

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Подсекция 2.

ПЕРЕРАБОТКА СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД В ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Т.С. Петровская, К. Куаха, С.А. Демидова

Научный руководитель профессор Т.С.Петровская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Химические технологии претерпевают существенное обновление на рубеже тысячелетий, что нацелено на разработку и получение новых эффективных материалов и необходимых для этого технических средств и процессов. Наиболее яркой иллюстрацией этого тренда является развитие нанотехнологий - мульти- и междисциплинарной отрасли знаний, возникшей на стыке химии, физики, материаловедения, биологии и связанной с получением и исследованиями нанодисперсных систем и материалов. В России в 2008 г. принята национальная программа «Развитие nanoиндустрии в Российской Федерации», ее цель - формирование российского сектора nanoиндустрии, развитие технологической и интеллектуальной деятельности, инициирование позитивных социальных перемен [1].

Рынок нанопродукции растет с начала 2000-х годов [2]. В грядущем десятилетии прогнозируется его рост в десятки раз. Из таблиц, представляющих сегментирование мирового рынка с позиции исследований (таблица 1) и производства (таблица 2) видно, что ключевым носителем «нанореволюции» являются материалы и технологии их производства. Нанопродукты, дающие наибольший объем прибыли, это оксиды и металлы: кремнезём, оксиды титана, алюминия (глинозём), железа, цинка, нанодисперсные порошки металлов и другие материалы в наноформах. Они находят применение при производстве специальных и конструкционных материалов, покрытий, красок, электронных компонентов, косметики. В грядущем десятилетии наноматериалы будут все больше применяться в медицине, в системах доставки лекарственных препаратов, создавая возможности для безопасной и эффективной дозировки лекарств при лечении опасных заболеваний [2].

Таблица 1
Сегментирование рынка нанотехнологий, 2009 г.

Направление исследований	Доля рынка, %
Новые материалы	30-35
Полупроводники	18-25
Устройства хранения данных	15-20
Биотехнологии	9-14
Полимеры	8-12
Электрохимия	3-5
Оптика	2-4

Таблица 2
Сегментирование рынка нанотехнологий, 2015г

Направление исследований и производства	Доля рынка, %
Химическая промышленность	40
Электроника	28
Медицина	19
Космическая и оборонная промышленность	7
Другие отрасли	6

Как известно, к наноматериалам относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм. Эффект «нано» состоит в том, что когда размер частиц вещества оказывается в нанометрическом диапазоне, он становится соизмеримым с фундаментальными величинами (размер дислокаций в кристалле, длина волны электрона, др.), что имеет следствием изменение атомно-кристаллической структуры. В силу условий образования наночастицы находятся в неравновесном состоянии. Кроме этого, увеличивается доля поверхностных атомов, находящихся в иных условиях по сравнению с атомами объемной фазы (координационное число, симметрия локального окружения), что приводит к возрастанию роли поверхностной энергии наночастицы.

Изменения физических и химических свойств в результате «наноэффекта» разнообразны. В частности, наблюдается повышение реакционной способности; снижение температур плавления, спекания, полиморфных превращений; повышение твердости в сочетании с высокой пластичностью; полупроводниковый характер проводимости малых частиц; изменение спектров излучения и поглощения веществ и др. Наноструктурированное вещество обладает качественно новыми свойствами и функциональными характеристиками, что открывает широкие перспективы в разработке и использовании наноматериалов.

Все методы получения наноструктур можно разделить на две большие группы по типу формирования продукта: методы «сверху вниз» (top-down), которые предполагают дробление и последующее тонкое измельчение до наноразмеров, и методы «снизу вверх» (bottom-up), которые характеризуются ростом наночастиц или их сборкой из отдельных атомов.

К числу наиболее эффективных и наиболее распространённых относятся золь-гель – методы, основанные на образовании золя и геля [3]. В их основе лежит переход истинного раствора в золь, а затем в гель. В результате реакций гидролиза, обмена, окисления или восстановления из пересыщенного раствора выделяется нерастворимое вещество, происходит конденсация (соединение) ионов, атомов, молекул в агрегаты коллоидной степени дисперсности, т.е. в диапазоне размеров 10^{-9} – 10^{-7} м. Последующая механическая, химическая и термическая обработка приводит к получению наноматериалов - индивидуальных однокомпонентных оксидов; двух-, трех- и более компонентных оксидных систем и химических соединений типа силикатов, титанатов, ферритов, др, а также к получению наноструктурированных покрытий, пленок, порошков. Золь-гель технология условно подразделяется на две группы принципиально разных способов исходя из структурно-химических особенностей золя и геля: (1) технология "химического (полимерного) геля" и (2) технология "физического (партикулярного) геля".

