

УДК 691.175.5/8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ОЛИГОПЕПТИДОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Баталин Б.С., Южаков К.Н., Нечаева А.Е., Хорошавина А.И.

*ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Пермь, e-mail: bobata@list.ru*

Наномодификация строительных материалов не может по теоретическим и экономическим соображениям состоять в получении строительных материалов из наночастиц. Не целесообразно в большинстве случаев и введение в состав строительных материалов готовых наночастиц, полученных по уже известным технологиям. Необходима разработка таких рецептур и технологий, которые позволили бы осуществить самосборку наноструктур в ходе технологических воздействий на сырьевую смесь при производстве материалов и изделий при относительно невысоких температурах. Наиболее доступно для технологии строительных материалов применение самосборки органико-неорганических наноструктур. Мерой энергетической устойчивости силикатных структур является степень связности кремнекислородного каркаса F_{Si} . В статье изложены методы и результаты исследования влияния коллоидного раствора олигопептидов на агрегативную устойчивость алюмосиликатно-водных дисперсных систем. Показано, что при температуре до 100 °С взаимодействие КРОП с дисперсной фазой происходит, если F_{Si} силиката (алюмосиликата) не превышает величины 0,333. Взаимодействие выражается в диспергировании агрегированных систем, что установлено по уменьшению средневзвешенного диаметра частиц дисперсной фазы и увеличению ее удельной поверхности. При этом, чем ниже значение F_{Si} , тем более отчетливо выражена дезагрегация дисперсной системы. Силикаты и алюмосиликаты с F_{Si} более, чем 0,333 при той же температуре с КРОП практически не взаимодействуют.

Ключевые слова: коллоидный раствор, дисперсная система, олигопептиды, силикаты, алюмосиликаты, агрегативная устойчивость, связность кремнекислородного каркаса, наноструктура, самосборка

INFLUENCE ON COLLOIDAL SOLUTION OLIGOPEPTIDES AGGREGATE STABILITY SUSPENSIONS ALUMINOSILICATE

Batalin B.S., Yuzhakov K.N., Nechayeva A.E., Khoroshavina A.I.

FGBOU VPO «Perm National Research Polytechnic University», Perm, e-mail: bobata@list.ru

Nanomodifikatsiya building materials can not, for the theoretical and economic considerations be to obtain building materials from nanoparticles. Not appropriate in most cases and the introduction of the building materials ready nanochastistits obtained for known technologies. Need to develop formulations and technologies that would enable self-assembly of nanostructures in the course of technological effects on raw material mixture in the production of materials and products at relatively low temperatures. Best available technology for the use of building materials self-assembly of organic-inorganic nanostructures. A measure of energy sustainability silicate structures is the degree of connectivity of the silicon skeleton F_{Si} . The article describes the methods and results of studies of the effect of a colloidal solution of oligopeptides on aggregate stability of aluminosilicate-water dispersion systems. It is shown that at temperatures up to 100°C CROP interaction with the dispersed phase occurs if F_{Si} silicate (aluminosilicate) does not exceed 0,333. Interaction is expressed in the dispersion of aggregated systems, installed to reduce the average particle diameter of the dispersed phase and increasing its surface area. In this case, the lower the F_{Si} , the more clearly expressed disaggregation dispersed system. Silicates and aluminosilicates with F_{Si} more than 0,333 at the same temperature with a crop hardly interact.

Keywords: colloidal solution, dispersed system, oligopeptides, silicates, aluminosilicates, aggregate stability, coherence of the silicon frame, nanostructure self-assembly

Наномодификация строительных материалов не может по теоретическим научным и экономическим соображениям состоять в получении строительных материалов из наночастиц. [8, 10]. Как показывает еще не большая практика, не целесообразно в большинстве случаев и введение в состав строительных материалов готовых наночастиц, полученных предварительно по уже известным технологиям. Это связано как с дороговизной такого метода, так и с трудностями сохранения наночастиц в исходном состоянии в связи с их высокой агрегативной неустойчивостью – автоагломерация, комкование. К тому же многие виды наночастиц ядовиты. Выходом из положе-

ния может быть разработка таких рецептур и технологий, которые позволили бы осуществить самосборку наноструктур в ходе технологических воздействий на сырьевую смесь при производстве материалов и изделий в объеме формирующегося материала (изделия). Реальность такой возможности показана в ряде наших разработок.

