

Лю Яцинъ (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Лямина Галина Владимировна,
к.х.н., доцент

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Введение

Гели – это коллоидные частицы или полимеры в растворе, которые соединяются друг с другом, образуя пространственную сетчатую структуру. Гели характеризуются гибкостью, многофазностью, высокой дисперсностью и нестабильностью, способностью набухать; терять объем без жидкости. Их можно использовать в различных областях: например, в медицине, в качестве электролитов источников химической энергии. супервпитывающего материала [1, 2].

Целью данной работы является анализ методов синтеза полимерных гелей и областей их применения.

Синтез и применение гелей

В работе Политова с коллегами [3] изучены начальные стадии и кинетика гелеобразования органо-неорганических гибридов на основе синтетических и природных полимеров. Показаны этапы появления вязкопластических свойств модельных материалов с использованием синтетического полиакриламида и гелей на основе натуральных полисахаридов и лигнина, армированные частицами шелухи проса. Полученные новые умные материалы успешно применяются в технологиях нефтедобычи. Также предлагается использовать эти материалы в борьбе с наводнениями в городах и достопримечательностях.

В работе [4] проведена оценка возможности использования гелей на основе метакриловых сополимеров для оценки коррозионной устойчивости сплавов ВТ1-0 и ВТ6 с покрытиями из SiC, TiB₂, ZrO₂. Коррозионные испытания медицинских сплавов проводят в растворах, близких по составу жидкой среде в организме человека. Однако реальная эксплуатация таких материалов предполагают их контакт как с жидкой средой, так и с мышечной тканью, костной тканью, полимерными молекулами. Таковую среду можно представить, как гель: жидкость, распределенная в каркасе твердого тела. Гель в своем составе имеет функциональные группы, подобные тем, что находятся в организме человека. Наличие жидкой фазы в геле позволяет в широких пределах вводить различные модификаторы в матрицу и варьировать его свойства. Плен-

ка за счет адгезии может крепиться к поверхности любой формы и размера.

Коррозионную устойчивость оценивали двумя способами.

Первый способ заключается в контроле изменения морфологии поверхности сплавов после 7 суток и месяца контакта с гелями. Наблюдения удобно вести по изменению формы кратеров и микровключений, которые содержатся на поверхности металла после легирования.

По устойчивости к химической коррозии в среде геля металлы можно разделить на три группы. Первая группа, это металлы, изменение морфологии поверхности которых заметно после 7 суток воздействия геля. На поверхностях этой группы сплавов наблюдается удаление точечных темных микровключений, увеличение и углубление «кратеров», а также увеличение четкости очертаний границ наплавов. В эту группу входят сплавы VT1-0, VT1-0+TiB₂ и VT6+SiC. Вторая группа, это сплавы, для которых изменения становятся более явными спустя месяц после контакта с гелями. В эту группу входят сплавы VT6, VT1-0+SiC и VT1-0+ZrO₂. Поверхность третьей группы сплавов практически не изменилась после эксперимента. В эту группу входят сплавы VT6+ZrO₂, VT6+TiB₂.

Второй способ заключается в регистрации коррозионных диаграмм в ячейке, где вместо жидкости используется полимерный гель.

В общем случае, сравнивая токи коррозии сплавов до и после легирования, можно отметить, что модифицирование поверхности металлов эффективно сказывается только при использовании карбида кремния. Установлено, что использование бориды титана для легирования поверхности титана VT1-0 и оксида циркония для VT6 снижает устойчивость металлов к электрохимической коррозии. На основании анализа последовательных поляризационных кривых выявлено, что карбид кремния и оксид циркония увеличивает стойкость VT1-0 к длительной электрохимической коррозии.

Авторы работы [5], синтезировали гель на основе (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси-4-бутилметакрилата). Гибридный электрод изготавливается путем включения в гель активированного угля с большой площадью поверхности и углеродные нанотрубки (рисунок 1А). Слоистая морфология суперконденсатора получена методом последовательного осаждения.

