

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кафедра технології неорганічних речовин та
загальної хімічної технології

***СУЧАСНІ ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ ХІМІЧНОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН***

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів

напряму підготовки 0916 «Хімічна технологія та інженерія»
спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин»

денної форми навчання

Київ НТУУ «КПІ» 2011

Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин: Навч. посіб. / Уклад.: Донцова Т.А., Астрелін І.М. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 146 с.

*Гриф надано Методичною радою НТУУ «КПІ»
(Протокол №_____від_____2011 р.)*

Навчальний посібник призначений для самостійної роботи студентів з дисципліни (кредитного модулю) «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин» денної форми навчання хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «КПІ».

ЕЛЕКТРОННЕ НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ
**СУЧАСНІ ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ ХІМІЧНОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК
для студентів
напряму підготовки 0916 «Хімічна технологія та інженерія»
спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин»
денної форми навчання

Укладачі: *Донцова Тетяна Анатоліївна, канд. хім. наук, ас.*
Астрелін Ігор Михайлович, докт. техн. наук, проф.

Відповідальний редактор *Сербін В.П., докт. техн. наук, проф.*

Рецензент *Картель М.Т., докт. хім. наук, проф. чл.-кор. НАНУ*
Огенко В.М., докт. хім. наук, проф. чл.-кор. НАНУ

За редакцією укладачів

ЗМІСТ

Зміст	3
ВСТУП	4
1 СУЧАСНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН УКРАЇНИ.....	6
1.1 Хімічна технологія неорганічних речовин до сьогодні	6
1.2 Проблеми сучасної хімічної технології та шляхи їх вирішення	10
ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	12
2 НОВІ ВИСОКОЕФЕКТИВНІ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ	13
2.1 Класифікація та характеристика нових високоефективних та функціональних матеріалів.....	13
2.2 Методи одержання функціональних матеріалів	23
2.2.1 Метод одержання неорганічних речовин хімічним осадженням з розчинів	26
2.2.2 Синтез золь-гель методом	44
ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	50
3 НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЯ	51
3.1 Історія досліджень в області «нано». Критерії визначення наноматеріалів	52
3.2 Особливості властивостей наноматеріалів	60
3.3 Сучасні фізико-хімічні процеси одержання нанодисперсних матеріалів	88
3.4 Сфери використання наноматеріалів	98
ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	118
4 РЕЧОВИНИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	119
4.1 Класифікація біоматеріалів	121
4.2 Матеріали на основі кальцію фосфатів.....	134
ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	143
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА	145

ВСТУП

Дисципліна (кредитний модуль) «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин» базується на дисциплінах «Неорганічна хімія», «Органічна хімія», «Фізика», «Фізична хімія», «Колоїдна хімія», «Загальна хімічна технологія» та «Хімічна технологія неорганічних речовин» і має своєю метою вивчення теоретичних основ одержання функціональних матеріалів та наноматеріалів, що базуються на технології тонкого неорганічного синтезу, а також спеціальних методів та прийомів отримання матеріалів із заданими властивостями, сучасних технологій переробки природної сировини й техногенних відходів, які засновані на нетрадиційних комплексних технологіях вилучення цінних компонентів з мінеральної сировини.

Після вивчення дисципліни (кредитного модулю) «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин» студент повинен знати основні методи одержання функціональних матеріалів та методи їх дослідження. З урахуванням сучасних вимог хімічної та суміжних галузей промисловості для студентів за спеціальністю 8.05130101 – «Хімічні технології неорганічних речовин», останні повинні орієнтуватися у прикладних аспектах одержання таких функціональних матеріалів, як «розумні» матеріали, біоматеріали, композиційні матеріали, наноматеріали, які використовуються у різних галузях промисловості та повсякденному побуті, та методах їх дослідження.

Навчальний посібник «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин» складено згідно навчального плану підготовки магістрів і призначена надати знання студентам в сучасних технологіях одержання функціональних матеріалів та наноматеріалів, речовин біомедичного призначення тощо.

Даний посібник призначено для самостійного розгляду вищезазначених тем студентами спеціальності «Хімічні технології неорганічних речовин» та є першою частиною кредитного модулю «Сучасні проблемні питання

хімічної технології неорганічних речовин» для студентів хімічної спеціальності.

В даному посібнику представлені напрямки «Сучасна хімічна технологія неорганічних речовин та її загальні проблемні питання», «Нові високоефективні та функціональні матеріали», «Наноматеріали та нанотехнологія» та «Речовини біомедичного призначення». В подальшому планується розглянути та інші напрямки (сучасні технології переробки природної сировини і техногенних відходів, які засновані на нетрадиційних комплексних технологіях вилучення цінних компонентів з мінеральної сировини, технологічна біоенергетика), які не увійшли у даний посібник, але представлені у навчальному плані дисципліни (кредитного модулю) «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин» підготовки магістрів.

1 СУЧАСНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН УКРАЇНИ

1.1 Хімічна технологія неорганічних речовин до сьогодні

Перші хімічні виробництва в Україні були кустарного типу. В середині XIX століття на розвиток всіх хімічних виробництв активно впливав іноземний капітал, тому багато відкриттів (наприклад, метод одержання сірки з гіпсу Бекетова М.М. та Чірікова А.Д.) з відсутності фінансово-інноваційної підтримки довго не знаходили практичного застосування в Україні [1 (с. 13)]. І такі приклади не єдині.

До революції створювалися лише окремі хімічні підприємства. Україна не мала самостійної індустрії органічних сполук, які необхідні були для виробництва вибухових речовин. Доводилось звертатись до послуг німецьких монополій. Цей факт не давав повноцінно розвиватися хімічній промисловості та робив Україну залежну від зарубіжних виробництв.

Хімічну промисловість України на той час представляли Донецький та Лисичанський содові заводи, Одеський та Вінницький суперфосфатні заводи, Костянтинівський хімічний та Юзівський азотний заводи, анілінобарвниковий завод у смт. Рубіжне, лакофарбові Одеський та Харківський заводи, бромний завод у Саках та 20 невеликих коксових заводів на Донбасі.

В радянські часи в Україні набув розвитку потужний хімічний комплекс. Хімічна галузь займала друге місце після Росії та виробляла до 20% від товарної продукції всього хімічного комплексу. В ці роки відбулась реконструкція перелічених заводів та розбудова нових підприємств, таких як Черкаський завод хімічного волокна, Донецький завод фарб, Дніпропетровський та Білоцерківський шинні заводи, Чернігівський комбінат та ін.

Розпад Радянського Союзу на початку 90-х рр. призвів до кризи у промисловості України, в тому числі, й в хімічній промисловості: випуск

продукції у 1991-1999 роках скоротився на 60%. В ці роки Україна перебувала в глибокій кризі, але саме в цей час почалася масова приватизація хімічних підприємств.

В 2000-х роках приватизація хімічних підприємств підійшла до кінця. Галузь почала показувати позитивні тенденції – щорічний приріст виробництва перевищує 6%. Сьогодні хімічний комплекс України нараховує більше 200 промислових підприємств та об'єднань, 26 науково-дослідних та проектних інститутів. В структурі промислового виробництва України хімічна промисловість займає 6 місце та утримує рівень до 10% ВВП. Промисловістю виробляється біля 20 тисяч найменувань різноманітної хімічної продукції. Основу хімічного комплексу на теперішній час складають виробництва мінеральних добрив, на які приходить більша 60% всієї виробленої хімічної продукції в країні. Це 10 основних хімічних підприємств: концерн «Стирол», Одеський припортовий завод, «Азот» (Черкаси), Сєверодонецьке об'єднання «Азот», «Дніпроазот», «Рівнеазот» (азотні добрива), «Кримський титан», «Сумихімпром», Костянтинівський хімзавод (фосфатні добрива), Придніпровський завод мінеральних добрив (калійні та інші добрива) [2 (с. 37-41)].

Хімічний комплекс — один із провідних у структурі сучасної економіки. Від його розвитку, як і від розвитку машинобудування, значною мірою залежить науково-технічний прогрес. Комплекс хімічних виробництв виготовляє продукцію для всіх основних галузей промисловості, транспорту, сільського господарства, оборони, побутового обслуговування та інших сфер діяльності. Він істотно впливає на рівень і темпи розвитку економіки в цілому.

Структура хімічного комплексу досить складна. До його складу входять ряд спеціалізованих галузей, що використовують різну сировину, виготовляють дуже широкий асортимент продукції і об'єднані між собою загальною технологією. Як правило, виділяють основну (неорганічну) хімію, хімію органічного синтезу, гірничо-хімічну промисловість,

фармацевтичну промисловість, мікробіологічну промисловість, побутову хімію. Провідне місце за обсягом виробництва, в тому числі, за випуском кінцевої продукції, займають основна хімія і хімія органічного синтезу.

Використання хімічної продукції в промисловості дає змогу виготовляти значну кількість високоякісних виробів, необхідних таким прогресивним галузям виробництва як атомна енергетика, радіоелектроніка тощо. Продукція хімічної промисловості часто заміняє дорогу природну сировину, що сприяє зниженню вартості кінцевої продукції, підвищенню якості виробів.

Рівень розвитку хімічної промисловості тієї чи іншої країни є важливим показником її індустріального розвитку і економічної незалежності. Що стосується України, то хімічна промисловість є однією із провідних галузей її народногосподарського комплексу, галуззю її спеціалізації у міжнародному поділі праці.

Серед провідних виробничих напрямків сьогодні в Україні, які супроводжуються галузевою хімічною наукою, необхідно відмітити [1 (с. 35)]:

- виробництво мінеральних добрив для сільського господарства та неорганічних продуктів,
- виробництво шин та гумотехнічних виробів,
- виробництво хімічних волокон,
- виробництво пластмас та склопластиків,
- виробництво кіно -, фотоматеріалів, магнітних носіїв інформації,
- виробництво реактивів та особливо чистих речовин,
- виробництво товарів побутової хімії та ін.