Ранее нами было показано, что коллоидный раствор олигопептидов (КРОП), применяемый в качестве пенообразователя для получения пенобетона существенно увеличивает агрегативную устойчивость портландцементов различных составов [2].

Было высказано предположение, что КРОП образует с минералами портланд-

цемента наноструктуру, обеспечивающую капсулирование некоторого количества воды, что предотвращает гидратацию минералов, и, следовательно, сохранность цемента в течение длительного времени.

Было установлено также, что КРОП, введенный в керамическую массу, позволяет существенно увеличить формуемость керамических масс, повысить прочность керамического черепка и его морозостойкость при снижении плотности [3].

Возможность образования наноструктур между органическими и неорганическими соединениями принципиально достаточно хорошо известна [6, 7].

Однако, как уже сказано выше, есть существенная разница между применением органо-неорганических нанообразований для целей электроники, информационных, в том числе цифровых технологий, квантовой оптики и т.п. и применением аналогичных нанообразований в области строительных материалов и конструкций. Поэтому в случае необходимости получения изделий большой массы и объема наиболее целесоо-

бразно применять технологию самосборки наноструктур.

По технологическим соображениям самосборка должна осуществляться в ходе формирования структуры материала. Примером такого процесса может служить формирование структуры ситалла в стекле под влиянием активаторов кристаллизации (часто называемых катализаторами, что не совсем правильно). [11]. Однако это высокотемпературный процесс и его невозможно использовать для наномодификации большей части реально используемых в строительстве веществ. Поэтому необходим поиск таких процессов, которые позволяли бы инициировать самосборку наноструктур при относительно невысоких температурах. В этом смысле наиболее доступно для технологии строительных материалов применение самосборки органо-неорганических наноструктур.

Мерой энергетической устойчивости силикатных структур принято считать степень связности кремнекислородного каркаса f_{Si}

$$f_{Si} = \frac{mSiO_2}{mR_2O + mRO + 2mRO_2 + 3mR_2O_3 + 5mR_2O_5 + 7mR_2O_7},$$

где f_{Si} – степень связности кремнекислородного каркаса силикатного минерала; mR_xO_y – молярное содержание соответствующего оксида в минерале.

Наименьшая связность присуща островным силикатам, наибольшая – каркасным. Кроме кремния, большинство обычных в структуре силикатов элементов – щелочные, щелочземельные и некоторые другие – являются модификаторами. Однако ряд элементов – бор, свинец, фосфор и другие – могут быть и каркасообразователями.

Судя по имеющимся в литературе сведениям, наиболее склонны к образованию органо-силикатных наноструктур слоистые силикаты. Это слюды, гидрослюды, глинистые минералы, в частности – монтмориллонит. [9]. Для наших экспериментов были выбраны вещества, названия которых приведены в табл. 1а, б.

В нашем случае использование степени связности кремнекислородного каркаса не совсем корректно, так как выбранные нами вещества не все состоят из одного минерала. В то же время можно считать, что формула в нашем случае отражает отношение количества кремния к количеству кислорода в системе – F_{Si} . Известно [4], что это отношение определяет силу адгезии жидкостей и пыли к поверхности силиката. Можно предположить, что способность силиката к образованию гипотетических орга-

но-силикатных наноструктур также должна зависеть от этого соотношения.

Связность кремния с кислородом F_{Si} в исследованных системах такова:

- цемент – 0,164;
- терриконик – 0,259;
- иллит – 0,265;
- диабаз – 312;
- монтмориллонит – 0,333;
- фарфор – 0,367;
- микрокремнезем – 0,456;

В качестве второго компонента использовали коллоидный раствор олигопептидов, соответствующий по способу получения и составу пенообразователю БГ-20, описанному в патенте [5].

