

УДК 665.621.4: 661.183.6

**ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ
С ВЫСОКОПОРИСТОЙ ЯЧЕИСТОЙ МАКРОСТРУКТУРОЙ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ
СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная

*Кафедра «Технологии продовольственных продуктов»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»; topt@topt.tstu.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: блочные изделия с высокопористой ячеистой макроструктурой; нанопериодический материал; полиэтиленоксид; темплатный синтез.

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования механической прочности при сжатии блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой, синтезированных на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов. Нанопериодические материалы были получены посредством темплатного синтеза с использованием неионогенного поверхностно-активного вещества состава $C_{17}H_{35}COO - (ПЭО)_n$.

Введение

Нанопериодические силикатные и алюмосиликатные материалы семейства MSU [1] вызывают большой практический и научный интерес как перспективные катализаторы и их носители, адсорбенты, компоненты оптических и электронных устройств [2–4]. В этой связи задача создания на основе MSU материалов блочных изделий является чрезвычайно актуальной, поскольку их надмолекулярный дизайн не только обеспечивает сохранение свойств, заложенных на молекулярном уровне, но и приобретает такие, как высокая конструктивная прочность, низкое гидравлическое сопротивление, является чрезвычайно актуальной.

Далее излагаются результаты экспериментальных исследований влияния параметров процесса получения блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой (**ВПЯМ**) из нанопериодических материалов на их механическую прочность при сжатии.

Экспериментальные исследования

Для получения блочных изделий с ВПЯМ использовался способ, основанный на дублировании сетчато-ячеистой структуры пенополиуретана (**ППУ**) [5]. Для этого проводилась подготовка дублируемой матрицы ППУ с целью повышения ее средства к мезофазным растворам на основе силикатов и алюмосиликатов, а так-

же удаления возможных перепонок в матрице ППУ. Параллельно синтезировалось поверхностно-активное вещество (ПАВ) посредством взаимодействия стеариновой кислоты с полиэтиленоксидом (ПЭО) различной степени полимеризации в присутствии щелочного катализатора. С полученным ПАВ готовился водный раствор с $\text{pH} = 1 \dots 2$. В случае приготовления нанопериодических алюмосиликатных материалов в данный раствор вводился источник алюминия, в виде $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Затем в водный раствор при перемешивании вводился источник кремния, в качестве которого использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС). Синтезированная дисперсная система подвергалась старению, а затем и нанесению на матрицу из подготовленного ППУ, при этом для инициализации процесса гелирования и образования на поверхности ППУ слоя нанопериодического материала производилось повышение pH среды до $6 \dots 7$.

Полученные заготовки подвергались сушке, а затем и термической обработке с целью удаления ППУ и ПАВ. В результате были получены блочные изделия с ВПЯМ на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов (рис. 1, 2).

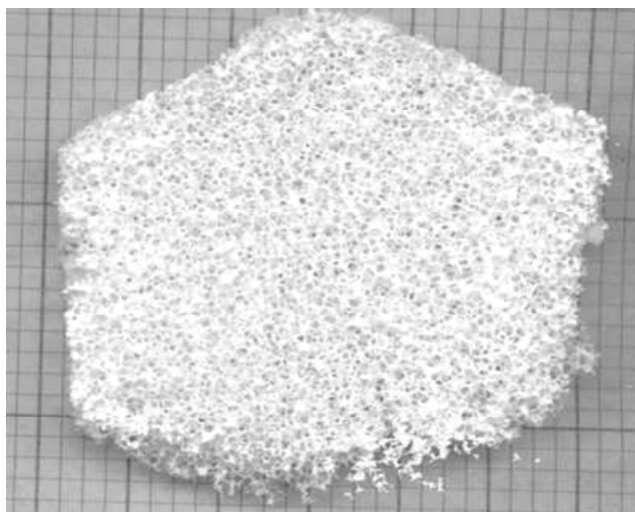


Рис. 1. Фотография блочного изделия ВПЯМ на основе нанопериодических материалов

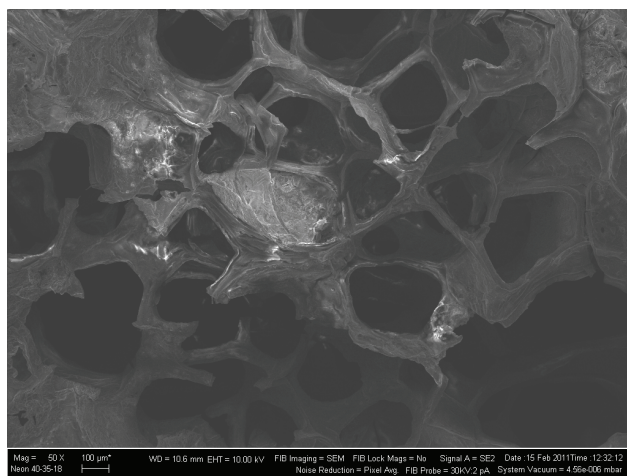


Рис. 2. Микрофотография ВПЯМ блочного изделия ($\times 50$)