Історично склалось, що хімічний комплекс України розташований, головним чином, у Донбасі та в Східній Україні. В меншій кількості – у центральній частині України та на Заході країни. Основою комплексу є багатотоннажні виробництва основних неорганічних продуктів, частка яких складає 27%.

Сьогодні галузева структура хімічної промисловості, яка створювалася протягом тривалого часу, незважаючи на достатньо великий потенціал, в цілому, не відповідає умовам народного господарства та вимагає структурної перебудови, яка б враховувала внутрішні та зовнішні фактори. Саме цей факт зумовлює сучасні проблеми хімічної технології в Україні та змушує шукати шляхи для вирішення цих завдань.

До внутрішніх факторів, які впливають на розвиток хімічної промисловості, відносяться:

- наближення структури хімічної промисловості України до рівня промислово розвинутих країн,
- розвиток вітчизняної бази сировини, напівпродуктів, каталізаторів, сорбентів, функціональних матеріалів і т.д.,
- розробка та впровадження наукоємних безвідходних технологій,
- переробка відходів,
- інвестування в модернізацію існуючих підприємств та ін.

До зовнішніх факторів відносяться:

- сприяння уряду розвитку хімічного прогресу одночасно зі зменшенням товарної собівартості продукту,
- зниження залежності від імпорту хімічної сировини та матеріалів,
- створення довгострокових кооперативних зв'язків між країнами СНД та Європи,
- різке зниження енерго- та водоспоживання,
- поліпшення екологічного стану в регіонах.

Вплив зовнішніх факторів можна показати на наступному прикладі. Так, відомо, в яку складну ситуацію потрапили підприємства азотних добрив в 2008 році через різке зниження цін на карбамід та аміак при високій внутрішній ціні на природний газ – сировини для виробництва цієї продукції, що значно погіршило їх економічний стан.

Внутрішні фактори також мають величезний вплив на розвиток хімічної промисловості, серед яких, в першу чергу, необхідно відзначити

наявність та актуальність наукових розробок та рівень впровадження у хімічну промисловість новітніх і прогресивних наукових надбань. В 1996 році було впроваджено у промисловість 165 наукових розробок, економічний ефект яких склав 93,8 млн. грн. В 1997 році у зв'язку з припиненням дій інноваційного фонду, впровадження наукових розробок у промисловість різко скоротилися, а разом з ним й економічні здобутки.

Хімічна промисловість включає виробництво декількох десятків тисяч різноманітних видів продукції, за кількістю яких вона поступається тільки машинобудуванню. Значення розвитку хімічної промисловості важко переоцінити [1 (с. 27)]:

- розширюється виробництво цінних промислових продуктів,
- відбувається заміна дорогої та дефіцитної сировини на більш дешеву та розповсюджену,
- відбувається комплексне використання сировини,
- уловлюються та утилізуються багато виробничих відходів, в тому числі, шкідливих в екологічному відношенні.

Хімічна промисловість є джерелом для виробництва товарів широкого споживання. Сучасне літакобудування, ракетобудування, реактивна та космічна техніка неможлива без використання синтетичних матеріалів.

Тому розвиток хімічної промисловості має дуже велике значення для української економіки в цілому.

1.2 Проблеми сучасної хімічної технології та шляхи їх вирішення

Визначення актуальних напрямів розвитку хімічної науки та найбільш перспективних напрямів науково-технічної та інноваційної діяльності в галузі хімії є важливим етапом формування політики сталого розвитку України. Сьогодні промисловий розвиток держави неможливий без використання високих наукоємних технічних рішень та технологій. Реалізація довгострокових наукових та науково-технологічних пріоритетів з хімії в Україні – це важлива передумова її інтеграції у світову наукову

спільноту та активної участі в європейських та інноваційних програмах в цій галузі.

Визначення цих напрямів відбувається в нашій країні експертною групою, яка складається з провідних науковців нашої країни. До таких проблемних питань сучасної хімії та хімічної технології в Україні експерти віднесли [1 (с. 113)]:

- Хімія функціональних композитних матеріалів. Нанохімія (колоїдно-хімічне матеріалознавство).
- Процеси комплексної переробки сировини. Хімічні та електрохімічні процеси виробництва рідкісних, розсіяних та благородних металів.
- Хімія відновлювальних джерел енергії та палива.
- Воднева енергетика.
- Проблеми якості оточуючого середовища, продуктів харчування, питної води, повітря, хімічна екологія.
- Хімічні процеси утилізації побутових та промислових відходів, глибокої переробки вторинної сировини.
- Біологічно активні речовини та матеріали. Виробництво речовин біомедичного призначення.
- Хімічні засоби підвищення продуктивності екологічно чистого сільського господарства.
- Ресурсо- та енергозбереження.
- Нові високоефективні мембрани, каталізатори, сорбенти та технологічні процеси на їх основі.
- Малотоннажні процеси виробництва наукоємної хімічної продукції.

Для вирішення зазначених питань необхідно здійснити ряд заходів на державному рівні. На перше місце за важливістю серед них поставлено необхідність стимулювання інвестицій в науку, виділення додаткових бюджетних асигнувань та формування спеціальних державних програм.

Ці проблеми відповідають пріоритетам, сформульованим як найбільш гострі й проблемні питання, вирішення яких може забезпечити величезний прорив у хімічній галузі нашої країни, а значить, і всієї економіки в цілому.

ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які хімічні підприємства сьогодні складають основу хімічного комплексу в Україні?
2. Назвіть провідні виробничі напрямки сьогодні в Україні, які супроводжуються галузевою хімічною наукою.
3. Перелічите внутрішні фактори, які впливають на розвиток хімічної промисловості.
4. Назвіть зовнішні фактори, які впливають на розвиток хімічної промисловості
5. Які питання відносяться до сучасних проблем хімії та хімічної технології?

2 НОВІ ВИСОКОЕФЕКТИВНІ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

2.1 Класифікація та характеристика нових високоефективних та функціональних матеріалів

Одним із найважливіших напрямків, що визначають розвиток усіх галузей промисловості, будівництва, медицини та сфери послуг будь-якої країни – це нові матеріали. Зміни укладів життя людства пов'язані з відкриттям і освоєнням виробництва нових матеріалів. Матеріали – це сходишки нашої цивілізації, а нові матеріали – це трамплін для стрибка в майбутнє, що змінює вигляд нашого буття [3 (с. 5)].

Коли ми говоримо про критерії, що визначають пріоритетні, критичні технології (які впливають на якість життя людини, її безпеку, конкурентоспроможність різноманітних виробів і т.д.), одним із найважливіших критеріїв є така характеристика технології як здатність докорінно змінити, «перевернути» усю структуру виробництва, а, можливо, і соціальних умов життя людства. До таких технологій, безперечно, відносяться інформаційні технології, біотехнологія, генна інженерія. До цих же технологій можна віднести й технології одержання нових матеріалів. За експертними оцінками, в найближчі 20 років 90% матеріалів будуть замінені принципово новими, що призведе до революції в різних областях техніки. Про перспективність робіт з нових матеріалів свідчить і той факт, що майже 22% світових патентів видаються на винаходи саме в цій області. Про це ж говорить і динаміка росту світових ринків основних видів нових матеріалів. Особливо помітний прогрес у розробці виробництва неорганічних матеріалів – це кераміка, матеріали для мікроелектроніки, волоконної оптики, матеріали біомедичного призначення та ін.

За складом, структурою та областю використання функціональні матеріали можна розділити на [3 (с. 4)]:

- Композиційні матеріали,

- «Розумні» матеріали,
- Наноматеріали,
- Біоматеріали,
- Надпровідники,
- Мембрани, сорбенти, каталізатори та ін.

Всі ці матеріали в тій чи іншій мірі перекликаються між собою, але в межах даного посібника ми їх будемо розглядати саме за такою класифікацією.

Композиційні матеріали, які використовувала людина у своїй життєдіяльності, завжди відігравали важливу, а часто й визначну роль у прогресі цивілізації. Людина навіть давала назви за такою ознакою цілим етапам розвитку людства: кам'яний вік, бронзовий вік, залізний вік. Звичайно, зараз перелік матеріалів, які створила та використовує людина, надзвичайно широкий. Проте сьогодні можна стверджувати, що найбільшим попитом користуються саме композиційні матеріали.

Історія виникнення штучних композиційних матеріалів (КМ) починається тоді, коли людина почала свідомо конструювати нові матеріали. Наприклад, ще в стародавньому Єгипті будували річкові судна з очерету, який був просочений бітумом. Зараз, майже в кожному домі є композиційні матеріали: ДСП, залізобетон.

Композиційні матеріали (або композити) – це багатокомпонентні матеріали, які складаються, як правило, із пластичної основи (матриці), армованої наповнювачами. Сполучення різнорідних речовин приводить до створення нового матеріалу, властивості якого кількісно і якісно відрізняються від властивостей кожного з його складових, в результаті чого КМ володіють більш високою міцністю, більш високою твердістю й т.д. Варіюючи сполученням матриці і наповнювача, їх співвідношенням, орієнтацією наповнювача, одержують широкий спектр матеріалів із необхідним набором властивостей. Багато композитів перевершують традиційні матеріали та сплави за своїми механічними властивостями і, в

той же час, вони легше. Використання композитів звичайно дозволяє зменшити масу конструкції при збереженні або поліпшенні її механічної характеристики.

Те, що малі добавки волокна значно збільшують міцність і в'язкість крихких матеріалів, було відомо з найдавніших часів. У часи єгипетського рабства євреї додавали соломі в цеглу, щоб вона була міцнішою й не розтріскувалася при сушінні на жаркому сонці.

