

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: кремнезем, оксиды титана, алюминия (глинозем), 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 «нанозффекта» 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 распространенных 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, и 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 метод золь-гель впервые 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 метод золь-гель 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 гомогенность 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 нанокомпозитов / 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.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Н. Е. Торопков

Научный руководители, профессор В. И. Верещагин, доцент Т. С. Петровская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время существует большое количество имплантатов, применяемых для замещения дефектов костной ткани, а также полного ее восполнения. Уже существующие металлические имплантаты широко используются в медицине, но приводят к значительным послеоперационным осложнениям. Следовательно, для медиков стоит задача усовершенствования технологии применяемых имплантатов. Однако отсутствие подходящих материалов ограничивает усовершенствование и разработку отдельных типов, имплантируемых эндопротезов.

Цель: Разработка технологии получения гибридных материалов для проектирования и создания для проектирования и создания (от исходного материала до прототипа) нового класса биоинспирированных имплантатов и покрытий в приложении к биоинженерии костной ткани.

Ежегодно в РФ регистрируется более 20 миллионов травм. Подавляющее большинство травм связано с автомобильными катастрофами (46,5%), на втором месте травмы, полученные при падении с высоты (21,8%), на третьем - огнестрельные ранения (18,9%). Официально зарегистрировано более 15 миллионов граждан РФ, обратившихся за помощью с нарушениями костно-мышечной системы в 2010 году, ожидаемый прирост заболеваемости к 2016 г. составит 9,6 % (данные Минздрава России, расчет Росстата). При анализе травматолого-ортопедической патологии только по РФ за период 2007-2011 гг. зарегистрирован рост распространенности травм среди детей на 5,8%, среди подростков - на 19,8%.

Биологическая совместимость, уникальная биоактивность, структурное и химическое подобие костной ткани человека позволяют синтетическому гидроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) – аналогу неорганической компоненты костного материала – находить широкое применение в современной медицине и материаловедении.

Трудоемкость и длительность процессов жидкофазного синтеза ГА заставляет химиков и технологов проводить поиск новых методов его получения и разрабатывать упрощенные технологии синтеза ГА. Так, за последние 15 лет количество статей, посвященных разработкам новых методов синтеза ГА, возросло ~ в 3 раза. В этом плане преимущества применения сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения при получении ГА очевидны: малая длительность синтеза, быстрый нагрев реакционной смеси, хорошая воспроизводимость, а также значительный выход и высокая степень чистоты продукта. Но материалы на основе чистого ГА в настоящее время имеют ограниченное применение, что связано с его низкой растворимостью (и как следствие, резорбируемостью) в жидкостях организма, а также высокой хрупкостью. Биологическая совместимость, уникальная биоактивность, структурное и химическое подобие костной ткани человека позволяют синтетическому гидроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГАП) – аналогу неорганической компоненты костного материала – находить широкое применение в современной медицине и материаловедении.

Для получения более точных характеристик ГАП необходимо знать химические, физические и механические свойства естественной кости. Внутри структура человеческой кости представляет собой пористую матрицу, состоящую из микроскопических систем костных трубок, вставленных друг в друга [1]. Данные трубки преимущественно состоят из кристаллического ГАП.

Существует множество способов получения, как аморфного ГАП, так и кристаллического [2]. Однако наиболее предпочтительно получение аморфного гидроксиапатита, так как кристаллический ГАП резорбируется на протяжении достаточно длительного времени, обладает плохой остеокондуктивностью, причем методики его получения довольно трудоемки. Аморфный (АфГАП) же, в отличие от кристаллического, обладает хорошей резорбцией и большой склонностью к прорастанию коллагеновых волокон. Значительным минусом АфГА является его малая прочность в сформованном имплантате, что затрудняет его применение как основного материала в них. Поэтому данная технология была в свое время отброшена на задворки регенеративной медицины и нашла дальнейшее применение в виде покрытия на металлических имплантатах. Также в ходе переработки, сушки и прокаливания полученного ГА возникает проблема обнаружения в смеси несвязанного СаО, который в организме оказывает негативное влияние, так как происходит его гашение.

Однако за последние десятилетия интерес к ГА снова возрос ввиду усовершенствования оборудования и застаревания нынешних материалов, используемых в качестве эндопротезов.

Поэтому разработка новой технологии получения как кристаллического, так и аморфного ГА одновременно, при этом не содержащего СаО в смеси, а это возможно при наличии связанных тугоплавких форм, является серьезной проблемой.

Известно, что малая часть растворных методов получения пригодна к организму, так как классические технологии получения содержат соединения с аммонийной группой, которые по своей природе токсичны. Проведенный литературный обзор показал, что в целом все жидкофазные синтезы сводятся к реакции классического синтеза и ее модификации: