

УДК (66.063.6+66.047): 661.18

Долинский А.А., Грабова Т.Л., Переяславцева А.А.

Институт технической теплофизики НАН Украины

ПОЛУЧЕНИЕ КСЕРОФОРМ НАНОСТРУКТУР

Для одержання ксероформ наноструктур застосований комбінований підхід: гідродинамічна ДІВЕ-обробка й конвективне сушіння. Визначено оптимальні теплотехнологічні параметри процесів для одержання сухих форм гелів з високими сорбційними властивостями.

Для получения ксероформ наноструктур применен комбинированный подход: гидродинамическая ДИВЭ-обработка и конвективная сушка. Определены оптимальные теплотехнологические параметры процессов для получения сухих форм гелей с высокими сорбционными свойствами.

The combined approach is applied for obtaining of xeroforms of nanostructures: hydrodynamical DIPE-processing and convection drying. Optimum thermotechnological parameters of processes for obtaining of dry forms of gels with high sorptographic properties are determined.

r – радиус;

S – площадь;

T – температура;

V – объем;

W – влажность;

δ – линейный размер;

ρ – плотность;

ВЕТ – Brunauer-Emmett-Teller;

ВЈН – Barrett-Joyner-Halenda;

IUPAC – Международный союз по теоретической и прикладной химии;

ГГМКК – гидрогель метилкремниевой кислоты;

Интерес к вопросам получения ксерогелей вызван широким спектром функциональных возможностей таких структур, в том числе наноструктурированных, и связан с потребностью в новых материалах и методах их получения (синтеза).

Изучено влияние ряда факторов на geleобразование и формирование пористой структуры коагелей, что позволило создать физико-химические основы целенаправленного регулирования структуры нового класса наногетерогенных гидрогелей и ксерогелей [1-5].

Группой украинских ученых создана промышленная технология направленного синтеза (золь-гель технология) гидрогеля метилкремниевой кислоты (ГГМКК). Биокорректирующий сорбент внедрен в медицинскую практику, способен связывать и быстро выводить из организма токсичные вещества эндо- и экзогенной при-

ДИВЭ – дискретно-импульсный ввод энергии;
КГМКК – ксерогель метилкремниевой кислоты;

ПМС – полиметилсилоксан.

Индексы нижние:

max – предельное значение;

s – сорбционный;

k – конечный;

n – начальный;

эф – эффективный;

уд – удельное значение.

роды, патогенные микроорганизмы и вирусы, благодаря их высокой способности к адгезии с кремнийорганической матрицей. Адгезия на сорбенте сопровождается деструкцией бактерий, которая может быть усилена присутствием в составе сорбента ионов металлов [6, 7].

В качестве модельной дисперсной системы взят ГГМКК, который представляет собой наногетерогенные гранулы с трехмерной матрицей, состоящей из скрученных линейных структур в виде коллоидных частичек – глобул, ячейки матрицы (поры) заполнены водой (рис. 1). На поверхности глобулы размещены органические радикалы, за счет чего гидрогель является гидрофобным (\approx на 75 %), а за счет несконденсированных гидроксильных групп – гидрофильным (25 %) [6, 8].