Ми вже вступили в ХХІ століття й доцільно розглянути вимоги сьогодення століття до технологій одержання нових матеріалів. Для розвитку техніки високих температур необхідні КМ на основі вуглецевих волокон (ВВ), вуглецевих і карбідо–вуглецевих матриць. Використання таких КМ у двигунах сучасних і майбутніх ракет, у системах керування вектором тяги, наконечниках і крайках крил у слабоокиснювальній атмосфері можливе, якщо робоча температура до 4000°C , міцність до 200 МПа та густина не більш 2 г/см^3 , що виключає використання жароміцних сплавів.

В авіаційних газотурбінних двигунах (ГТД) необхідні матеріали з робочою температурою до 2000°C , міцністю до 250 МПа, коефіцієнтом температурного розширення близьким до нуля, часом експлуатації в сильно окисній атмосфері до 1000 годин.

Для виготовлення гальмових дисків авіаційних коліс необхідні фрикційні матеріали міцністю до 150 МПа, з коефіцієнтом тертя до 0,35, з робочою температурою до 1800°C .

Зрозуміло, що одержати такі характеристики матеріалів неможливо тільки шляхом застосування існуючих вуглецевих волокон. Можна сподіватися, що подальший прогрес в області вуглецевих матеріалів буде пов'язаний з вуглецевими нанотрубками. До речі, розвиток технологій виготовлення накопичувачів водню на основі вуглецевих наноструктур стає одним із ключових напрямків у модернізації транспорту сьогодні.

Ще раз підтвердити, що хімічні технології проникають практично в усі сфери реального сектору економіки, можна на прикладі металургії якісних сплавів. Створення 5-го й 6-го поколінь авіаційної техніки неможливо без використання унікальних матеріалів. Зокрема, забезпечення такого важливого показника перспективних газотурбінних двигунів як питома вага (відношення ваги двигуна до його тяги) на рівні 0,05-0,08 кг/кгс замість 0,15 (тобто підвищення цього показника в 2-3 рази) може бути досягнуте лише при застосуванні матеріалів із принципово новим рівнем властивостей.

Це, насамперед, матеріали на основі кераміки, композиційні матеріали з полімерною та металевою матрицями, інтерметаліди, жароміцні сплави з монокристалічною структурою та ін. Композиційні матеріали з інтерметалічною матрицею мають найбільш високу питому міцність при температурах 900-950°C. Їх масова частка складає близько 20%.

Останнім часом великі успіхи досягнуті в розробці нових видів склокристалічних матеріалів. Створення теоретичних основ процесу каталізованої спрямованої кристалізації дозволило синтезувати широку гаму будівельних склокристалічних матеріалів. Висока хімічна стійкість, високий опір до стерття, декоративні, оптичні та ряд інших фізико-хімічних властивостей роблять ці матеріали досить перспективними в будівельній, гірничодобувній, коксохімічній, хімічній і оптоелектронній промисловості.

Одним із напрямків, якому у всіх промислово розвинених країнах приділяється особлива увага, є *«розумні»* матеріали, з яких виготовляються конструкції з адаптивно-перемінними властивостями. Розробляються *«розумні»* обшивки корпусів морських суден, лопаті вертольотів, які здатні до само зміцнення, звукопоглинаючі промислові конструкції.

На сьогоднішній момент, завдяки створенню *«розумних»* матеріалів на основі діелектричних і магнітних наночастинок, стало можливим під впливом електричних і магнітних полів маніпулювати в'язкістю рідкої матерії. Під впливом полів порушується хаотичне розташування часток

усередині рідини, що призводить до зміни фізичних властивостей речовини. Зміна властивостей субстанції прямо пов'язана з явищем, яке має назву поляризація. Здатність заряду міняти свою просторову орієнтацію під впливом зовнішнього поля і є принцип роботи «розумної рідини» (рис. 2.1).



Рис. 2.1. «Розумна» рідина (рідина на основі магнетиту)

Явище поляризації (знайоме вже з курсу фізики та хімії) можна пояснити за допомогою ілюстрації. На рис. 2.2 представлена модель атома, і можна побачити, що форма атома до впливу поля (ліворуч) і після впливу (праворуч) різна. Як відомо, різнойменні заряди притягуються, однойменні відштовхуються. Тому, створюючи поле, ми тим самим змушуємо позитивно заряджене ядро зміститися до області негативного потенціалу, а негативний електрон до області позитивного потенціалу іншого атома. Цим і досягається просторова орієнтація зарядів.

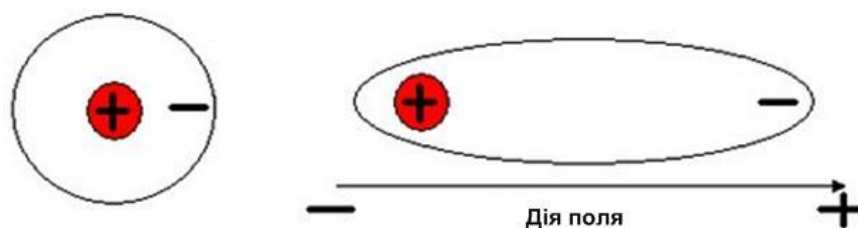


Рис. 2.2. Модель атома до впливу поля (ліворуч) і після впливу поля (праворуч)

У багатьох фантастичних фільмах супергерої носять відповідні суперкостюми, які містять широкий спектр різних можливостей. Одна з таких властивостей на сьогоднішній день вже реалізована. На рис. 2.3 можна побачити перші зразки «костюма-невидимки». Звичайно, поки що він

далекий від досконалості, але це справа часу. Як виявилось, принцип роботи його дуже простий.



Рис. 2.3. Костюм – «невидимка»

Цей костюм представляє собою наноматеріал, наділений мініатюрними відеодатчиками й світловипромінюючими елементами. Кожний датчик, який розташований на поверхні костюма, приймає зображення зі спини. Після чого посилає відеосигнал на процесор, який виконує функцію перенаправку цього сигналу на відповідну ділянку «екрана» попереду. Матеріал такого костюма – це сукупність мікропередавачів і мікроприймачів зображення. Те, що фіксується зі спини, проектується на передню частину костюма за допомогою мікропроцесора та навпаки. Тим самим і створюється ефект невидимості.

Дуже цікавим прикладом «розумного матеріалу» є «сталь, що пітніє»: сталь здатна, завдяки капілярній поруватій структурі, пропускати рідину, яка виділяється при цьому на поверхні виробів у вигляді крапель. Поштовхом до створення такої поруватій структури послугувало питання про захист сталевих конструкцій від впливу критичних температур. Для запобігання механічній деформації була розроблена пориста структура сталі з наночастинками міді, які вміщуються в ній. Як відомо, температура плавлення цих металів різна. Як тільки матеріал зазнає впливу критичної температури, частки міді переходять у рідкий стан і виступають назовні,

несучи тим самим надлишки тепла, що запобігає деформації конструкції. Після охолодження мідь знову опиняється в порах сталевих каркасу.

В останні роки відмічається бурхливий ріст наукового, промислового та комерційного інтересу до нового класу матеріалів, які демонструють унікальні властивості за рахунок їх розміру (менш ніж 100 нм) – так звані *наноструктурні матеріали* [3 (с. 8-36)].

Актуальність проблеми виробництва наноматеріалів визначається особливістю їх фізико-хімічних властивостей, які дозволяють створювати матеріали з якісно новими властивостями для використання на практиці. Це пов'язано з тим, що для одержання матеріалів таких розмірів має велике значення застосування засад квантової механіки, а це суттєвим чином змінює механічні, оптичні та електричні властивості речовини.

Перші дослідження наноматеріалів показали, що в них змінюються, в порівнянні зі звичайними матеріалами, такі фундаментальні характеристики, як питома теплоємність, модуль пружності, коефіцієнт дифузії, магнітні властивості та ін. Таким чином, можна умовно вважати, що наноструктурний стан твердих речовин є принципово відмінним від звичайного кристалічного або аморфного.

По мірі того, як розмір зерен або частинок стає все менше та менше, все більша частка атомів опиняється на межі вільної поверхні. Так, при розмірі структурних одиниць 6 нм та товщині поверхневого шару в один атом, майже половина атомів буде знаходитися на поверхні. Так як частка поверхневих атомів в наноматеріалі складає десятки відсотків, яскраво проявляються всі особливості поверхневих станів, і розділення властивостей на об'ємні та поверхневі набуває, в якійсь мірі, умовний характер. Розвинена поверхня впливає як на будову кристалічної структури наноматеріалу, так і на їх електронні властивості. В зв'язку з цим, з'являються аномалії поведінки електронів, квазічастинок, які зумовлюють зміну фізичних властивостей наносистем в порівнянні з масивними матеріалами.

Так, наприклад, зменшення розміру зерна металу з 10 мікрон до 10 нанометрів дає підвищення міцності приблизно в 30 разів. Додавання нанопорошків до звичайних порошків при пресуванні останніх призводить до зменшення температури пресування та збільшенню міцності виробів.

Використання колоїдів можна вважати одним з перших використаннях наноматеріалів.

В останні роки ввійшло і поняття нанотехнології. Цим поняттям визначають процеси одержання наноматеріалів, а також технологічні процеси одержання приладів, пристроїв, конструкцій з використанням наноматеріалів.

Найважливішою соціально значимою областю застосування нових матеріалів є медицина, яка вимагає нових матеріалів – *біоматеріалів* – для медичного інструментарію, устаткування і протезування (рис. 2.4). Особливо високі вимоги до матеріалів для ендопротезування. Це, насамперед, біосумісність (біоінертність, біоактивність), високий рівень фізико-механічних характеристик, стабільність властивостей, довговічність роботи в людському організмі. Як показала клінічна практика, застосування імплантатів з біоінертних вуглецевих матеріалів скорочує в 2-2,5 рази строки післяопераційної реабілітації та виключає повторні операції.