Всего было синтезировано 32 образца блочных изделий, что соответствует спланированному по методу Д. Финни [6] дробному факторному эксперименту для 8 факторов с 4 уровнями значимости каждого фактора. В качестве факторов проводимого эксперимента были выбраны: степень полимеризации ПЭО (фактор X_1); мольное отношение стеариновой кислоты к ПЭО (фактор X_2); мольное отношение алюминия к кремнию в растворе (фактор X_3); мольное отношение ПАВ к оксиду кремния (фактор X_4); мольное отношение ТЭОС к воде (фактор X_5); температура гелирования (фактор X_6); средний размер ячеек ППУ (фактор X_7); кратность обработки матрицы (фактор X_8).

Для всех синтезированных образцов была определена прочность при сжатии P_{\max} на анализаторе текстуры Brookfield СТЗ фирмы Brookfield Engineering Laboratory Inc. при фиксированной скорости подачи пуансона, равной 0,5 мм/с, и рассчитан модуль упругой деформации Юнга E . Обработка данных выполнялась посредством программы Brookfield Texture PRO СТ.

Анализ данных проводился с использованием аддитивного уравнения

$$Y = b_0 + f_1[X_1] + \dots + f_8[X_8], \quad (1)$$

где $f_i[X_i]$ – уравнение для фактора X_i , представленное в решетчатом виде; Y – выходная переменная P_{\max} или E . Адекватность принятого модельного уравнения проверялась по F-критерию величина которого для P_{\max} и E составила 1,78 и 1,93 соответственно при F-критерии табличном 3,79.

Результаты и их обсуждение

Механические свойства полученных блочных изделий обусловлены, прежде всего, трехмерным строением их ВПЯМ. Для диаграмм нагружения исследованных образцов (рис. 3) характерно наличие трех участков. На первом (I), протяженность которого зависит от количества слабых элементов сетчато-ячеистого каркаса, происходит их деформация при небольших нагрузках; на втором (II) участке происходит упругая деформация сжатия перемычек и перепонок каркаса, причем протяженность участка зависит от степени устойчивости структурных элементов. На третьем (III) участке происходит потеря устойчивости структурных

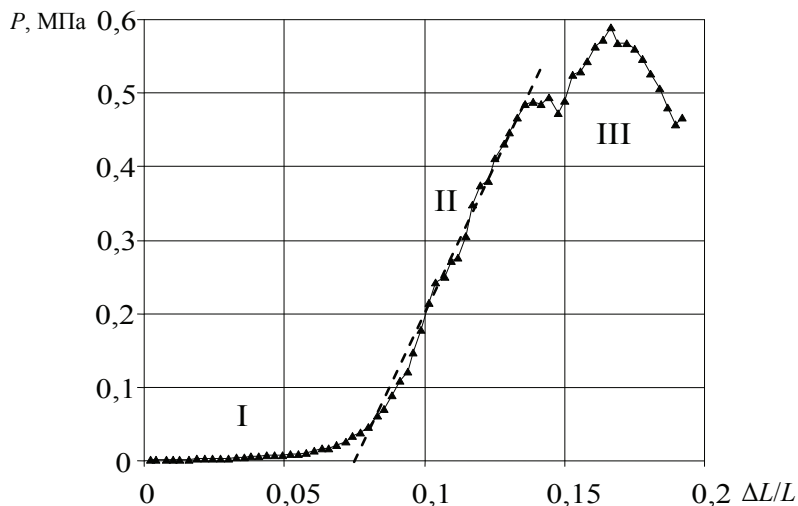


Рис. 3. Типичная диаграмма сжатия блочного изделия с ВПЯМ на основе нанопериодических материалов

элементов, причем процесс носит «цепной» характер и потеря устойчивости одного из элементов вызывает потерю устойчивости всего слоя. Диаграммы сжатия полученных образцов являются типичными для диаграмм сжатия традиционных пористых и компактных материалов с пониженной пластичностью [5].