Кроме того, в качестве еще одной модельной наноструктурированной системы взят

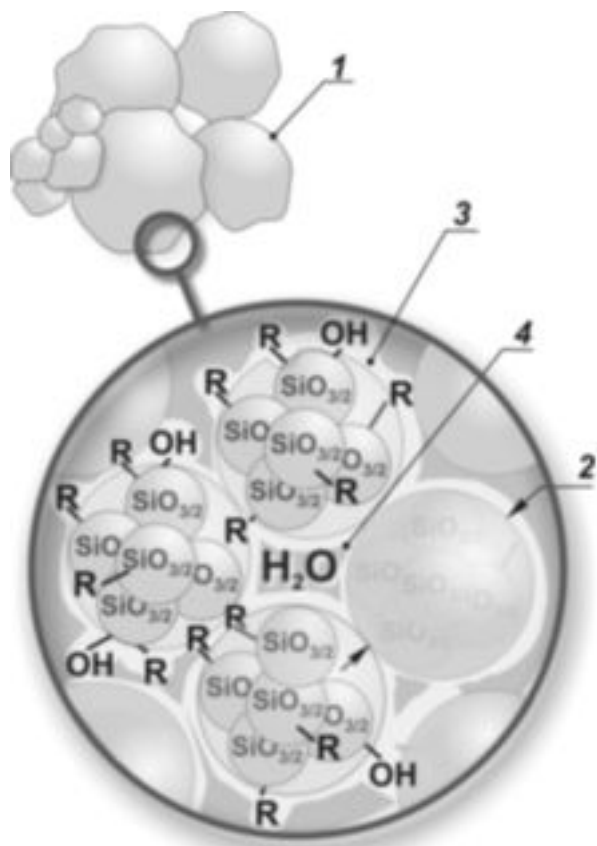


Рис. 1. Схематическое представление модельной структуры: 1 – гранула или макрочастица наногетерогенного гидрогеля (до 2 мм); 2 – глобула (7...15 нм); 3 – гидратная оболочка; 4 – пора с иммобилизованной водой; R – органический радикал.

гидрогель металлокмплексполиметилсилоксана (МКПМС), поверхность которого модифицирована комплексами ионов металлов. В представленной работе это ионы меди (1,4 % от общей массы) и цинка (0,4 % мас.) (в дальнейшем сокращение Cu²⁺/Zn-ПМС) [6, 9].

Начальная влажность таких модельных субстанций $W_n = 86...92\%$.

Следует заметить, что исследуемые системы относятся к фрактальным, что подразумевает особую упорядоченность, фрактальный элемент которой повторяется в разных масштабах, т.е. мы имеем дело с наногетерогенной структурой в микрогетерогенной системе.

Ксерогели (ксеро- с греч. сухой) – твердая

тонкопористая корпускулярная структура, получаемая путем обезвоживания гидро- или алкогелей. Размеры и плотность упаковки корпускул (глобул) зависит от способов синтеза и обезвоживания, что определяет функциональные свойства ксерогелей и, соответственно, влияет на адсорбцию и селективные свойства сорбентов [3, 5].

Как правило, получение ксерогелей проходит следующие стадии (рис. 2): получение золя, формирование глобулярной структуры и порового пространства – получение гидрогеля, созревание и синерезис, промывка методом декантации и обезвоживание гидрогеля [4, 5].

Большое влияние на адсорбцию и избирательные свойства адсорбентов оказывают размеры пор. Поэтому, выбирая функциональную направленность адсорбента, следует учитывать геометрическую структуру (степень дисперсности, величина удельной поверхности, размеры пор и величина объема сорбционного пространства) и природу поверхности.

На формирование пористой структуры оказывает влияние широкий диапазон факторов на каждом этапе.

Так на этапах I-IV (рис. 2) и, как показано в работе [5], использование промывочной воды с различными водородными показателями, обработка гидрогелей кислотами, замена водной интермицеллярной жидкости на ПАВ, гидро-термическое модифицирование, осаждение с различными кислотами не дало желаемых результатов. В водно-органических средах образуются ксерогели с более тонкими порами по сравнению с адсорбентом, осажденном в водной среде. Эффективный радиус пор уменьшается в 2 раза при сохранении достаточно высокого значения сорбционного объема пор. При осаждении гидрогеля в водно-органических средах вокруг мицелл формируются гидратные оболочки из гидроксилсодержащих органических соединений, которые препятствуют агрегации и созданию рыхлоупакованного жесткого каркаса. Эластичный гидратированный скелет при высушивании под действием капиллярных сил сжимается сильнее, образуя тонкие



Рис. 2. Поэтапная схема получения ксерогелей.

поры, чем в случае осаждения гелей в водной среде.

Важную роль в формировании пористой структуры ксерогелей играют процессы, связанные с удалением дисперсионной среды методом сушки (этап V).

Обезвоживание гидрогелей проводилось двумя методами конвективной сушки: в слое и методом распыления в потоке теплоносителя.