Для получения керамики впервые золь-гель метод был применен в 40-х годах 20 века. Первый патент на получение покрытия выдан в 1939 г. Возвращение интереса произошло в 80-х годах в связи с развитием способов получения стекол для оптических волокон путем гидролиза-конденсации алкоксидов кремния высокой чистоты. В современной керамической технологии золь-гель метод используется для получения: порошков металлов и оксидов металлов, пористых материалов, покрытий, волокон, органо-неорганических гелей (SiC), абразивных порошков и абразивоустойчивых покрытий на их основе.

Золь-гель технология получения кварцевого стекла включает следующую последовательность стадий: гидролиз алкоксида кремния → поликонденсация кремниевых кислот → формирование частиц золя (свободнодисперсная система) → образование геля (связнодисперсная система) → сушка геля → спекание геля до стеклообразного материала. В качестве исходных материалов (прекурсоров) используются мономерные алкоксисоединения кремния: $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R – группы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{C}_3\text{H}_7$; (водно-)спиртовой раствор обеспечивает растворение алкоксида, присутствие кислоты ускоряет гидролиз и поликонденсационные процессы. В результате гидролиза и поликонденсации образуется золь, который заливают в форму, где происходит образование и старение (созревание) геля. Созревание геля проводится до формирования достаточно прочной структуры. Тем не менее, гели это хрупкие микропористые тела, используемые для формования изделий, напыления покрытий, нанесения пленок. Следующая стадия, сушка, – удаление жидкости из пространственной структуры геля, которая может производиться в обычных условиях или специальных (вакуум, обработка геля химическими реагентами) в зависимости от вида целевого продукта. После высушивания ксерогели и аэрогели подвергают обжигу, в процессе чего образуется заданный продукт: стекло, керамика, покрытие, пленка, тонкодисперсный порошок.

Для получения кварцевого стекла или плотной керамики проводится сушка в гиперкритических условиях, затем дегидратация кремнезема путем удаления поверхностных силанольных групп ($-\text{OH}$) и спекание до монолитного изделия заданной формы. Для получения пористой керамики сушка идет на воздухе, как и последующее спекание. Размеры пор регулируются химической обработкой геля.

В зависимости от условий синтеза и поставленных целей образование дисперсной фазы может ограничиться образованием золя либо геля или образованием осадка. Так, на ранних стадиях процесса, когда система находится в состоянии «золь» или перехода «золь → гель», сохраняя вязкотекучие свойства, формируют основу волокнистых материалов и получают тонкодисперсные порошки различной природы. Метод применяется и для получения силикагелей, матриц небольшого размера.

Золь-гель технологии имеют неоспоримые преимущества перед другими методами получения наноструктур. Они дают возможность управлять свойствами конечного продукта, поскольку позволяют варьировать прекурсоры, без ограничений вводить добавки, обеспечивая однородность получаемого материала на молекулярном уровне. Энергетические затраты на технологический процесс ниже по сравнению с традиционными, в отдельных случаях на порядки. При этом производительность процесса остается высокой. Основным недостатком золь-гель метода состоит в высокой стоимости сырьевых материалов, прежде всего алкоксидов. Поэтому он применяется для получения материалов с высокой добавленной стоимостью - особо чистых однородных стекол и высокопористых стеклоподобных материалов для оптики, электроники, керамики для теплотехники, химической промышленности, и др.

Одним из перспективных направлений применения золь-гель метода, сложившееся в последние десятилетия, является модифицирование поверхности материалов тонкими наноструктурированными пленками с целью придания поверхности специфических свойств. Примером могут служить силикофосфатные пленки, наносимые на поверхность оксидированного титана, для придания биоактивных свойств имплантатам на его основе [5]. Установлено, что наноструктурированное пленочное покрытие, содержащее CaO , SiO_2 , и P_2O_5 , обладает гидрофильностью, пористостью, шероховатостью, в то же время, обладая близким к натуральной кости составом, а также способствует повышению адгезионной прочности оксидного покрытия на титане. Нанопленка повышает адсорбционные свойства и химическую активность поверхности электрохимических оксидных покрытий на титане. Находясь в условиях *in vitro* (в межклеточной жидкости тела SBF), они интенсивно обмениваются ионами кальция и фосфора с физиологическим раствором, силанольные группы связывают ионы кальция, способствуя формированию слоя аморфных фосфатов кальция, постепенно кристаллизующихся в

фосфаты кальция. Совокупность свойств многослойного покрытия повышает функциональность композиционного титанового имплантата, обеспечивая его биосовместимость и биоактивность.