Рис. 2.4. Імплантати на основі титану та кераміки

Розвиток робіт в області синтезу і вивчення будови біокерамічних матеріалів на основі гідроксидапатиту привели до створення нових біологічно активних матеріалів. Ці матеріали абсолютно сумісні з тканинами організму людини, не відторгаються організмом і стимулюють ріст кісткової тканини. Їхнє застосування приведе до принципових змін ситуації в реконструктивно-відбудовній хірургії, стоматології й травматології.

Піонерами в розробках біоматеріалів були лабораторії Японії, потім почали займатися лабораторії США, Франції, Італії, Великобританії, Португалії та ряду інших країн. В усьому світі ведуться роботи з використання капсул з гідроксидапатиту для цільової доставки лікарських засобів у потрібний орган живого організму.

Однією з областей високих технологій, яка успішно розвивається, є технічна надпровідність – застосування унікального явища надпровідності в різних областях техніки і науки. Хімічні технології в освоєнні надпровідності відіграють ключову роль. Загальновизнано, що в ХХІ столітті *надпровідники* можуть зіграти ту ж роль у розвитку техніки, технології та науки, яку зіграли напівпровідники в 2-ой половині 20-го сторіччя. Прогноз розвитку застосування надпровідної продукції (медичні томографи, сепаратори для тонкого очищення, накопичувачі енергії, прилади та установки технічної фізики, що не мають альтернативи без застосування надпровідників) передбачає ріст обсягу ринку для потужнострумового застосування надпровідників.

Мембрани та мембранні технології відіграють усе більш важливу роль у вирішенні глобальних проблем, які стоять перед людством. Насамперед це стосується технологій, що дозволяють провести міст через прірву, яка розділяє промисловість і екологію. Екологічна чистота, мала енергоемність і порівняно простота технологічного розв'язку обумовлюють широке застосування мембранних процесів у різних сферах діяльності, насамперед, для ефективного розділення рідких і газоподібних середовищ, виділення

коштовних та корисних продуктів зі стічних вод і газових викидів, для сепарації йонів у батареях, паливних елементах, для електрохімічних процесів. Існують області, де мембранна технологія взагалі не має конкурентів, наприклад, апарати «штучна нирка» та «штучна легеня», одержання надчистих речовин і зон у мікроелектроніці, виділення термолабільних біологічно активних речовин та ін. У США, наприклад, вже досліджуються в лабораторному масштабі біокаталітичні мембрани, енерго- та інформаційно перетворюючі мембрани, які використовуються як біосенсиори в обладнаннях для моніторингу.

Реалізація технічних розв'язків, отриманих у результаті наукового розроблення цих напрямків, може якісно змінитися не тільки з погляду загальних показників – матеріало- і енергозбереження, підвищення екологічної безпеки, але й апаратурного оформлення.

Одним зі стримуючих факторів швидкого поширення нових матеріалів є їх відносно висока ціна. Найважливішим (якщо не єдиним) шляхом зниження вартості нових матеріалів є вдосконалювання існуючих і розробка нових економічних, екологічно чистих, ресурсозберігаючих технологій їх виробництва.

На рубежі XX-XXI століть настає ера нового технологічного прориву, яка зажадає нових матеріалів з особливими властивостями, що працюють в екстремальних й особливо екстремальних умовах. Наприклад, в області нафтогазової індустрії створення морських бурових платформ потребує застосування нових високоякісних сталей, покриттів, технологій зварювання та зварювальних матеріалів.

Очікується бурхливий ріст оптиковолокнистої техніки, нанотехнологій і мікромашин, що також потребує принципово нових матеріалів, ринок яких у недалекому майбутньому буде зростати. У зв'язку з цим буде зростати роль і значення наукових розробок зі створення нових матеріалів та технологій їх виробництва [3 (с. 5-6)].

2.2 Методи одержання функціональних матеріалів

Функціональні матеріали, тобто матеріали з заданими властивостями, одержують, насамперед, за так званою технологією тонкого неорганічного синтезу [4 (с. 4)].

Чим відрізняється тонкий неорганічний синтез від звичайної хімічної технології неорганічних речовин?

Звичайна хімічна технологія – це технологічний процес одержання неорганічних продуктів, якій базується на знанні фізико-хімічних основ даного процесу, на основі теоретичних знань в області термодинаміки і кінетики хімічної реакції, тепло- і масопереносу реагентів, у результаті якого необхідно в підсумку вміти правильно підібрати умови проведення процесу; знання цього процесу дозволяє розрахувати оптимальні технологічні режими й обґрунтувати побудову технологічної схеми з урахуванням повноти переробки сировини, токсичності відходів, можливості їх утилізації й мінімізації споживання енергоносіїв. Великотоннажним виробництвом одержують такі неорганічні речовини: як мінеральні добрива, мінеральні кислоти, мінеральні солі широкого споживання та ін.

Неорганічні речовини та матеріали, які використовуються як сировина для виробництва оптичної та конструкційної кераміки, оптичних та надпровідних матеріалів, адсорбентів, каталізаторів, матеріалів електронної техніки та інші одержують технологією тонкого неорганічного синтезу.

Особливості застосування названих матеріалів висувають і особливі вимоги до властивостей (цих речовин), отриманих у масовому виробництві. Наприклад, гідроксид алюмінію, що одержано у великотоннажному виробництві для добування алюмінію, різко відрізняється від гідроксиду алюмінію, якій застосовується для виробництва каталізаторів, адсорбентів, волокнистої оптики чистотою, дисперсністю, кристалічністю і т.д.

Таким чином, технологія тонкого неорганічного синтезу – це одержання (синтез) неорганічних речовин із заданими властивостями.

Будь-який неорганічний синтез включає ряд загальних стадій, які відіграють певну роль у формуванні властивостей кінцевого продукту:

1. підготовка сировини,
2. синтез продукту,
3. виділення цільового продукту, його очищення,
4. сушіння, термообробка, зберігання, фасування.

З позиції одержання сполук з заданими властивостями головну роль відіграють процеси стадії синтезу, де під дією зовнішніх умов проходять фізичні та хімічні процеси, які визначають хімічний склад, структуру і розміри отриманого продукту.

Специфічне призначення продуктів тонкого неорганічного синтезу потребує застосування особливих умов синтезу і методів їх використання. У зв'язку з цим використовуються як традиційні, так і нетрадиційні методи синтезу.

До основних методів технології тонкого неорганічного синтезу відносяться наступні методи [4 (с. 135-137)]:

1. хімічне осадження з розчинів,
2. золь-гель технологія,
3. кріохімічна технологія,
4. високотемпературний синтез,
5. плазмохімічні методи синтезу,
6. лазерохімічна газофазна технологія та ін.

Хімічне осадження з розчинів – це складний фізико-хімічний процес, який включає кілька стадій: змішування реагентів, хімічну взаємодію осаджувача з компонентами розчину, утворення твердої фази (седиментація), взаємодію осаду, який утворився, з маточним розчином, старіння осаду.

Золь-гель технологія – це різновидність технології хімічного осадження з розчинів і призначений для одержання, в основному, дисперсних капілярно-пористих матеріалів (сорбенти, каталізатори, спресовані порошки та ін.). Основні стадії золь-гель технології: змішування вихідних реагентів, утворення твердої фази – дуже дрібнодисперсних часточок (золей), які здатні за певних умов структуруватися в капілярно-пористу структуру (гель).

Кріохімічна технологія – особливістю цієї технології є те, що звичайні технологічні процеси, такі як кристалізація, сушіння, екстракція, хімічне осадження, диспергування проводять при низьких кріогенних температурах – нижче 120 К.

Самопоширюючий високотемпературний синтез – це процес гетерогенного горіння, що протікає без участі кисню. У якості пального виступають метали (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta та ін.), у якості окиснювачів – неметали (B, C, Si). Характерною рисою є те, що в ході процесу практично відсутнє виділення газу та утворення цілком конденсованих продуктів. При цьому в конденсованій фазі може розвиватись дуже висока температура (до 4000 К).

Плазмохімічні методи синтезу – це синтез речовин, при якому вихідні реагенти переводяться у своєрідний стан речовини, так звану плазму, яка частково або повністю іонізована і внаслідок цього здатна проводити електричний струм. У плазмі можна значно ефективніше (із меншими витратами енергії і реагентів) у порівнянні з традиційними термічними газовими і рідинними середовищами проводити численні технологічні процеси.

Лазерохімічна газофазна технологія – це метод одержання неорганічних речовин, який відбувається в результаті хімічних перетворень газоподібних реагентів, що активуються за рахунок високих енергій лазерного випромінювання речовиною в газоподібному, адсорбованому (реагенти) або твердому (підкладка, продукт) стані.

2.2.1 Метод одержання неорганічних речовин хімічним осадженням з розчинів

Фізико-хімічні основи хімічного осадження. У широкому значенні слова «хімічне осадження з розчинів» – це процес виділення з розчину малорозчинної сполуки у вигляді твердого осаду, яка утворюється в результаті хімічної реакції одного або декількох розчинних речовин.

До таких реакцій відносяться – реакції взаємодії розчинних солей з лугами, реакції гідролізу, обмінні реакції, реакції дисоціації та ін.

Як вихідна сировина використовуються розчини сульфатів, нітратів, хлоридів, оксалатів, у які додають осаджувачі (луги, аміак, сірководень, карбонати і бікарбонати амонію або натрію). В результаті реакцій утворюються гідроксиди, сульфіді та основні солі, що для більшості неорганічних речовин мають низьку розчинність.

У більшості випадків отримані хімічним осадженням речовини, які є сировинними продуктами технологічного призначення, при подальшій переробці в кінцеві вироби (каталізатори, ферити та інші матеріали) піддаються дегідратації, термодеструкції, спіканню і пресуванню. При цьому для одержання якісних виробів суттєву роль відіграє передісторія їх одержання на стадії осадження, що впливає на кристалічність, дисперсність, дефектність кристалів та інші фізико-хімічні властивості осаджених речовин [5].