Процессу сушки предшествовал этап предварительной гидродинамической обработки до получения однородной суспензии с размером частиц модельной субстанции до 300 мкм. Этот этап проводился в реакторных аппаратах роторно-пульсационного типа, в которых реализуется метод дискретно-импульсного ввода энергии в гетерогенные среды (ДИВЭ) [10-12]. В аппарате генерируются гидродинамические

импульсы с частотой $1,2 \cdot 10^3 \dots 3,6 \cdot 10^3$ Гц.

Степень дисперсности и гранулометрический состав ксерогелей оценивали морфометрическим методом по максимальному линейному размеру частиц и ситовым методом.

Морфология поверхностей ксерогелей изучалась методом сканирующей электронной микроскопии.

Структурно-сорбционные характеристики ксерогелей определялись путем неспецифической адсорбции-десорбции н-гексана и азота на образцах (комплекс NovaWin2, Quantochrome Instrument Corp.): величина удельной поверхности определялась методом Brunauer-Emmett-Teller (BET) и удельного объема пор – методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH), базирующимся на теории капиллярной конденсации [13].

Совместно со специалистами Эколого-

охранной фирмы «Креома-Фарм» (г. Киев) проведен комплекс исследований влияния предварительной гидродинамической обработки и режимных параметров сушки на адсорбционно-структурные свойства пористых наносистем.

Первая серия экспериментов проводилась с ГГМКК (соотношение компонентов 7:3) при варьировании количества ступеней диспергирования и продолжительности обработки. Под

степенью диспергирования подразумевается роторно-статорная пара аппарата через которую проходит обрабатываемая система.

Обезвоживание проводили путем продувки слоя ГГМКК воздухом при $T = 120...150$ °С до конечной влажности ксерогеля $W_k = 1,5...2$ %. Результаты экспериментальных исследований (табл. 1) показали, что при гидродинамической обработке происходит перераспределение порового пространства.

Табл. 1. Результаты экспериментальных исследований получения ксерогелей методом конвективной сушки в слое

Параметры процесса ДИВЭ-обработки						Структурно-сорбционные (по н-гексану) и структурно-механические показатели ксерогелей				
№ образца	Кол-во ступеней диспергирования	Количество циклов	Температура, °С	Размер дисперсных частиц δ , мкм	Влажность W_n , %	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Предельно-сорбционный объем пор V_{smax} , см ³ /г	Эффективный радиус пор $r_{эф}$, нм	Модальность размеров пор, $d_{эф}$, нм	Размеры гранул, мкм
исходный ГГМКК	-			до $2 \cdot 10^4$	86	310	0,89	4,6	незначительное кол-во микропор; мезопоры 3,0...28	хрупкие рыхлоупакованные гранулы > 1 мкм...2 мм
					89	280	1,09	4,7		
1	4	2	20...33	60...290	91	138	1,88	15	имеются микро- и макропоры; преобладание мезопор 3,6...28	прочные гранулы 300 мкм...5 мм
2	3	2	19...20	60...290	91	210	1,62	4,61	микро- и мезопоры 3,0...28	гранулы 100 мкм...2 мм
3	2	10	19...28	30...170	92	81	1,08	7,1	макро- и мезопоры 2...40	плотноупакованные гранулы > 300 – 83 % 100...300 – 8,8 %

Табл. 2. Результаты экспериментальных исследований получения ксерогелей методом 2-х стадийного диспергирования и сушки распылением

№ образца	Исходные параметры и параметры процесса ДИВЭ-обработки				Параметры процесса обезвоживания и свойства ксерогелей						
	соотношение компонентов системы	время, с/кг	T , °C	$\delta_{к^2}$ мкм	W_{H^2} %	т-ра тепл., °C		$W_{к^2}$ %	нас. ρ , г/см ³	угол откоса, °	гранулометрический состав, размер частиц
						$T_{вх}$	$T_{вых}$				
1	ГГМКК– вода 7:3	1,8	12	60...250	93,4	201...211	85...90	0,49	0,12...0,13	35	< 50 мкм – 11,6 % 50...100 мкм – 66 %
2	гидрогель Cu ²⁺ /Zn-ПМС – вода 2:1	12,6	19	65...260	95,3	205...215	85...90	3,04	0,27	32	< 50 мкм – 42,2 % 50...100 мкм – 57 % > 100 мкм – 0,8 %
3	Cu ²⁺ /Zn-ПМС – вода 1:1	20	18...20	30...130	96,3	205...217	80...85	0,51	0,23	32...34	max – 80 мкм min – < 5 мкм; 4...50 мкм – 90 %
4	Cu ²⁺ /Zn-ПМС – вода 3,3:1	1,7	14	30...130	95	205...207	85...90	1,2	0,35...0,36	22	max – 80 мкм; min – < 5 мкм 15...30 мкм – 80 %