Таким образом, золь-гель метод является высокоперспективным для использования в химических технологиях при получении материалов с качественно новыми функциональными свойствами. Он позволяет не только получать новые наноматериалы, но и улучшать свойства материалов, полученных в традиционных технологиях, путем модифицирования функциональной поверхности и придания ей новых требуемых свойств.

Литература

1. Нанотехнологии и наноматериалы. Федеральный интернет-портал. [Электронный ресурс]. – <http://www.portalnano.ru>
2. Краткий обзор мирового рынка нанотехнологий в 2009 году. [Электронный ресурс]. – <http://www.abercade.ru/research/analysis/3908.html>
3. Основы золь-гель технологии нанокмпозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – 156 с.
4. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
5. Петровская Т.С., Борило Л.П. Применение наноструктурированных пленок для повышения функциональности титанового имплантата//Известия высших учебных заведений. Серия «Физика». – Томск, 2014 - Том 57. – № 7/2. – С.121-126.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТИВОПОЖАРНОГО ОСТЕКЛЕНИЯ

Я. Е. Буймов, Ю. Е. Алексеевская

Научный руководитель профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из приоритетных направлений высотного строительства является возведение зданий отвечающих требованиям безопасности. Высотные здания относятся к объектам повышенной опасности с массовым пребыванием людей. Возможные пожары могут привести к большим человечески жертвам, поэтому актуальность обеспечения пожарной безопасности "высоток" не вызывает сомнения. Особенностями пожарной опасности высотных зданий являются: быстрое распространение пожара по объему здания, вертикальным коммуникациям и фасадам; сложность и длительность тушения, связанная с трудностями подачи средств тушения и доступа пожарных подразделений из-за большой высоты; продолжительное время эвакуации людей. Поэтому вопросами разработки технологии получения противопожарных остекленных конструкций занимаются во всем мире [1 – 5].

Изготовление противопожарного стекла осуществляется путем формирования между листами стекла светопрозрачного терморазбухающего геля, который проявляет свои защитные свойства только при воздействии высоких температур. При температурах эксплуатации гель должен оставаться прозрачным и не подвергаться старению в течение всего срока службы конструкции. Для получения терморазбухающего слоя используются гелевые композиции на основе органических и неорганических веществ. Органические композиции выделяют токсичные газы при термическом воздействии. Неорганические гели, например, на основе раствора силикатов щелочных металлов лишены этого недостатка, но требуют введения специальных модифицирующих добавок, которые обеспечивают устойчивость гелеобразных высоковязких систем в условиях хранения и производства стеклянных конструкций.

Цель работы – исследовать влияние модифицирующих добавок органической и неорганической природы на свойства жидкостекольной композиции пригодной для получения противопожарного остекления.

Как показал литературный анализ, составы жидкостекольных композиций, которые можно использовать в качестве терморазбухающего геля, достаточно разнообразны и являются как минимум двухкомпонентными. Гели на основе жидкого стекла дополнительно содержат различные компоненты, например, такие как поливиниловый спирт, коллоидный кремнезем, сорбит, гидроксид тетраметиламмония и т.д. Данные составы являются нестабильными, при их хранении наблюдается помутнение раствора и незначительная потеря прозрачности. В качестве базового состава выбрана композиция, состоящая из жидкого стекла с дополнительно введенным сорбитом и гидроксидом тетраметиламмония. Гидроксид тетраметиламмония выступает агентом против старения и сохраняет светопрозрачность гелиевого слоя. Сорбит относится к отверждающим компонентам, который обладает адсорбционной способностью к воде. Присутствие воды необходимо для протекания реакций гидролиза и поликонденсации, что в конечном итоге влияет на процесс формирования прозрачного геля.

Из литературных данных известно, что для получения огнезащитного геля с улучшенными свойствами в качестве основы необходимо иметь раствор силиката натрия с более высоким модулем. Такие виды растворимых стекол обладают наибольшей огнестойкостью. В связи с этим в работе опробован вариант дополнительного введения в раствор силиката натрия золя диоксида кремния в виде аэросила промышленной марки А-175.

Модифицирующими добавками выбраны коллоидный кремнезем в виде аэросила и глицерин. Аэросил увеличивает скорость гелеобразования, глицерин играет роль вспенивающего реагента и увеличивает