Хроматографический анализ показал, что в состав этого раствора входят олигопептиды аланин $CH_3-NH_2-CHCOOH$, глицин NH_2-CH_2-COOH и метионин $CH_3-S-CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, составляющие в сумме около 50 масс. % коллоидной части. Кроме того, в состав раствора входят октадициеновая, пальметиновая и олеиновая кислоты, их метиловые эфиры, этиленоксид, гуанидин и карбаминово-метиловый эфир. Воды в растворе 70 масс. %.

Было исследовано влияние КРОП на агрегативную устойчивость аломосиликатно-водных дисперсных систем, в которых дисперсной фазой служили тонкоизмельченные материалы, приведенные в табл. 1 а, б.

Таблица 1 а

Химический состав сырьевых материалов А – масс. %

Материал	Химический состав, масс, %										
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Диабаз	10,9	0,15	55,4	26,8	1,6	3,96	0,36	0,51		–	–
Портландцемент	65,2	3,1	22,3	6,4	4,4	–		–	–	–	–
Фарфор	2,7	2,06	70,0	25,0	–	0,15	0,09	–	–		–
Терриконик	0,38	0,11	50,8	17,1	5,31	0,33	2,35	–		1,27	0,09
Микрокремнезем	0,71	0,97	90,1	1,93	–	0,87	1,16	2,25	0,20	0,01	1,18
Иллит	5,57	1,84	63,4	12,8	4,76	1,75	2,02	6,75	–	0,74	–
Монтмориллонит	0,81	0,37	56,5	37,0	0,89	0,51	2,12	8,60	–	1,14	–

Таблица 1б

Моли

Материал	Химический состав, моли										
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Диабаз	1,94	0,04	9,23	2,62	0,10	0,64	0,04	0,28			
Портландцемент	11,63	0,77	3,75	0,63	0,28						
Фарфор	0,48	0,52	11,60	2,45		0,02	0,01				
Терриконик	0,07	0,03	8,46	1,68	3,33	0,05	0,24			0,16	0,01
Микрокремнезем	0,13	0,24	15,02	0,19		0,14	0,12	1,25	0,03		8
Иллит	0,99	0,46	10,57	1,26	0,30	0,28	0,21	3,75		0,09	
Монтмориллонит	0,14	0,09	9,42	3,63	0,06	0,08	0,23	4,78		0,15	

Чтобы получить суспензии, материалы измельчали в лабораторной фарфоровой мельнице, а затем растирали в фарфоровой ступке до полного прохождения пробы через сито 0,14. Порошки смешивали с водой в соотношении 1:1 по массе. Каждую суспензию делили на две части. Одну оставляли без добавок, а во вторую вводили КРОП в количестве 5% по массе от массы суспензии. Одновременно из суспензий приготавливали микропрепараты по методу О.М. Астреевой [1]. Микропрепараты исследовали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и фотографировали с помощью цифровой фотокамеры Olympus FE-100. В микропрепаратах подсчитывали количество наблюдаемых частиц на единицу площади препарата и размеры частиц. Для подсчетов использовали окулярную сетку и окулярную линейку. Предварительно определили цену деления линейки и размер стороны ячейки сетки. Кроме того, подсчитывали число пересечений частиц с линиями окулярной сеткой. По этим данным рассчитывали удельную поверхность S дисперсной фазы.

За степень агрегации A приняли величину d_t/d_0 , где d_0 – средневзвешенный размер частиц в момент приготовления суспензии; d_t – то же в момент времени t .

Замеры производили в препаратах с добавкой КРОП и без нее параллельно в один прием с разницей не более 1 часа.

Исследования препаратов производили сразу после изготовления, через 3, 7, 14, 21 и 28 суток.

Для определения структуры агрегированных и неагрегированных частиц использовали электронную микроскопию.

Предполагали, что с увеличением степени связности должна уменьшаться самопроизвольная агрегация частиц материала. При этом взаимодействие с КРОП должно зависеть не только от кремнекислородного отношения, но также от температуры системы.