Для розуміння сутності процесів осадження і методів управління ними розглянемо їх фізико-хімічні основи.

Хімічне осадження це складний фізико-хімічний процес, який включає декілька стадій:

- змішування реагентів (введення осаджувача в розчин);
- хімічна взаємодія осаджувача з компонентами розчину з утворенням малорозчинної сполуки і створенням пересичення;
- утворення твердої фази;

- взаємодія осаду, що утворився, з матковим розчином, зміна хімічного складу і структури твердої фази (старіння осаду).

Змішування реагентів. Перша стадія змішування вихідних реагентів - це фізичний процес переносу мас реагуючих компонентів до зближення їх один з одним, що залежить від фазового стану реагентів і умов організації їх взаємодії. У зв'язку з цим за фазовим станом вихідних реагентів поділяють гетерогенне і гомогенне осадження.

При гетерогенному осадженні осаджувач і речовина, що осаджується, знаходяться у різних фазах і їх взаємодія починається тільки при змішуванні фаз.

При гомогенному осадженні осаджувач і речовина, що осаджується, знаходяться в одній фазі (розчині). Осадження починається тільки при утворенні осаджувача або йонів, що осаджують, з проміжної речовини в результаті додаткової реакції у всьому об'ємі розчину. Такою реакцією може бути реакція гідролізу, розкладання комплексної сполуки або термічне розкладання проміжної речовини.

Умови, які утворюються при гомогенному і гетерогенному осадженні, суттєво різні і впливають на наступні стадії процесу осадження, визначаючи властивості отриманих осадів. Швидкість процесів змішування залежить від методів організації взаємодії реагентів (послідовності і швидкості їх введення в контакт).

Хімічна взаємодія в розчинах неорганічних речовин. Незалежно від фазового стану вихідних реагентів (гомогенне або гетерогенне осадження) їх хімічна взаємодія відбувається в рідкій фазі розчинника. Тому ці реакції відносяться до рідкофазних реакцій у розчинах.

У розчинах неорганічних речовин молекули дисоційовані на йони, між якими і відбувається хімічна взаємодія. Як правило, реакції між йонами відбуваються послідовно з утворенням ряду проміжних сполук і сильно залежать від рН розчину. Наприклад, при осадженні гідроксиду алюмінію з розчину його сульфату, він гідролізує поступово.

Гідратовані йони алюмінію в процесі гідролізу віддають протон координованої молекули води, створюючи послідовно комплексні йони $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ і $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, що залишаються в розчині. Коли останній нейтральний комплекс $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, втрачає воду, утворюється малорозчинний гідроксид алюмінію, що і переходить у тверду фазу осаду.

Утворення й існування цих гідрооксокомплексів залежать від рН розчину. В інтервалі значень рН 3,8-4,9 стійкі комплексні йони $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, при рН 5-5,6 переважно утворюються йони $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, а починаючи з рН 5 до 11, утворюється $\text{Al}(\text{OH})_3$. Аналогічно гідролізують солі заліза, цинку, цирконію та інших важких металів.

Значення рН утворення малорозчинних гідроксидних осадів залежить від ряду факторів: природи речовини, що осаджується, її концентрації та температури середовища. Вибір оптимального значення підбирається експериментально або по відомим літературним даним. Наприклад, орієнтовні значення рН осадження для гідроксидів приведені в підручниках аналітичної хімії.

Крім того, звичайним при хімічному осадженні є утворення неорганічних сполук змінного складу, а іноді і невизначеного складу (наприклад, утворення основних солей при утворенні гідроксидів і карбонатів металів, різного роду подвійних сполук при осадженні сульфідів і т. ін.). Склад продуктів осадження залежить як від умов утворення (способу одержання, рН середовища), так і від природи речовин, що осаджуються, та властивостей проміжних продуктів їх утворення.

Йонні реакції неорганічних речовин у більшості випадків відносяться до швидких реакцій, швидкості яких на порядки перевищують швидкості процесів масопереносу (змішування) і, звичайно, не є лімітуючими для усього процесу осадження. Проте в складних реакціях внаслідок наявності в них йонних лімітуючих стадій необхідно враховувати їхній вплив на формальні значення коефіцієнтів масопереносу стадії змішування реагентів.

Умовою утворення твердої фази при хімічному осадженні є одержання в продуктах реакцій малорозчинних сполук, що і утворюють тверду фазу. На стадії хімічної взаємодії йонів осаджувача з йонами речовини, яка осаджується, в результаті реакції утворюється нова речовина, концентрація якої збільшується доти, поки вона не перевищить розчинність даної речовини у розчині, тобто створюється його пересичення. Пересичення – це збільшення концентрації речовини вище межі розчинності за даних умов. Ступінь пересичення характеризується розміром абсолютного (α) та відносного (β) пересичення:

$$\alpha = C - C_0; \quad (2.1)$$

$$\beta = \frac{(C - C_0)}{C} = \frac{\alpha}{C}, \quad (2.2)$$

де C – концентрація розчиненої речовини у даний момент часу τ , моль/дм³; C_0 – концентрація (розчинність) насиченого розчину за даних умов, моль/дм³.

Осадження твердої фази відбувається самовільно тільки з пересичених розчинів. У залежності від ступеня пересичення і зовнішніх умов пересичені розчини можуть бути лабільними і метастабільними. Осадження з лабільних пересичених розчинів починається практично миттєво, а в метастабільних розчинах пересичення менше і фазова рівновага може зберігатися тривалий час, як, наприклад, для розчину фосфогіпсу.

Реакції хімічного осадження (якщо не застосовувати спеціальних заходів, наприклад, методу гомогенного осадження), як правило, перебігають за великих пересиченнях далеких від рівноваги. Тому стадія хімічної взаємодії і створення пересичення перебігає досить швидко, майже миттєво і не гальмує наступні стадії.

Після створення пересичення настає стадія утворення твердої фази.

Утворення твердої фази. З класичної літератури [6] відомо, що процес утворення нової фази складається з двох основних стадій: утворення зародків і їхнього росту. Зародком називається тверда фаза, яка знаходиться

в рівновазі з середовищем, що має нескінченно великі розміри в порівнянні з зародками і є пересиченим стосовно даної фази. Тому утворення зародків є гетерогенним і відбувається за рахунок флуктуацій концентрації у розчині за естафетним механізмом при послідовному приєднанні однойменних частинок (a) до їх частки, яка росте:

$$a + a = a_1, \quad a_1 + a = a_2, \quad a_n + a = a_{n+1}.$$

Зародки, що утворюються, не є стабільними і можуть розпадатися. Вище певних критичних розмірів зародки є стабільними і починають рости. Критичний розмір зародків (r_k) залежить від роботи утворення твердої фази, яка зумовлена силою поверхневого натягу на межі поділу фаз σ , і ступеня пересичення розчину α :

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{10^4 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot \ln \alpha}, \quad (2.3)$$

де M – молекулярна маса, г/моль; σ – поверхневий натяг на межі розподілу «зародок-розчин», Дж/м²; ρ – густина, г/см³; R – газова постійна, Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К.

Швидкість утворення (W_y) стабільних зародків визначається рівнянням [4 (с. 10)]:

$$W_y = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{a \cdot \sigma^3 \cdot M^2 \cdot N_A}{3 \cdot \rho \cdot (R \cdot T)^3 \cdot \ln \alpha}\right), \quad (2.4)$$

де N_A – число Авогардо; K_1 , a – сталі.

Після утворення стабільних зародків починається їхній ріст зі швидкістю (W_p), що характеризується такою залежністю [4 (с. 10)]:

$$W_p = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{b \cdot \chi^2 \cdot M \cdot N_A}{\rho \cdot \delta^2 \cdot (R \cdot T)^3 \cdot \ln \alpha}\right), \quad (2.5)$$

де K_2 – постійна; b – коефіцієнт, що враховує форму зародка; χ – поверхнева енергія двохмірного зародка, Дж/м²; δ – товщина двохмірного зародка, м.

Розміри частинок твердої фази, що утворюються, визначаються співвідношенням швидкостей утворення зародків і їх росту. З приведених

рівнянь витікає, що зі збільшенням пересичення можливість утворення зародків різко зростає і відповідно збільшується дисперсність частинок твердої фази, що утворюються. У протилежному випадку, коли пересичення невелике, переважає ріст частинок над їх утворенням, внаслідок чого розміри частинок збільшуються. Аналогічна ситуація виникає і у тому випадку, коли в результаті утворення зародків пересичення в системі знижується до такого рівня, що виникнення нових зародків стає неможливим, і їх ріст ще може продовжуватися.

Неорганічні речовини, що одержані хімічним осадженням, відносяться, як правило, до малорозчинних сполук, утворення яких створює високі ступені пересичення. В результаті спочатку утворюються високодисперсні системи з розмірами частинок 30-50 Å, які називаються первинними частинками. Високодисперсні системи, що утворилися, в принципі, нестабільні і з часом в залежності від умов утворення і природи речовини більш-менш швидко коагулюють.

Процес коагуляції перебігає поступово: у результаті зіткнення із первинних частинок виникають агрегати, що мають форму «ланцюгів» і «грон», у яких частинки об'єднані слабкими міжмолекулярними силами. Розміри агрегатів первинних частинок у залежності від хімічної природи речовини і умов осадження (Т, рН, методу осадження і т.д.) можуть досягати від 200 Å до 1000 Å і більше. Коагуляційні зв'язки не є міцними, і осад, що утворився, при зміні умов, наприклад, механічному впливі або введенні пептизатора (дезінтегратора) може знову перетворитися у високодисперсну систему. Коагуляційні агрегати, що утворилися, надалі, взаємодіють із розчином, піддаються структурним та хімічним перетворенням, тобто відбувається старіння осаду.

