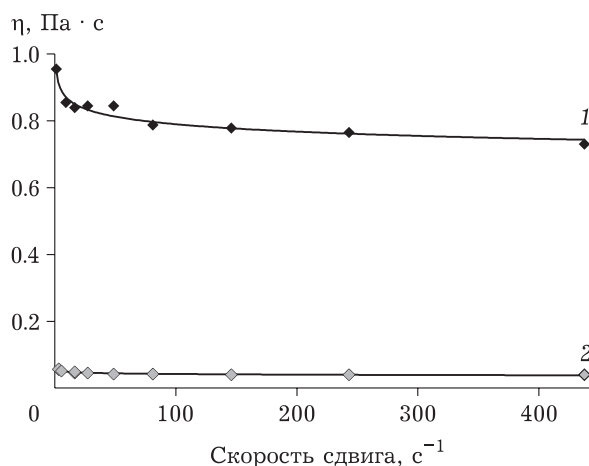


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига водного раствора ПВС при температуре 25 °С. Концентрация раствора ПВС: 10 (1) и 5 мас. % (2). Обозн. см. рис. 1.

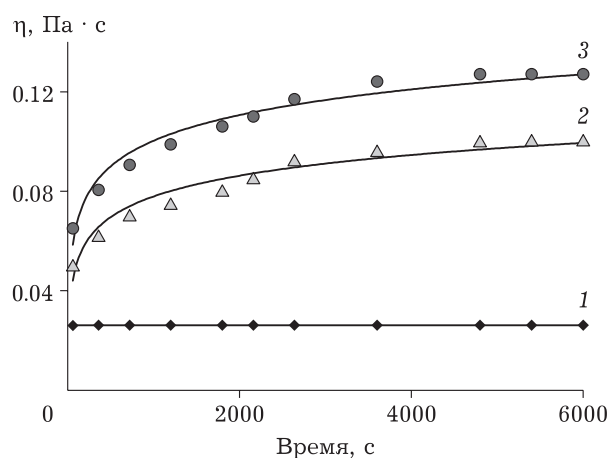


Рис. 4. Зависимость вязкости раствора ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 5$ мас. %, кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2 и 3) от времени при 20 °С и концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.0005 (2) и 0.002 моль/л (3). Обозн. см. рис. 1.

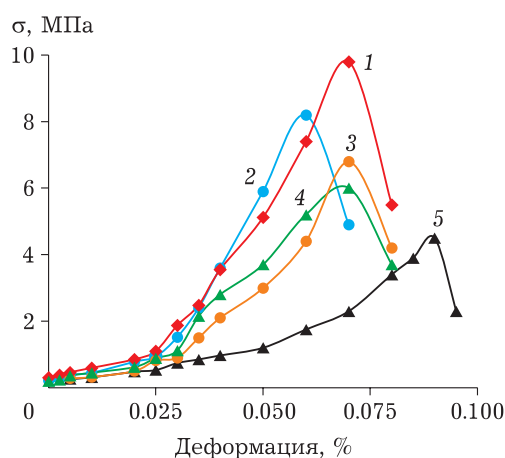


Рис. 5. Зависимость напряжения (σ) от деформации сухих углеродных материалов, сформированных при разных условиях: 1 – ПВС 1.3 %, уголь 98.7 % (криогель); 2 – ПВС 0.663 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.007 %, уголь 99.33 % (криогель); 3 – ПВС 0.663 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.007 %, уголь 99.33 % (гель); 4 – ПВС 0.667 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.001 %, уголь 99.332 % (криогель); 5 – ПВС 0.667 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.001 %, уголь 99.332 % (гель). Обозн. см. рис. 1.

таких растворов зависит от скорости сдвига. Следует отметить, что с увеличением концентрации полимерного раствора его вязкость возрастает, что затрудняет пропитывание углеродных частиц. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали раствор 5 мас. % ПВС.

Исследовали кинетику гелеобразования продуктов химического структурирования водных растворов ПВС водным раствором ТБН. На рис. 4 приведены результаты изменения динамической вязкости с течением времени. Видно, что вязкость композиций, содержащих ТБН (кривые 2 и 3), заметно выше вязкости раствора ПВС (кривая 1), и с течением времени вязкость таких композиций увеличивается, что является следствием протекания процесса химического сшивания.

После сушки углеродсодержащих композитов, полученных криоструктурированием вод-

ного раствора ПВС и сшивкой полимерных цепей ПВС введенным ТБН, исследовали их прочность на сжатие. Результаты приведены на рис. 5.

Из представленных данных следует, что самым прочным углеродсодержащим материалом является тот, который сформирован обычным криотропным способом без введения химических реагентов (см. рис. 5, кривая 1). Образцы, структурированные химическим способом, после цикла замораживания–размораживания становятся более прочными по сравнению с образцами, подвергнутыми химической “сшивке”, но без криогенного воздействия.

При исследовании влагостойкости полученных материалов (рис. 6, а) наблюдали, что все образцы, помещенные в воду, сохранили первоначальную форму.

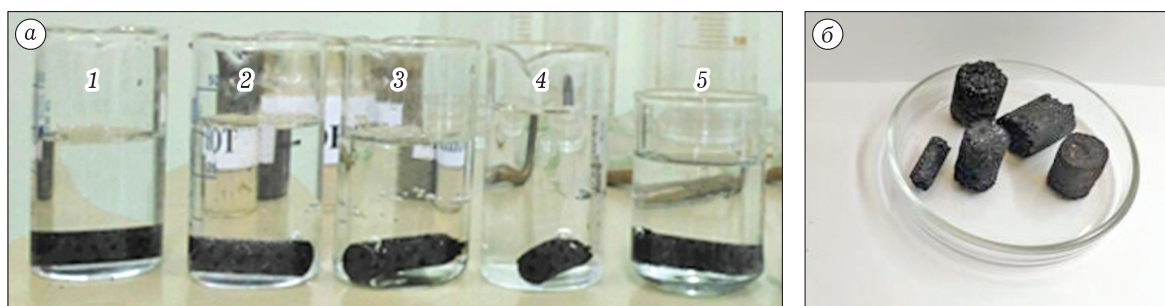


Рис. 6. Углеродные материалы: а – образцы, погруженные в воду (1 – ПВС 1.3 %, уголь 98.7 % (криогель); 2 – ПВС 0.663 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.007 %, уголь 99.33 % (криогель); 3 – ПВС 0.663 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.007 %, уголь 99.33 % (гель); 4 – ПВС 0.667 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.001 %, уголь 99.332 % (криогель); 5 – ПВС 0.667 %, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.001 %, уголь 99.332 % (гель)); б – топливные брикеты. Обозн. см. рис. 1.

Разработанный способ позволяет формировать прочные брикеты из мелкодисперсных частиц углерода с минимальным количеством связующего компонента и получать высокоэнергетическое топливо для бытовых и производственных целей (см. рис. 6, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Связывание частиц углерода в матрице криогеля ПВС методом физического криотропного гелеобразования или химическим взаимодействием ТБН с раствором ПВС приводит к формированию прочного материала. Физическое криотропное структурирование суспензии углеродсодержащих мелкодисперсных частиц в двухкомпонентном водном растворе ПВС может быть рекомендовано для получения топливных брикетов.

Разработанный способ связывания углеродных частиц может быть востребован на угледобывающих предприятиях для мгновенного связывания угольной пыли. Установлено, что упругий материал, полученный химическим способом, после проведения дополнительного цикла замораживания–размораживания и сушки характеризуется более прочными свойствами по сравнению с образцами без криогенного воздействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 6. С. 559–585.
- 2 Peppas N. A., Stauffer S. R. Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: A short review // *J. Control. Release*. 1991. Vol. 16, No. 3. P. 305–310.
- 3 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Криогели для решения экологических проблем на нарушенных территориях горнодобывающих карьеров // *Химия уст. разв.* 2022. Т. 30, № 5. С. 460–464.
- 4 Vasiliev N. K., Pronk A. D. C., Shatalina I. N., Jansen F. H. M. E., Houben R. W. G. A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions cold regions // *Cold Regions Science and Technology*. 2015. Vol. 115. P. 56–63.
- 5 Wan W., Bannerman A. D., Yang L., Mak H. Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications // *Polymeric Cryogels: Macroporous Gels with Remarkable Properties* / O. Okay (Ed.). *Advances in Polymer Science*. Vol. 263. Cham: Springer, 2014. P. 283–321.
- 6 Angelova L. V., Terech P., Natali I., Dei L., Carretti E., Weiss R. G. Cosolvent gel-like materials from partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)s and borax // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, No. 18. P. 11671–11682.
- 7 Yuan L., Ren L., Tian X., Huang Z., Xiao Y., Wei S., Wang Z. Investigation on polyvinyl-alcohol-based rapidly gelling hydrogels for containment of hazardous chemicals // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6, No. 75. P. 71425–71430.
- 8 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Исследование термотропных гелей для снижения фильтрации воды через зону аэрации // *Химия уст. разв.* 2021. Т. 29, № 3. С. 234–244.
- 9 Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Dolgikh S. N. Cryogels – promising material for underground works in permafrost // *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide* / S. Lombardi, L. K. Altunina, S. E. Beaubien (Eds.). *NATO Science Series: IV. Earth and Environmental Sciences*. Vol. 65. Dordrecht: Springer, 2006. P. 103–110.
- 10 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Долгих С. Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // *Гидротехника*. 2010. № 3. С. 52–56.
- 11 Фуфаева М. С., Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Буяков А. С. Новый способ получения топливных брикетов из углеродсодержащих отходов // *Химия твердого топлива*. 2021. № 3. С. 24–28.