Результаты экспериментов приведены на диаграммах (рис. 1, 2).

Исходные данные для построения диаграмм приведены в табл. 2.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

При температуре до 100°C взаимодействие КРОП с силикатами происходит, если F_{Si} силиката (алюмосиликата) не превышает величины 0,333. Взаимодействие выражается в диспергировании агрегированных систем, что установлено по уменьшению средневзвешенного диаметра частиц дисперсной фазы, и в увеличении ее удельной поверхности. При этом, чем ниже значение F_{Si} , тем более отчетливо выражена достигнутая агрегативная устойчивость дисперсной системы.

Силикаты и алюмосиликаты с F_{Si} более, чем 0,333 при той же температуре с КРОП практически не взаимодействуют.

Таблица 2

Исходные данные по результатам экспериментов

№ п/п	Вид дисперсной фазы	d_1	d_2	S_1	S_2	F_{Si}
1	цемент	3	75	330	790	0,164
2	терриконик	10	120	310	650	0,259
3	иллит	12	130	410	520	0,265
4	диабаз	15	130	300	430	0,312
5	монтмориллонит	17	90	300	390	0,333

Примечания:

d_1 – средневзвешенный диаметр дисперсной фазы без КРОП, мкм;

d_2 – то же в присутствии КРОП;

S_1 – удельная поверхность дисперсной фазы без КРОП, м²/кг;

S_2 – то же в присутствии КРОП;

F_{Si} – связность кислорода с кремнием для этой фазы.

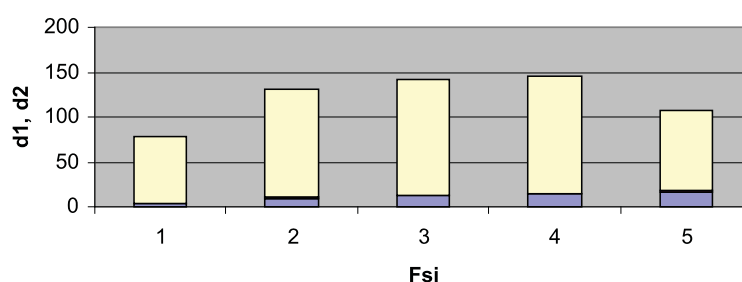


Рис. 1. Зависимость средневзвешенного диаметра d от значения F_{Si} дисперсной фазы: верхний ряд – без КРОП; нижний ряд – в присутствии КРОП

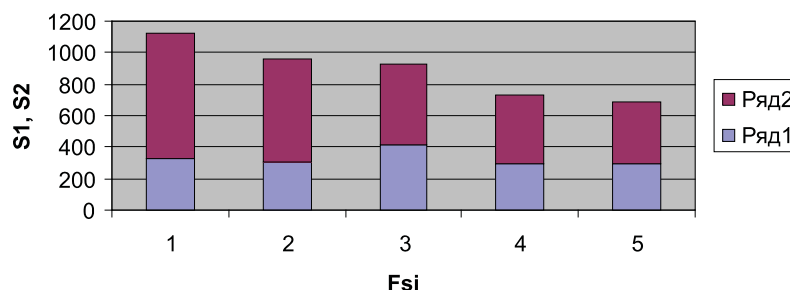


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности S от значения F_{Si} дисперсной фазы: верхний ряд – в присутствии КРОП; нижний ряд – без КРОП

Результаты экспериментов могут быть использованы для повышения агрегативной устойчивости порошков силикатного состава, например, портландцементов и глин. Планируется эксперимент для выявления особенностей поведения системы при более высоких температурах, от 200 до 1100 °С

Список литературы

1. Астреева О.Н. Петрография вяжущих материалов. – М.: Госстройиздат, 1959.
2. Баталин Б.С. Исследование влияния белкового пенообразователя на процесс твердения портландцемента // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2010. – № 054. – С. 646–649. – <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/054.pdf>

3. Баталин Б.С., Белозерова Т.А., Сеньков С.А. Влияние коллоидного раствора олигопептидов на свойства керамических материалов // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2011. – № 045. – С. 579–588. – <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/045.pdf>.