Старіння осадів. Процеси взаємодії осаду, що утворився, з матковим розчином поділяють на фізичне і хімічне старіння. Незворотні зміни структури осаду після його утворення називаються фізичним старінням.

Старіння зі зміною хімічного складу осаду і маткового розчину в результаті їх взаємодії – хімічним старінням.

Фізичне старіння, що протікає незворотно і самочинно, може відбуватися за трьома механізмами: а) агрегування; б) рекристалізація; в) оствальдське дозрівання.

Агрегування частинок осадів виявляється в орієнтованому укрупненні частинок з утворенням агрегатів до 1 мкм і більших розмірів, при цьому поверхня зменшується більш ніж у 10 разів і можлива блокова кристалізація.

Рекристалізація частинок осаду є основним процесом фізичного старіння, який виявляється у різкому скороченні внутрішньої поверхні в порівнянні з зовнішньою, що обумовлено упорядкуванням внутрішньої структури осаду: розчиненням надлишкових поверхневих дефектів кристалічних утворень або агрегатів.

Оствальдське дозрівання полягає в розчиненні дрібних частинок осаду і наростанні великих частинок за рахунок розчиненої маси дрібних, що обумовлено різницею розчинності дрібних і великих частинок. Залежність розчинності частинок від їх розмірів описується рівнянням Оствальда-Фрейндліха:

$$\frac{R \cdot T}{M} \cdot \ln \frac{C_1^0}{C_2^0} = \frac{2 \cdot \sigma}{\rho} \cdot \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (2.6)$$

де C_1^0 , C_2^0 – розчинність (моль/дм³) сферичних частинок з радіусами (м) r_1 і r_2 ; де $r_2 > r_1$.

Процес відбувається під дією сил поверхневого натягу, що прагнуть зменшити міжфазову межу.

Рекристалізацію та оствальдське дозрівання можна уповільнити або призупинити адсорбцією домішок органічної і неорганічної природи, наприклад, барвника метилового фіолетового або желатини. Структурна рекристалізація може бути прискорена локальним підігрівом частинок осаду.

Хімічне старіння характерне для систем гідроксид металу – вода, будь-яка важкорозчинна сіль – вода, при цьому з первинного аморфного осаду утворюються дрібні і великі кристали, що дають чіткі дебайєграми і супроводжуються переходом метастабільних модифікацій у стабільні. При хімічному старінні співосаджених гідроксидів заліза з Ni^{2+} , Co^{2+} утворюються нові хімічні сполуки – ферити, шпінелі. Хімічне старіння систем осад-розчин може викликати такі процеси:

- 1) взаємодія основного осаду з кислою сіллю у матковому розчині, тобто реакція нейтралізації;
- 2) реакція гідролізу – взаємодія осаду з водою;
- 3) реакція обміну, взаємодія твердого осаду з нейтральною сіллю;
- 4) взаємодія компонентів складного осаду між собою з утворенням нової сполуки – реакція синтезу, утворення твердих розчинів заміщення, а також взаємодія осаду у відкритій системі з розчиненими газами (реакції окиснення, карбонізації та ін.).

Можливий перебіг на поверхні твердої фази декількох типів процесів, повнота і час перебігу яких будуть визначати проміжні і кінцеві властивості системи в цілому та осаду зокрема.

Системи з осадами постійного складу характеризуються відсутністю повторних хімічних реакцій, що змінюють склад осаду. Властивості осадів залежать від сольватаційних явищ, тобто тверда фаза може бути отримана у вигляді ліофільного і ліофобного осаду, тому що всі осади проходять стадію колоїдної дисперсності і стабілізуються сольватацією, що необхідно враховувати при виборі параметрів осадження. Такі осади інтенсивно взаємодіють з домішками на початкових стадіях утворення системи. Процес осадження описується однією кривою потенціометричного титрування в координатах рН – кількість осаджувача. Старіння таких осадів підвищує їх стійкість.

Системи з осадами перемінного складу характеризуються повторними реакціями між твердою фазою і матковим розчином, що перебігають

достатньо повільно і залежать від температури, інтенсивності перемішування, структури осаду, концентрації та ін. Такі системи описуються рядом кривих потенціометричного титрування.

Хемостаріння перебігає одночасно з фізичним старінням, що змінює властивості системи осад-розчин у цілому, тому властивості твердої фази можуть як поліпшуватися, так і погіршуватися. Процеси ці є топохімічними.

Методи хімічного осадження. Всі відомі методи хімічного осадження діляться за двома ознаками: за організацією взаємодії вихідних реагентів у часі і за їх фазовим станом при контролюємому співвідношенні концентрацій реагуючих речовин.

За першою ознакою розрізняють: періодичні, напівперервні і безперервні процеси осадження. За другою – методи гетерогенного і гомогенного осадження.

У періодичному, напівперервному та безперервному методах принциповою відмінністю є розходження в можливостях зберігання сталості фізико-хімічних і технологічних умов у процесі осадження.

Періодичний процес ведуть циклами, які включають стадію власне процесу осадження, стадію спорожнення реактору і стадію підготовки його до нової операції.

Напівперервний процес осадження складається з періодичних циклів, що включають стадії власне процесу осадження та спорожнення реактора, як і в періодичному процесі. Відмінним є подача реагентів шляхом одночасного зливання певних об'ємів вихідних розчинів (осаджувача і речовини, що осаджується) безперервно, але окремо в реактор, у якому знаходиться деякий об'єм води або суспензії від попередньої операції.

Напівперервний процес не дозволяє цілком забезпечити сталість усіх фізико-хімічних і технологічних умов осадження. Проте ряд параметрів (у тому числі найважливіший параметр – рН) може зберігатися постійним.

При безперервному процесі хімічного осадження розчини осаджувача та речовини, що осаджується, у реактор подають безперервно. Частина

суспензії, що безперервно утворюється, виводиться з реактора на наступні технологічні операції. Безперервний процес у сталому режимі дозволяє цілком забезпечити сталість усіх фізико-хімічних і технологічних умов осадження.

У гетерогенних методах осаджувач і речовина, що осаджується, до хімічної взаємодії знаходяться в різних фазах. Лише при їх змішуванні починається процес хімічного осадження. За фазовим станом речовин, що реагують, спостерігається три характерних типи взаємодії: 1) розчин із розчином; 2) розчин із газом; 3) розчин із твердою речовиною.

В гомогенних методах осадження осаджувач і речовина, що осаджується знаходяться в одній фазі (розчині), не будучи, проте, спроможними вступати в хімічну взаємодію. Процес осадження може початися і повільно перебігати внаслідок поступового утворення осаджувача у всьому об'ємі розчину за рахунок додаткової хімічної реакції, наприклад: 1) розкладання комплексної сполуки, 2) реакції гідролізу.

Розглянемо особливості характерних типів цих взаємодій.

Методи гетерогенного осадження. Взаємодія розчину з розчином є найбільше відомим і найчастіше застосовуваним у виробничій практиці методом.

Звичайно використовують два основних методи взаємодії такого типу: «метод приливання» і «метод зливання», схематично показаних на рис. 2.5.

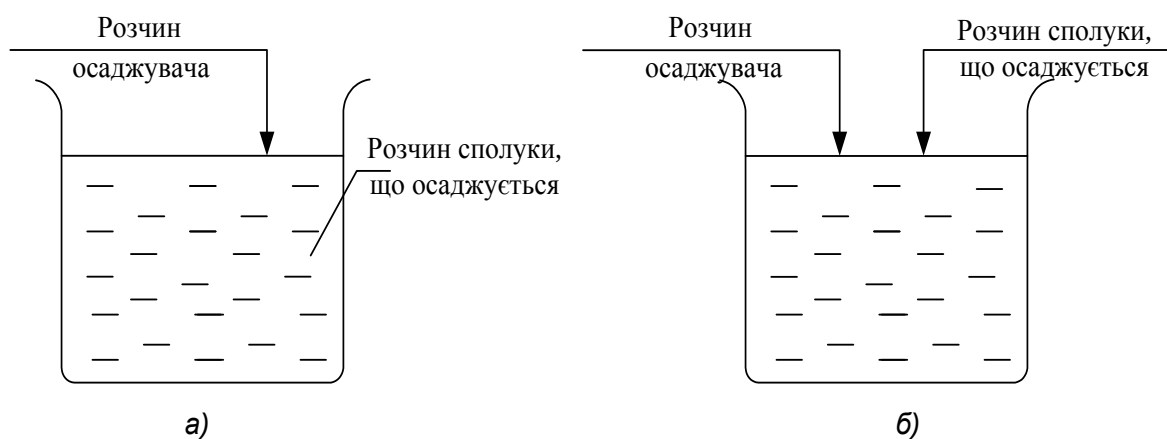


Рис. 2.5. Схема «методу приливання» (а) і «методу зливання» (б)

«Метод приливання» полягає в приливанні одного з розчинів (осаджувача) у визначений об'єм іншого розчину, який містить йони, що осаджуються, як показано на рис. 2.5, (а). Цей метод за способом проведення в часі є періодичним. Змішування реагентів розтягнуто в часі і характеризується істотною зміною фізико-хімічних і технологічних умов проведення процесу в часі. При цьому на початку процесу утворюється надлишок одного з реагентів і створюються значні локальні пересичення. Тобто процес осадження в різних частинах реакційного об'єму перебігає при різних умовах, що і призводить до утворення осадів з різними властивостями, це є негативний фактор. Цей метод не може бути рекомендований для одержання осадів із заданими властивостями.