Ученые показали, что по сравнению с двухслойными поверхностными ионами на органическом углеродном электроде, различные псевдоконденсаторы с органическими радикалами обладают потенциалом для сверхбыстрого обратимого объемного накопления окислительно-восстановительного заряда.

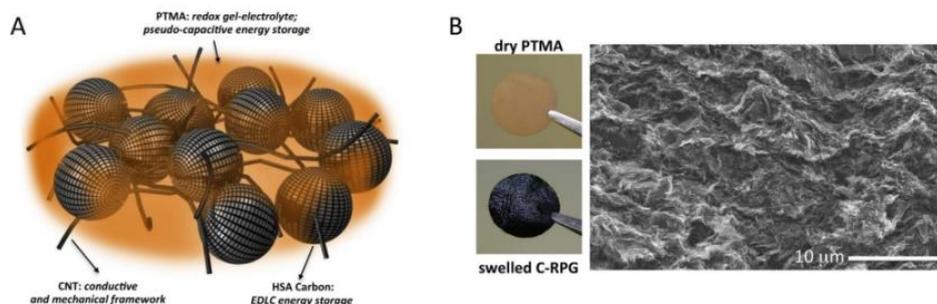


Рисунок 1. – Гибридный гелевый суперконденсатор с углеродными частицами (А) Углеродная прокладка с высокой поверхностной активностью встроена в гель для создания гибридного композитного электрода. (В) СЭМ-изображение электрода. Вставка: оптическая микрофотография высохших частиц геля (вверху) и набухшего электрода (внизу).

Композит демонстрирует идеальные свойства электрода, такие как высокая электрическая и ионная проводимость, а также отличная циклическая стабильность. Такие гибридные угольные электроды из окислительно-восстановительного полимера и геля поддерживают беспрецедентную скорость разряда при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с 50% от номинального значения.

В работе [6] показана возможность использования полимерных гелей для очистки и реставрации поверхности сталей различных марок. Опробованы две методики очистки поверхности: контакт полимерной пленки с поверхностью объекта; электролитическая очистка металлов с применением геля в качестве электролита. Установлено, что первая методика более эффективна для низкоуглеродистых объектов, вторая – для высоколегированных сталей. Преимуществами методики с полимерным гелем являются возможности локализации и контроля процесса.

Для получения полимерных гелей использовали следующие материалы: метилметакрилат (ММА); метакриловая кислота (МАК); полиэтиленгликоль – 200 (ПЭГ); трифторацетат аммония ($\text{CF}_3\text{COONH}_4$), трифторуксусная кислота (CF_3COOH).

Полимерные гели, применяемые в работе, представляют собой трехмерную физическую сетку, образованную смесью гомополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и полиэтиленгликолем. Присутствие ионогенных солей в составе полимера увеличивает проводимость полимерных систем, что повышает скорость диффузии окисленных форм металла с поверхности в объем геля.

Под влиянием различных факторов на поверхности металлических объектов образуется коррозионный слой, представляющий собой смесь солей, оксидов металлов и сплавов. Чем менее прочно эти соединения

связаны с поверхностью, тем быстрее идет процесс их диффузии в объеме полимерного геля. Поверхность стали, в зависимости от степени легирования, покрыта гидратированными оксидами или твердыми растворами железа и легирующих компонентов. Данные соединения прочно связаны с поверхностью, что значительно затрудняет процесс очистки или реставрации таких металлов. Так для низкоуглеродистых сталей 65 Г и 0.8 КП основной фазой окисленных форм является $\text{FeO}(\text{OH})$, толщина коррозионного слоя составляет 40 – 50 мкм. У этих соединений низкая адгезия к металлу, и поэтому сорбция окисленных форм с поверхности проходит быстрее даже при комнатной температуре. Поверхность низколегированных сталей легко очищается при обычном контакте полимерной пленки с металлом. На рисунке 2 представлено изображение поверхности стали 0.8 КП после искусственной коррозии и контакта с полимерным гелем. Видно, что полимерный гель удаляет окисленные формы стали, при этом происходит уменьшение толщины основного металла менее чем на 1 микрон.