4. Баталин Б.С., Правина Н.А. Адгезионная прочность контактной зоны стеклокомпозиционных материалов // Стекло и керамика. – 1992. – №6. – С. 12–14.

5. Способ получения пенообразователя и пенообразователь, полученный этим способом: патент РФ №2284308 / Баталин Б.С., Пряхин И.П., Козлов И.А. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 27.09.2006.

6. Васильев Р.Б. Квантовые точки. – Интернет ресурс www.hsms.msu.ru.

7. Земцов А.Е., Тренихин М.В. Структура поверхности и поверхностные свойства наночастиц сульфида кадмия // Труды I-й Международной Российско-Казахстанской кон-

ференции по химии и химической технологии. – Алматы, 2008. – С. 67–79.

8. Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Научный интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2009. – №1. – С. 66–79.

9. Кротиков В.А. Органосиликатные композиции: каталог-справочник. – Л., 1980. – 340 с.

10. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Слоистые двойные гидроксиды. – Интернет ресурс. fmg.inorg.chem.msu.ru www.hsms.msu.ru.

11. Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Островский В.В. Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. – Л., 1979. – 128 с.

References

1. Astreeva O.N. Petrografiya vyazhushchih materialov, M.: Gosstroyizdat, 1959.

2. Batalin B.S. Issledovanie vliyaniya belkovogo penoobrazovatelya na protsess tverdeniya portlandtsementa. Elektronnyy zhurnal «Issledovano v Rossii», 054, pp. 646–649, 2010. <http://zhurnal.ape.relam.ru/articles/2010/054.pdf>.

3. Batalin B.S., Belozerova T.A., Senkov S.A. Vliyanie kolloidnogo rastvora oligopeptidov na svoystva keramicheskikh materialov. Elektronnyy zhurnal «Issledovano v Rossii», 045, pp. 579–588, 2011 g. <http://zhurnal.ape.relam.ru/articles/2011/045.pdf>.

4. Batalin B.S., Pravina N.A. Adgezionnaya prochnost' kontaktnoy zony steklokompozitsionnykh materialov. Steklo i keramika. 1992, no. 6, pp. 12–14.

5. Patent RF №2284308. /Batalin B.S., Pryahin I.P., Kozlov I.A. Sposob polucheniya penoobrazovatelya i penoobrazova-

tel', poluchennyj etim sposobom. Zaregistrirovano v Gos. reestre izobreteniy RF 27.09.2006.

6. Vasil'ev R.B. Kvantovye tochki. Internet resurs. www.hsms.msu.ru.

7. Zemtsov A.E., Trenihin M.V. Struktura poverhnosti i poverhnostnye svoystva nanochastits sul'fida kadmiya // Trudy I-y Mezhdunarodnoy Rossiysko-Kazahstanskoj konferentsii po himii i himicheskoy tehnologii. Almaty, 2008. pp. 67–79.

8. Korolev E.V. Osnovnye printsipy prakticheskoy nanotehnologii v stroitel'nom materialovedenii. // Nauchnyy internet-zhurnal «Nanotehnologii v stroitel'stve». no. 1, 2009. pp. 66–79.

9. Krotikov V. A. Organosilikatnye kompozitsii. Katalog-spravochnik, L., 1980. – 340 p.

10. Lukashin A.V., Eliseev A.A. Sloistye dvoynye gidroksidy. Internet resurs. fmg.inorg.chem.msu.ru www.hsms.msu.ru.

11. Haritonov N.P., Krotikov V.A., Ostrovskiy V.V., Organosilikatnye materialy, ih svoystva i tehnologiya primeniya, L., 1979. 128 p.

Рецензенты:

Онорин С.А., д.х.н., профессор, профессор кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Пономарев А.Б., д.х.н., профессор, профессор кафедры строительного производства и геотехники Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 27.09.2012.