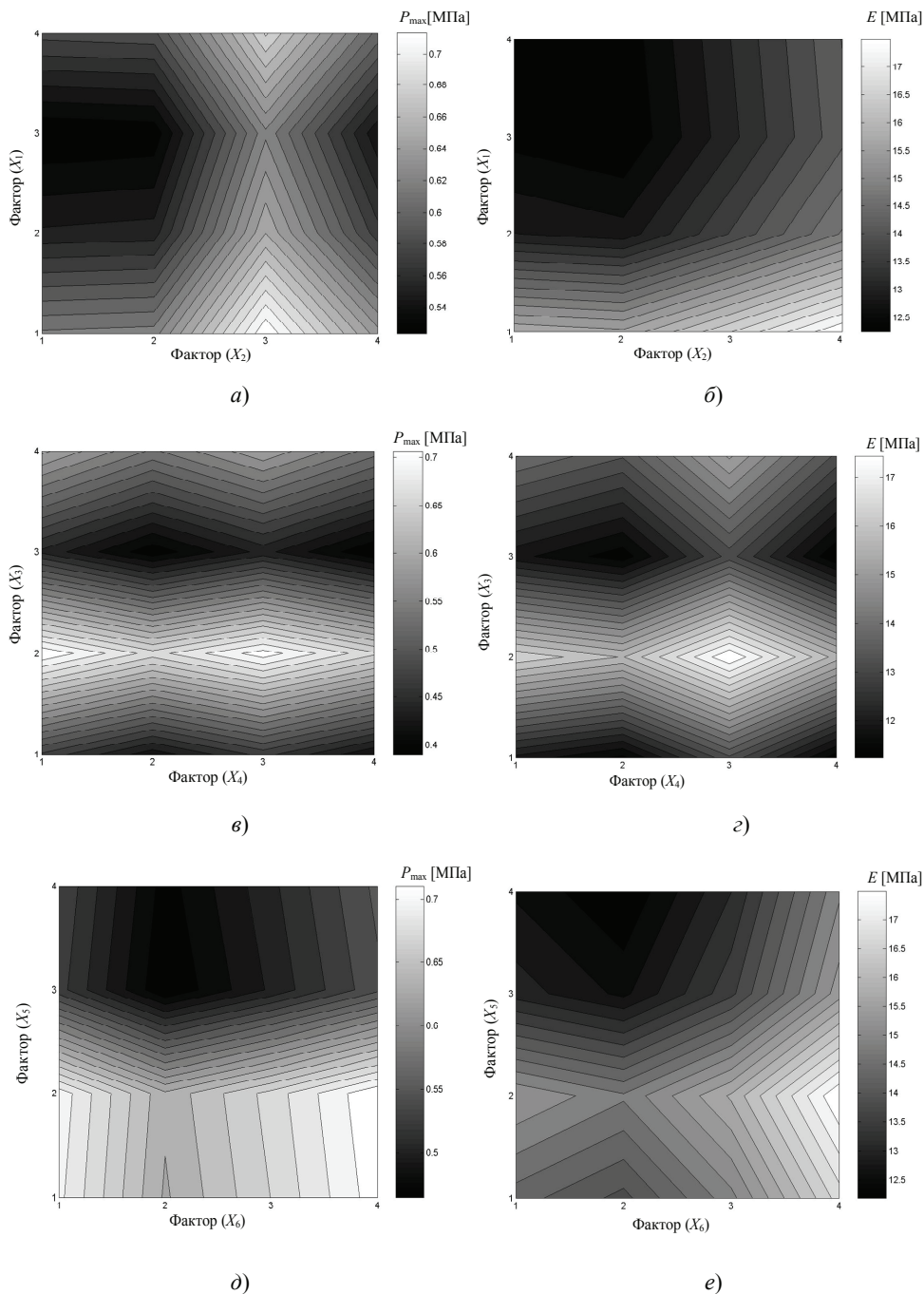


Рис. 4. Влияние уровней факторов (X_1, \dots, X_6) на P_{\max} при сжатии образцов блочных изделий с ВПЯМ из нанопериодических материалов