Для поліпшення методу був розроблений модифікований метод приливання (метод Спіро), названий «методом нарощування». Він здійснюється приливанням розчину осаджувача малими порціями у суспензію з раніше утвореною твердою фазою («затравкою»), при цьому контролюється такий важливий параметр процесу, як рН середовища. Це дозволяє зменшити надлишок одного з реагентів і зменшити локальні пересичення. В результаті одержують частинки осадів більшого розміру з поліпшеною фільтраційною здатністю.

Другий тип взаємодії двох розчинів «метод зливання» здійснюється шляхом одночасного, але роздільного зливання розчину осаджувача і розчину речовини, що осаджується, у реакційний об'єм при визначених співвідношеннях (рис. 2.5, (б)). Він забезпечує істотне зниження надлишку одного з реагентів над іншим і зменшує локальні пересичення, тим самим полегшує задачу одержання осадів із заданими властивостями. Метод зливання за способом проведення у часі може бути як напівперервним, так і безперервним.

З двох названих методів організації процесу безперервний є переважним. Він дозволяє забезпечити сталість усіх фізико-хімічних і

технологічних умов осадження шляхом автоматичного регулювання внутрішніх і зовнішніх параметрів процесу у обраному діапазоні їх значень, що сприятливо позначається на якості осадів, полегшуючи задачу одержання осадів із заданими властивостями.

Взаємодія розчину з газом здійснюється шляхом пропускання газоподібного осаджувача крізь прошарок розчину речовини, що осаджується.

Через малу об'ємну концентрацію газу в розчині і повільне дифузійне проникнення газу в розчин створюються сприятливі умови осадження: значно знижується ступінь пересичення розчину і зберігається постійним об'єм, із якого відбувається виділення осаду.

У цих умовах, як правило, утворюється осад з гарними фізичними властивостями. Так, наприклад, застосування газоподібного осаджувача CO_2 при одержанні гідроксиду алюмінію шляхом карбонізації алюмінату за реакцією:



дозволило одержати осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ з коефіцієнтом фільтрації, що в 500-1000 разів перевищує коефіцієнт фільтрації звичайних осадів алюмінію гідроксиду, які отримані методом «приливання» та «зливання». За ефективністю цей метод наближається до гомогенного.

Взаємодію твердої речовини з розчином ведуть тільки періодичним методом, шляхом поступової подачі твердого осаджувача у розчин, який містить йони, що осаджуються. При цьому за рахунок повільного і поступового розчинення твердого осаджувача трохи знижується пересичення розчину в процесі осадження, що дає можливість одержати осад з поліпшеними фізичними властивостями.

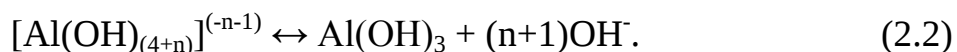
Методи гомогенного осадження. Методи гомогенного осадження належать до повільних технологічних процесів. Принципова їх відмінність від гетерогенних методів у тому, що осаджувач не доливають до розчину,

який містить йони, що осаджуються, а він повільно і поступово утворюється за рахунок додаткової хімічної реакції у всьому об'ємі розчину.

Запропоновано багато варіантів методів гомогенного осадження. Всі вони за характером організації є періодичними і різняться хімізмом процесу. Розходження хімізму пов'язано з перебігом гідролізу основної або допоміжної речовини, чи з розкладанням проміжної комплексної сполуки.

До методу гідролізу основної речовини можна віднести приклад одержання гідроксиду алюмінію шляхом самовільного розкладання алюмінатних розчинів при їх тривалому механічному перемішуванні.

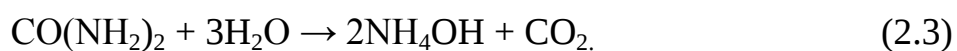
Розчин натрію алюмінату являє собою йонний розчин із незначним вмістом золю гідроксиду алюмінію. В ньому вміщуються комплексні аніони виду: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ і $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Утворення осаду гідроксиду алюмінію перебігає поступово за оборотними реакціями, кінцевою з яких є реакція:



Гідроліз натрію алюмінату перебігає у всьому об'ємі при незначному пересиченні. За припущенням процес розкладання натрію алюмінату складається з таких основних етапів:

- гідроліз алюмінату натрію з утворенням зародків гідроксиду алюмінію;
- ріст і коагуляція зародків за рахунок перемішування;
- дегідратація гідроксиду алюмінію й упорядкування його кристалічної структури.

Гідролізом допоміжної речовини в розчині звичайно одержують осади у вигляді гідроксидів, основних солей або сульфідів. У якості допоміжних речовин застосовують речовину, що легко гідролізує при підвищенні температури, наприклад, використовують сечовину, що гідролізує за реакцією:



Процес гідролізу ведуть за температури 90-100 С, тому що сечовина, як слабка основа, лише в цих умовах гідролізує з достатньою швидкістю. Йони амонію, що виділяються, підвищують рН розчину і діють як осаджувач.

Розкладання комплексної речовини в розчині. Для фракційного розділення рідкоземельних елементів (РЗЕ) використовують метод гомогенного осадження з регульованим розкладанням комплексних сполук у розчині. Наприклад, з цією метою використовують утворення комплексних сполук при розчиненні твердих оксалатів, фторидів РЗЕ в лужному розчині нітрилотриоцтової кислоти (Трилон А). При наступному підкислюванні розчину, що утворився, відбувається розкладання комплексної сполуки, із випаданням в осад малорозчинної солі РЗЕ. Руйнування комплексних сполук РЗЕ відбувається при різних рН, що дозволяє проводити їх поділ на фракції шляхом поступового осадження.

Метод гомогенного осадження характеризується відсутністю локальних пересичень в усьому реакційному об'ємі, що сприятливо позначається на утворенні осадів з певними фізико-хімічними властивостями. Отримані осади компактні, добре фільтруються і порівняно легко відмиваються від водорозчинних домішок.

Одержання осадів із заданими фізичними та хімічними властивостями. До фізичних властивостей відносять розміри кристалів, аморфний або кристалічний стан твердої фази, габітус, густину. В основі регулювання властивостей лежать уявлення про характер утворення твердої фази і вплив на нього попередніх стадій.

Так, швидкість осадження тим вище, чим вище абсолютне пересичення (α). При рівних α швидкість осадження тим більше, чим нижче розчинність мікрочастинок. Швидкість осадження визначає форму осаду, що випадає: сироподібний, желеподібний, кристалічний, аморфний та ін. Суто або значно кристалічний осад одержують зниженням α і збільшенням розчинності мікрочастинок у середовищі.

Так, $\text{Al}(\text{OH})_3$ осаджується при великих пересиченнях у желеподібній формі. Використовуючи розчинник NH_4OH , в якому $\text{Al}(\text{OH})_3$ добре розчинний, одержують мікрокристалічний осад. З пересичених водних розчинів NaCl гідроксид алюмінію виділяється у вигляді кубічних кристалів за рахунок доброї розчинності. Якщо використовувати середовище, де розчинність NaCl низька, то утворюється сироподібний осад. Це відбувається при осадженні NaCl із NaCNS і HCl у суміші амілового спирту й ефіру, в якому NaCl , на відміну від води, нерозчинний.

Встановлені узагальненні закономірності осадження (по П.П. Веймарну) [6 (с. 76)]:

1. При безперервному збільшенні концентрації розчинів, що реагують, середній розмір частинок осаду, який утворюється через задані проміжки часу після початку осадження, проходить через максимум. При концентраціях розчинів від 0,001 до 1 М осад, що утворюється, все менш досконалий з великою часткою дендритних форм. При концентраціях розчинів більш 1 М спочатку утворюються осад у вигляді желеподібної маси, потім поступово переходять у дрібнозернистий осад.
2. Добуток концентрації (C , моль/дм³) речовин, що реагують, на розмір частинок (d , м) є величина постійна:

$$C \cdot d^n = \text{const}, \quad (2.7)$$

де n - показник ступеня.

3. Якщо дана речовина має різну розчинність у ряді дисперсійних середовищ, то при будь-якій концентрації розчину частинки найменшого розміру будуть утворюватися у тому середовищі, де її розчинність найменша.

На основі цих закономірностей сформульоване правило одержання осадів із кращими фізичними властивостями (правило Веймарна-Габера): хімічне осадження треба вести з розведених розчинів, при гарному перемішуванні і повільно приливаючи осаджувач.

Співвідношення орієнтації й агрегування визначає форму осаду, який утворюється – кристалічним або рентгеноаморфним. Це правило не враховує старіння і ролі «затравки» («зачеплення», ініціювання кристалізації») при осадженні.

М.О. Тананаєв сформулював наступне правило одержання аморфних і кристалічних осадів: аморфні осади необхідно осаджувати швидко з концентрованих розчинів; кристалічні осади варто осаджувати повільно з розведених розчинів.

Ліофобні осади, за Н.П. Клячко та Ю.А. Кондратюком [4 (с. 17-19)], варто осаджувати за класичним правилом – з розведених розчинів і повільно, або за правилом М.О. Тананаєва – із концентрованих розчинів і швидко.

У залежності від умов осадження багато осадів можуть бути ліофобними або ліофільними. Для їх визначення запропоновано ряд правил: речовину осаджують із розведених розчинів один раз швидко, другий раз повільно, і, якщо осад, що утворився, більш компактний при швидкому осадженні, то він є, в даних умовах, ліофільним і його варто осаджувати за правилом Н.П. Клячко та Ю.А. Кондратюка, при повільному – за правилом М.О. Тананаєва.

О.А. Ніколаєв [4 (с. 19)] зробив висновок щодо обмеження росту розмірів частинок, який пов'язаний з тим, що малорозчинні осади являють собою повторні кристали, які утворені з неправильно зрісшихся первинних блоків, що викликає напруги і обмеження росту їх розмірів, а це визначає густину осадів і швидкість їх фільтрації. Такі явища характерні для фосфогіпсу, $Mg(OH)_2$ та ін. Для магнію гідроксиду розмір первинних часток складає від 0,03 до 0,04 мкм, розмір конгломератів 5-50 мкм. Розміри конгломератів в осаді визначаються пористістю, що залежить від методу зливання реагентів.