Самые высокие значения удельной поверхности $S_{уд}$ имеют ксерогели исходного ГГМКК. Однако гранулы ксерогеля имеют значительный полидисперсный состав и при незначительной механической нагрузке происходит их разрушение, а соответственно и изменение адсорбционных показателей.

Высокие показатели сорбционного объема пор получены у образцов ксерогелей систем, прошедших гидродинамическую ДИВЭ-обработку. Это объясняется тем, что в таких системах происходит процесс структурирования, что приводит к образованию, так называемых, вторичных пор. Варьирование параметрами ДИВЭ-обработки и продолжительностью воздействия позволяет регулировать размеры

пор и соответственно их сорбционный объем V_s . Так при гидродинамической обработке в аппарате с 4 ступенями диспергирования получена структура (образец № 1, см. табл. 1) с полимодальным разбросом пор (от микро- до макропор) с большим эффективным радиусом пор $r_{эф}$ и наивысшим значением V_s . Нужно отметить, что макропоры не влияют на адсорбционные процессы, они играют роль лишь транспортных пор, обеспечивающих диффузию адсорбирующих веществ к поверхности тонких пор, при этом уменьшается адсорбционная активность структуры.

Мономезопористый ксерогель (образец № 2) с преобладающим размером $r_{эф} = 4,6$ нм и высоким значением V_s получен при обработке в

аппарате с тремя ступенями диспергирования.

Как показывают экспериментальные исследования, процесс структурирования (процесс перехода системы из свободно-дисперсного состояния в связно-дисперсное) происходит уже после одного цикла обработки в аппарате. При увеличении продолжительности обработки далее идет процесс уплотнения структуры (образец № 3) с вытекающими отсюда изменениями структурно-сорбционных свойств.

Вторая серия экспериментов проводилась с гидрогелем Cu^{2+}/Zn -ПМС при разным соотношением компонентов системы (результаты представлены в табл. 2). Образцы проходили ДИВЭ-обработку в аппарате с двумя ступенями диспергирования и последующее обезвоживание методом распыления [10].

Наилучшие структурно-сорбционные показатели для ксерогелей, полученных таким методом имеют, образцы Cu^{2+}/Zn -ПМС № 4 (табл. 2 и рис. 3). Как видно на изотерме адсорб-

ции (рис. 3, а) начальный участок выпуклый, что свидетельствует о наличии небольшого количества микропор. Максимум на кривой 2 (рис. 3, б) говорит о преобладании мезопор с $r_{\text{эф}} = 4,65$ нм.

Адсорбционная способность тем больше, чем больше развита $S_{\text{уд}}$. Удельная поверхность обусловлена размерами глобул и дисперсностью гранул, а V_s и $r_{\text{эф}}$ – плотностью упаковки глобул и гранул.

Для полученных образцов ксерогелей (табл. 1, 2) характерен IV тип изотерм с наличием гистерезисных петель [13]. Это свидетельствует о том, что полученные ксерогели имеют мезопористую структуру. По классификации М.М. Дубинина, и принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), к таким структурам относятся сорбенты с размером пор 2...50 нм [14].

Результаты морфологических исследований позволили прояснить некоторые аспекты.