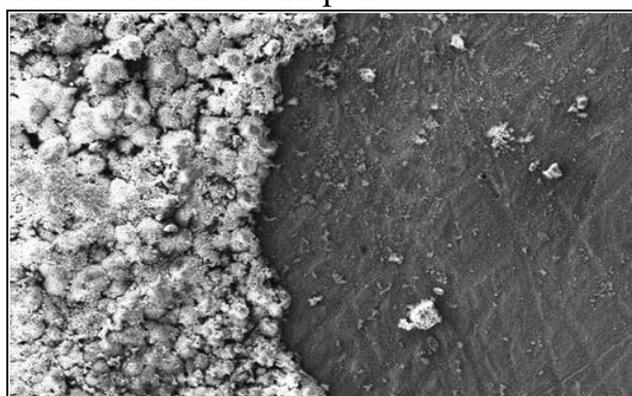


Рисунок 2. РЭМ изображение окисленной поверхности стали 0.8 КП (а) и после контакта с полимером (б)

Использование полимерных гелей позволяет очищать объекты любой формы и размера. Полимерную пленку, полученную методом термопрессования, можно использовать многократно, контролируя процесс очистки.

В работе [7] разработан новый тип гель-полимерного электролита на основе поливинилформаль с молекулярной массой 70 000. Как показано на рисунке 3, слабополярная группа СО прочно соединена с неполярной частью. С одной стороны, процентное содержание сложноэфирных связей и гидроксильных групп определяет растворимость поливинилформаль в органических растворителях, с другой – это важный параметр, определяющий степень полимеризации.

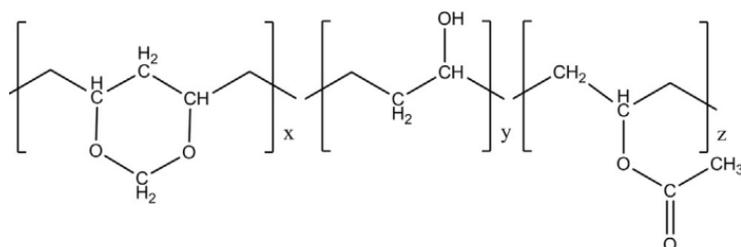


Рисунок 3. Молекулярная структура поливинилформалей [7]

При получении гелеобразного полимерного электролита поливинилформаль можно использовать без дополнительной очистки. Было обнаружено, что образованный гелевый полимерный электролит может эффективно связывать компоненты батареи, такие как сепараторы и пористые электроды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philippova O. E. Responsive Polymer Gels//Polymer Science, Ser. C, Vol. 42, No. 2, Department of Physics, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899– 2000– P. 1 – 21.
2. Золь-гель процесс. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов [Электронный ресурс]; Режим доступа: thesaurus.rusnano.com/wiki/article847, свободный.
3. Politov A A., Dmitrii A. Pash D.A., Lyubov E. Lenchankova L.E., Aleksei G. Telin A.G., Alfir T. Akhmetov A.T. Study of initial gelation of hybrid materials comprising synthetic and natural polymers // Materials Today: Proceedings 25 – 2020 – P. 487–489
4. Г.В. Лямина, Ю.А. Зыкова, Е.П. Князева Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. –№ 4 (6). – С. 22–30
5. A.Vlad1,2,3, N. Singh4, S. Melinte1, J.-F.Gohy2 & P.M.Ajayan4. Carbon Redox-Polymer-Gel Hybrid Supercapacitors//Scientific Reports –2016– P. 1 – 6.
6. Dubinina O.V., Lyamina G.V., Mokrousov G.M. Application of Polymer Gel-Electrolytes for Cleaning and Restoration of Steel Objects // Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 1040. - p. 8-12
7. Hong-yan Guan , Fang Lian a, Kai Xi , Yan Ren , Jia-lin Sun , R. Vasant Kumar Polyvinyl formal based gel polymer electrolyte prepared using initiator free in-situ thermal polymerization method//Journal of Power Sources 245 –2014– P. 1 – 6.