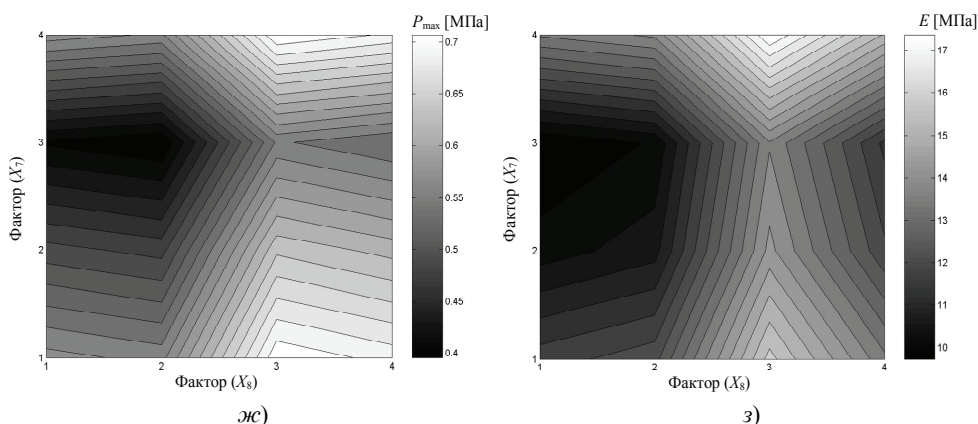


Рис. 4. Окончание

Обработка экспериментальных данных с использованием уравнения (1) позволила установить максимальные значения P_{\max} и E при сжатии, которые составили 0,724 и 17,75 МПа соответственно. Анализ влияния отдельных факторов проводимого эксперимента на механические свойства блочных изделий был выполнен посредством представления результатов расчета по модели (1) в виде поверхностей отклика (рис. 4) для пар факторов $X_1 - X_2$, $X_3 - X_4$, $X_5 - X_6$, $X_7 - X_8$, при этом остальные значения факторов, не участвующие в парах, были зафиксированы на своем максимальном уровне значимости.

В результате установлено, что применение в качестве компонентов ПАВ ПЭО с молекулярными массами 400 ($X_1 = 1$) и 6000 ($X_1 = 4$) и мольным отношением стеариновой кислоты к ПЭО 1,5 ($X_2 = 3$) и 2 ($X_2 = 4$) (см. рис. 4, а) позволяет получать блочные изделия с высокими значениями P_{\max} . При этом с точки зрения обеспечения максимальных значений E наиболее предпочтительным является использование низкомолекулярного ПЭО-400 (см. рис. 4, б).

Использование растворов с мольным соотношением Al/Si = 1/100 ($X_3 = 2$) обеспечивает получение блочных изделий с максимальными значениями P_{\max} и E (см. рис. 4, в). А изменение мольного соотношения между ПАВ к SiO₂ в растворе в диапазоне от 1/20 ($X_4 = 1$) до 1/150 ($X_4 = 4$) мало влияет на механические свойства готовых изделий (см. рис. 4, з).

Применение растворов с низким содержанием воды (мольное отношение ТЭОС/вода, равное 1/4 ($X_5 = 1$) и 1/8 ($X_5 = 2$)) позволяет получать образцы с высокими механическими свойствами (см. рис. 4, д), что связано с отсутствием явления расслоения исходного раствора в ходе процесса гелирования, которое имеет место для растворов с мольным отношением ТЭОС/вода, равным 1/16 ($X_5 = 3$) и 1/32 ($X_5 = 4$). Кроме того, установлено, что температура гелирования не влияет на P_{\max} образцов и симбатно влияет на E с ростом температуры от 25 ($X_6 = 1$) до 85 °С ($X_6 = 4$) (см. рис. 4, е).

Структурные характеристики исходной матрицы ППУ практически не влияют на прочность блочных изделий, так изменение среднего размера ячеек ППУ с 0,2 ($X_7 = 1$) до 5 мм ($X_7 = 4$) приводит лишь к незначительному снижению P_{\max} (см. рис. 4, ж). В то же время с точки зрения значений E наиболее предпочтительным является применение ППУ со средним размером ячеек, равным 5 мм (см. рис. 4, з), использование же ППУ с размерами ячеек 0,5 мм ($X_7 = 2$) и 1,6 мм ($X_7 = 3$) приводит к снижению этого показателя.

Кратность обработки оказывает значительное влияние на формирование механических свойств блочных изделий. Установлено, что применение однократной ($X_8 = 1$) и двукратной ($X_8 = 2$) обработки приводит к получению образцов с низки-

ми механическими характеристиками, увеличение же кратности обработки до трех ($X_8 = 3$) приводит к резкому росту механической прочности, причем следует отметить, что дальнейшее увеличение кратности обработки не приводит к получению более прочных образцов, а случае с модулем Юнга наблюдается уменьшение соответствующего параметра.