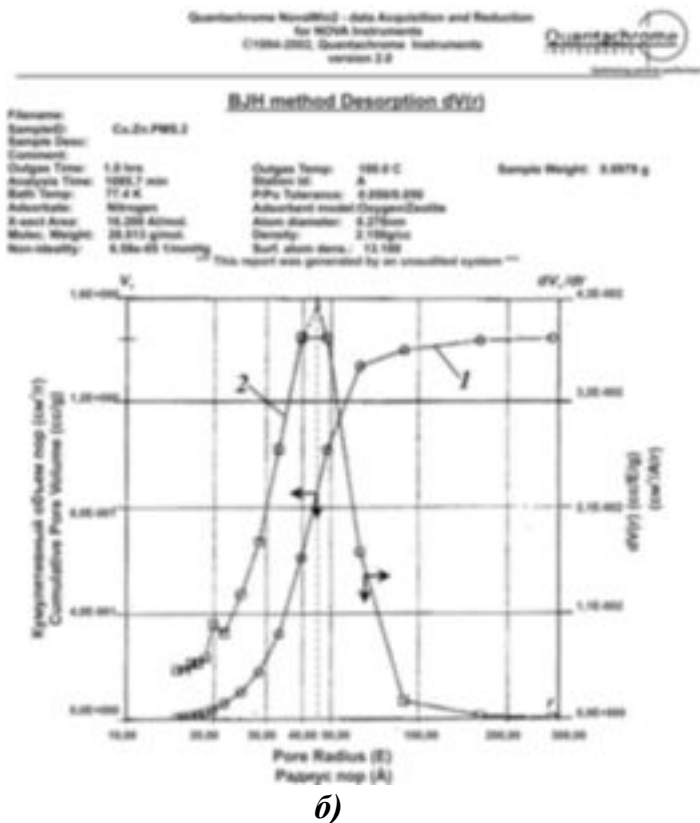
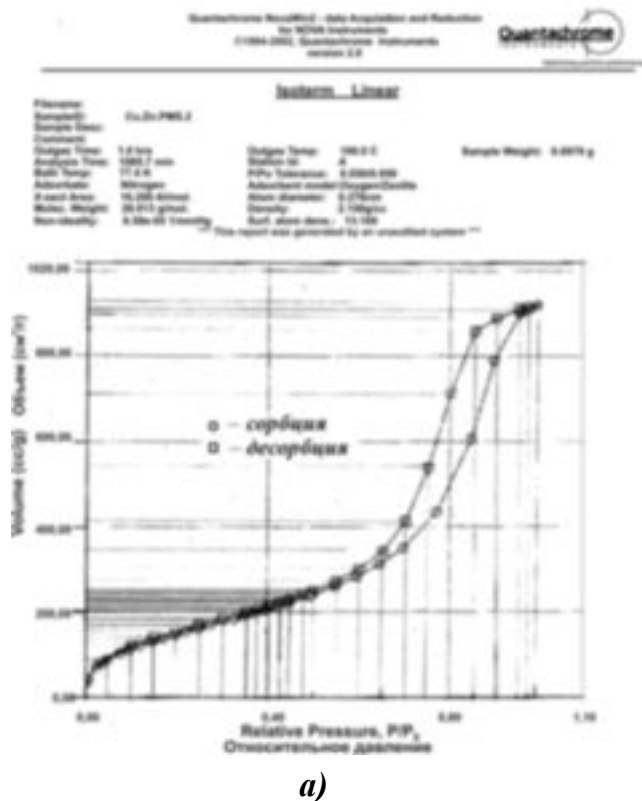


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на ксерогеле Cu^{2+}/Zn -ПМС (а); кривые распределения сорбционного объема пор по значениям радиусов пор на ксерогеле Cu^{2+}/Zn -ПМС (б): 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая.

Казалось бы, что в процессе гидродинамической обработки и распылительной сушки мы развиваем удельные поверхности гранул, но значения $S_{уд}$ по методу BET свидетельствуют

об ее уменьшении.

Объяснение этому может быть следующим.

Как видно на рис. 4, а, гранулы ксерогеля исходного образца имеют шероховатую по-

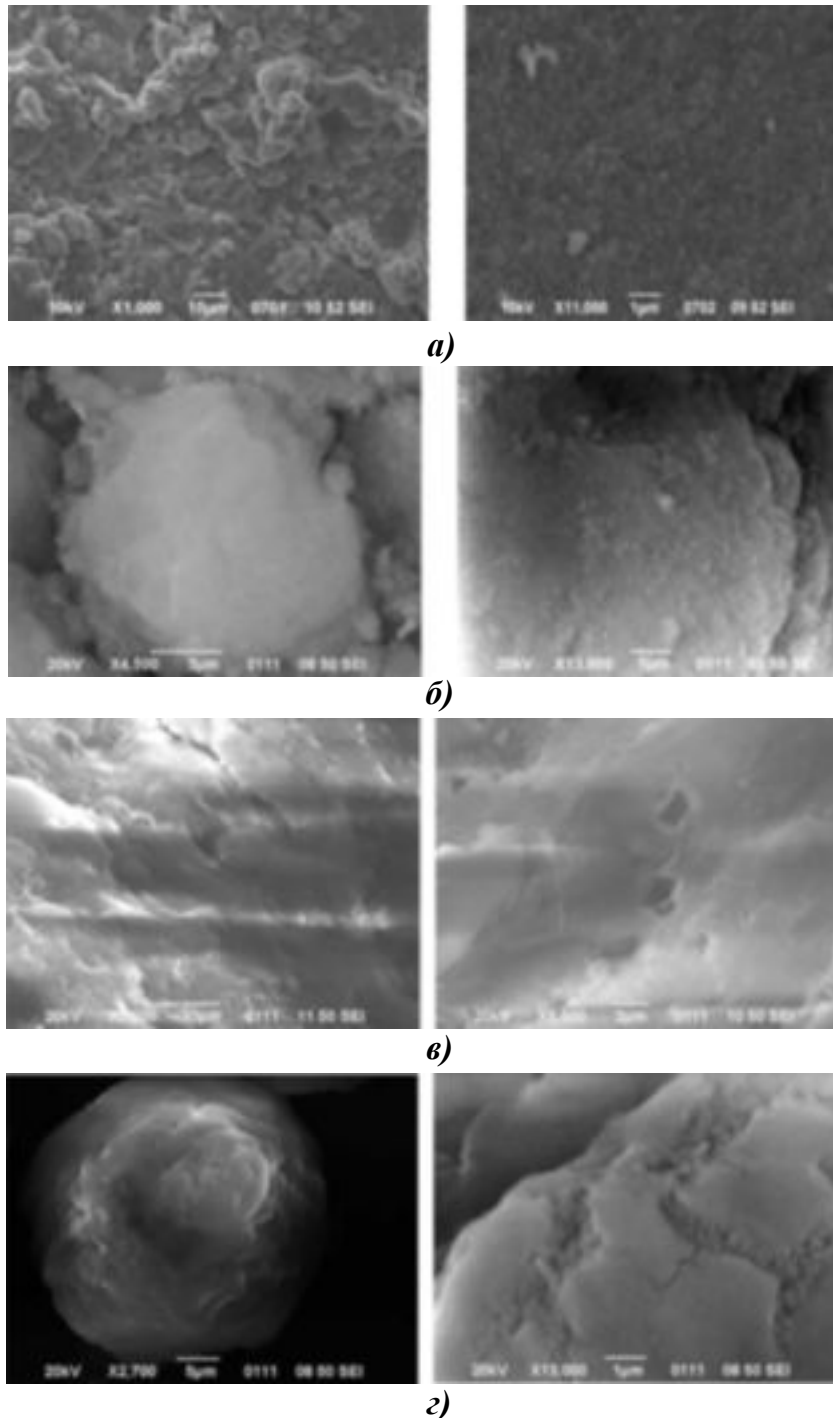


Рис. 4. Микрофото морфологии поверхностей ксерогелей с различным увеличением: а) исходного; б) системы, прошедшей 1 цикл ДИВЭ-обработки; в) системы, прошедшей 10 циклов ДИВЭ-обработки; г) системы с гидрогелем Si^{2+}/Zn -ПМС после 2-х стадийного диспергирования и конвективной сушки; б-в) сушка в слое, г) сушка распылением.

верхность.

В процессе гидродинамического диспергирования, пока система является свободно-дисперсной происходит дробление частиц без нарушения шероховатости (рис. 4, б). При увеличении продолжительности обработки наступает процесс структурирования, что приводит к большим сдвиговым напряжениям в обрабатываемой системе и, как результат, происходит сглаживание шероховатости поверхности, уплотнение гранул и глобул (рис. 4, в).