Выводы

В качестве результатов проведенной работы следует отметить, что предлагаемый способ изготовления позволяет получить блочные изделия с ВПЯМ на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов с достаточно высокими механическими характеристиками. При этом с точки зрения достижения максимальных значений P_{\max} и E оптимальными условиями являются следующие: ПАВ – ПЭО с молекулярной массой 400 и мольным отношением стеариновой кислоты к ПЭО 1,5; мольный состав исходного раствора – отношение Al/Si = 1/100, отношение ПАВ/SiO₂ = 1/20, отношение ТЭОС/вода = 1/8; характеристики ППУ – средний диаметр ячеек ППУ, равный 5 мм; условия процесса – температура гелирования 85 °С, кратность обработки равна 3.

Список литературы

1. Boissiere, C. Preparation of Spherical Micrometric MSU-X Mesoporous Silica Particles for Chromatography Applications / C. Boissiere, A. Larbot, E. Prouzet // In Book «Nanoporous materials II». Proceedings of the 2nd Conference on Access in Nanoporous Materials, Banff, Alberta, Canada, May 25–30. – Banff, Alberta, Canada, 2000. – P. 31–36.
2. Proton Conduction of Ordered Mesoporous Silica-Methanesulfonic Acid Hybrids / J. Yonggang [and others] // In Book «Recent Progress in Mesostructured Materials» Proceedings of the 5th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS-2006), Shanghai, China, August 5–7. – Shanghai, China, 2006. – P. 817–820.
3. Novel Hydrophobic Mesostructured Materials: Synthesis and Application for VOCs Removal / T.C. Dinh [and others] // In Book «Recent Progress in Mesostructured Materials» Proceedings of the 5th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS-2006), Shanghai, China, August 5–7. – Shanghai, China, 2006. – P. 837–840.
4. Hybrid Mesoporous SC/SBA as a chemosensor for recognizing Cu²⁺ / L. Gao [and others] // In Book «Recent Progress in Mesostructured Materials» Proceedings of the 5th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS-2006), Shanghai, China, August 5–7. – Shanghai, China, 2006. – P. 861–864.
5. Белов, С.В. Пористые проницаемые материалы : справочник / С.В. Белов – М. : Metallurgy, 1987. – 335 с.
6. Яворский В.А. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных / В.А. Яворский. – Долгопрудный : Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та (гос. ун-т), 2006. – 224 с.

Strength Properties of Block Products with High-Porous Cellular Macrostructure Synthesized on the Basis of Nanoperiodic Silicate and Aluminosilicate Materials

A.A. Ermakov, S.V. Neizvestnaya

Department “Technology of Food Products”, TSTU; topt@topt.tstu.ru

Key words and phrases: block products with high-porous cellular macrostructure; nanoperiodic material; polyethyleneoxide; template synthesis.

Abstract: The paper presents the results of the experimental study of mechanical compressive strength of block products with high-porous cellular macrostructure synthesized on the basis of nanoporous silicate and aluminosilicate materials. Nanoporous materials were obtained by template synthesis using a nonionic surfactant composition $C_{17}H_{35}COO-(PEO)_n$.

Festigkeitseigenschaften der auf Grund der nanoporösen silikatischen und aluminosilicatischen Stoffe synthetisierten Blockerzeugnissen mit der porenreichen wabigen Makrostruktur

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der mechanischen Haltbarkeit bei der Kompression der auf Grund der nanoporösen silikatischen und aluminosilicatischen Stoffe synthetisierten Blockerzeugnissen mit der porenreichen wabigen Makrostruktur dargelegt. Nanoporöse Stoffe wurden durch die template Synthese mit Benutzung des nichtionogenen oberflächlich-aktiven Stoffes $C_{17}H_{35}COO-(PEO)_n$ erhalten.

Propriétés de solidarité des articles préfabriqués avec une macrostructure hautement poreuse synthésés à la base des matériaux siliceux et aluminosiliceux nanopériodiques

Résumé: Sont présentés les résultats de l'étude expérimentale de solidarité mécanique lors de la compression des articles préfabriqués avec une macrostructure hautement poreuse synthésés à la base des matériaux siliceux et aluminosiliceux nanopériodiques. Les matériaux nanopériodiques étaient reçus par la synthèse thermoplate avec l'emploi de la substance superficielle active néonogène de la composition $C_{17}H_{35}COO-(PEO)_n$.

Авторы: *Ермаков Александр Анатольевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии продовольственных продуктов»; *Неизвестная Светлана Вячеславовна* – аспирант кафедры «Технологии продовольственных продуктов», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, проректор по научно-инновационной деятельности, ГОУ ВПО «ТГТУ».