Результат получения ксерогелей методом двухстадийного диспергирования и распылительной сушки (рис. 4, г) показал, что по сравнению с сушкой в слое – гранулы ксерогеля являются более моно- и мелкодисперсными, и имеют обтекаемую форму. Однако, доступ адсорбата к внутренней развитой поверхности ограничен – только через разломы внешней поверхности гранул. Полученный ксерогель имеет более низкие адсорбционные показатели, но вместе с тем проявляет другие специфические свойства, например, прекрасного гидрофобного теплоизолятора, что в свою очередь определяет область дальнейшего применения таких структур.

Выводы

Практическое приложение результатов работы.

1. Результаты экспериментальных исследований позволили определить оптимальные режимы получения ксероформ сорбентов, что является основой для создания технологии получения аппликационных адсорбентов с бактерицидными свойствами.

2. Институт технической теплофизики НАН Украины вместе с ЗАО «Креома-Фарм» (г. Киев) разработал установку для изготовления суспензионных форм на основе гидрогелей метилкремниевой кислоты, которые широко используются в медицинской практике Украины.

Предложенная технологическая схема и исходные теплотехнологические параметры ДИВЭ-технологии для осуществления процессов диспергирования и структурирования кремнийорганических сорбентов прошла опытно-

промышленные испытания и эксплуатируется на предприятии.

3. Выявленный эффект при получении ксерогелей методом двухстадийного диспергирования и распылительной сушки может быть положен в основу разработки наполнителей для теплоизоляционных лакокрасочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долинский А.А. Теплофізичні методи створення наноструктурованих матеріалів з покращеними властивостями / А.А. Долинский, Л.Н. Грабов, Т.Л. Грабова // Пром. теплотехніка. – 2007. – Т. 29, № 6. – С. 28–32

2. Грабов Л.Н. Влияние параметров процесса гидродинамической обработки наноструктурированных систем на свойства сорбентов / Л.Н. Грабов, В.И. Мерций, Т.Л. Грабова // Пром. теплотехника. – 2010. – Т. 35, № 6. – С. 5–14.

3. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1. / Р. Айлер, пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 1129 с.

4. Адсорбция и пористость. Труды четвертой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции / под ред. М.М. Дубинина – М.: «Наука» 1976. – 360 с.

5. Слинякова И.Б. Кремнийорганические адсорбенты : Получение, свойства, применение / И.Б. Слинякова, Т.И. Денисова – К.: Наук. думка, 1988. – 192 с. – ISBN 5-12-000224-2.

6. Перша науково-практична конференція «Біосорбційні методи і препарати в профілактичній та лікувальній практиці» (13-14 лютого 1997 р., Київ), збірка наукових праць. – К.: Видавництво «Логос», 1997. – 216 с.

7. *Advanced research workshop 'Sol-gel approaches to materials for pollution control, water purification and soil remediation'* (25-27 October 2007, Pusha-Voditsa, Ukraine).

8. Патент України №7472. С08G77/02 Гідрогелі метилкремнієвої кислоти “Ентеросгель-супер”, як адсорбент середньо-молекулярних метаболітів та спосіб їх одержання / Шевченко Ю.М. та інші.

9. Патент України №18977. С08G77/58.

Металокомплексополіорганосилоксани, що містять триядерні комплекси іонів 3d-металів / Шевченко Ю.М. та інші.

10. *Долинский А.А.* Технология и оборудование двухстадийной диспергации и сушки гетерогенных материалов / А.А. Долинский, Л.Н. Грабов, В.И. Мерщій и др. / Труды 2 Международной конференции конференции «Сушка и тепловые процессы СЭТТ-2005». Т. 2 – М.: Издательство ВИМ, 2005. – 363 с.

11. *Долінський А.А.* Принцип ДІВЕ та його використання у технологічних процесах. – К.: Наукова думка. 2001 – 346 с.

12. *Патент України №20698.* Реактронний гомогенізатор / Грабов Л.М., Мерщій В.І., Жилеев В.Т.

13. *Грег С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / Грег С., Синг К. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

14. *IUPAC.* Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed. (the «Gold Book») / Compiled by A.D. McNaught, A. Wilkinson. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. – goldbook.iupac.org.

Получено 05.04.2011 г.