Хімічні властивості осаду визначаються умовами одержання, складом, структурою і наявністю домішок. Для осадів постійного складу характерно тільки фізичне старіння, а для осадів перемінного складу – хімічне старіння.

Для одержання твердої фази з заданим хімічним складом і фізичними властивостями необхідно, по-перше, встановити функціональний зв'язок структури і властивостей твердої фази з пересиченням розчину в процесі осадження та, по-друге, залежність складу твердої фази від перебігу вторинних топохімічних реакцій при хімічному старінні в періодичному процесі.

Хімічний склад твердої фази в системах з осадами перемінного складу залежить від вибраного методу осадження. У разі надлишку одного з реагентів в розчині при хімічному старінні перебігають реакції синтезу, нейтралізації та обмінної взаємодії. У зв'язку з цим осади перемінного складу необхідно одержувати безперервним або напівперервним способом при регулюванні стехіометричних співвідношень реагентів.

Порядок зливання. При осадженні осадів постійного і перемінного складу важливе значення має порядок осаджування (зливання розчинів), так як він формує склад середовища й заряд поверхні утвореної твердої фази. Йони маткового розчину, які однойменні з йонами в твердій фазі, сорбуються на поверхні твердої фази, визначаючи її заряд. Знак заряду поверхні впливає на хімічний склад, швидкість його формування і властивості поверхні та об'єму осаду.

Розглянемо взаємодію осаду постійного складу $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з розчином, з якого він утворюється. Осадження ведуть в системі $\text{NaOH} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. При прямому методі осадження ($\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$), коли NaOH вливають у розчин MgSO_4 , осад утворюється гідрофобним, так як йони Mg^{2+} , які знаходяться в розчині у надлишку, адсорбуючись на поверхні твердої фази, гідрофобізують її. В зв'язку з цим його одержують за правилом Веймарна-Табера з розбавлених розчинів при повільному осадженні та інтенсивному перемішуванні. При зворотному методі осадження ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$), коли

MgSO_4 вливають у розчин NaOH , в розчині утворюється надлишок йонів OH^- , які сорбуються на поверхні $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і заряджають її негативно, гідрофілізуючи осад. В цьому випадку $\text{Mg}(\text{OH})_2$ одержують за правилом Тананаєва-Клячка. Властивості осаду залежать від ступені сольватації потенціалоутворюючих йонів, оскільки здатність до сольватації визначається порядком зливу реагентів. Осади $\text{Mg}(\text{OH})_2$ незалежно від порядку зливання, мають вторинні частинки приблизно розміром від 5 до 80 мкм і відрізняються тільки будовою частинок і їх щільністю (табл. 2.1).

Табл. 2.1. Вплив порядку зливання на властивості осадів $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Метод осадження	Вид осаду	Густина, г/см ³	Розмір первинних частинок, мкм	Пористість, %
Прямий ($\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$)	гідрофобний	1,6	0,035	32
Зворотній ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$)	гідрофільний	1,61	0,031	74

Таким чином, на фізичні і хімічні властивості осадів впливають: порядок зливання, співвідношення реагентів, час синтезу і характер утвореної твердої фази.

Основний параметр осадження. Синтез неорганічних речовин хімічним осадженням із розчинів у вигляді твердих продуктів залежить від багатьох факторів, які поділяються на внутрішні (рН середовища, мольне співвідношення реагентів, концентрація і пересичення розчинів, присутність «затравки», домішок) і зовнішні (температура, тиск, час осадження).

Роль кожного параметру для одержання заданих фізико-хімічних властивостей осадів змінюється в залежності від завдань, властивостей системи осад-розчин, використаного методу осадження. В зв'язку з цим виділяють (або знаходять) основний параметр, який визначає досягнення

заданих властивостей, а фактори, які залишилися, при їх позитивному впливі посилюють, при негативному – нейтралізують.

При виборі основного параметру осаджування враховують характер осаду – постійного чи змінного складу.

Для осадів постійного складу головною задачею є отримання заданих фізичних властивостей. В періодичному процесі необхідно враховувати правило Тананаєва-Клячка, а також використовувати метод Спіро («затравку»), яка є в цьому випадку головним параметром процесу. У безперервному процесі головний параметр – регулювання пересиченням, що досягається зміною концентрацій.

Для осадів перемінного складу зміни фізичних властивостей досягаються прийомами, які аналогічні для осадів постійного складу. У періодичному процесі осадження головним являється мольне співвідношення компонентів, рН середовища і вибір надлишку одного з компонентів (порядок осадження), тобто основними можуть бути декілька параметрів. Слід також враховувати і хімічне старіння. При безперервному процесі утворення надлишку реагентів виключено, тому може бути виключено і хімічне старіння, якщо регулювати час осадження.

Фактор часу у системах постійного складу відображає фізичне старіння осаду, для осадів перемінного складу він включає як фізичне, так і хімічне старіння.

2.2.2 Синтез золь-гель методом

Загальні відомості і визначення. Перше використання золь-гель технології як способу синтезу неорганічних оксидних матеріалів (кераміки, скла і т.д.) відноситься до середини 19-го сторіччя. У роботах П. Эбельмапа і В. Грехема [4 (с.32)] було показано, що гідроліз тетраетоксиду кремнію (тетраетилортосілікату) у «кислих» умовах веде до утворення SiO_2 у формі склоподібного матеріалу. З в'язкого гелю можна було витягнути волокна або сформувати рівні монолітні оптичні лінзи. Проте, щоб уникнути

перетворення зразків у високодисперсний порошок силікагелю, через розтріскування було необхідно дуже тривале сушіння і, як наслідок, метод виявився нетехнологічним.

Новий етап у розвитку золь-гель технології був початий роботами Д. Роя [4 (с. 33)] в 1950-1960 роках у галузі синтезу великої кількості нових керамічних оксидних композицій (на основі алкооксидів), що включають оксиди алюмінію, кремнію, титану, цирконію і т. ін., що не могли бути отримані з використанням традиційних методів порошкової кераміки.

Відповідно до сучасних уявлень, під золь-гель технологією в точному визначенні цього терміну варто розуміти перехід від вільно дисперсної системи – золю до зв'язанодисперсної системи – гелю (за рахунок коагуляції, структуроутворення і т. ін.).

У свою чергу, золь – це ультрамікрогетерогенна система з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, частинки якої мають розміри від 5 до 100 нм і беруть участь у броунівському русі. Це забезпечує їх рівномірний розподіл в об'ємі дисперсійного середовища (в умовах агрегативної стійкості такої дисперсної системи). Гель – це дисперсна колоїдна система з рідким дисперсійним середовищем, у котрій частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку.

Особливо бурхливий інтерес до золь-гель методів виявився у 80-х роках. Він обумовлений рядом переваг золь-гель методів у порівнянні з традиційною технологією, до яких можна віднести такі:

- можливість забезпечення високої чистоти вихідних матеріалів у випадку використання алкооксидів;
- може бути отримана висока гомогенність при змішуванні вихідних компонентів (аж до молекулярного рівня), що забезпечує високу гомогенність отриманого продукту;
- можливість одержання гелів з регульованою мікроструктурою (у широких межах можуть варіюватись густину, пористість, розміри

пор, питома поверхня, що дуже важливо у виробництві каталізаторів, пористих плівок, ізоляційних матеріалів і т. д.);

- реологічні властивості золів можуть бути змінені в широких межах, що дає можливість одержувати плівки, волокна, моноліти, композити такими методами як витягування, покриття опусканням у золь (розчин), просочування і т. д.;
- можуть бути отримані матеріали, у яких індивідуальні частинки орієнтовані певним чином (магнітна кераміка, анізотропні провідні покриття);
- золь-гель метод дозволяє одержувати нові кристалічні й аморфні речовини, матеріали з катіонами в невластивому їм ступені окиснення, які не одержуються іншими методами;
- можливість одержувати високодисперсні порошки з низькою полідисперсністю (близькі до монодисперсних), що дозволяє проводити їх спікання при низьких температурах без спікаючих домішок.

Ці переваги золь-гель методів зумовлюють широкий набір сфер їх застосування для одержання самих різних матеріалів. Деяке уявлення про напрямки застосування золь-гель методів представлено в табл. 2.2.

Крім того, ці методи можуть бути використані для одержання ядерного палива, високодисперсних абразивів, нанокompозитів, неорганічних клеїв, фотоматеріалів, антикорозійних покриттів.

Методи золь-гель технології. Для золь-гель технології характерні ті ж основні стадії, що і для хімічного осадження з розчинів:

- змішування вихідних реагентів;
- утворення твердої фази.

Принциповою відмінністю є те, що на стадії утворення твердої фази утворюються дуже дрібнодисперсні частинки (золь), які мають певну агрегативну стійкість і спроможні надалі, за певних умов, структуруватися в капілярно-пористу структуру (гель). Основним способом здійснення цієї

стадії, звичайно, є проведення гідролізу вихідних сполук з одержанням оксидів, гідроксидів та ін.

Табл. 2.2. Деякі напрямки застосування золь-гель технології і приклади одержаних матеріалів [4 (с.34)]

Напрямки	Приклади	Сполуки
Електроніка	<i>Кераміка</i> • діелектрики, • п'єзоелектрики, • йонні провідники, • термістори. Покриття • підбілювачі, • фероелектричні, • електрохромні, • напівпровідникові. <i>Волокна</i> • світловодні, • з ізоляторними властивостями.	BaTiO₃ PbBiMSbO₇ (M-Ti, Zr, Ge) LiNbO₃, AlO₄ β-Al₂O₃, Na₂Zr₂Si₂PO₁₂ LnO₃-SnO₂ KTlO₃ WO₃ Cd₂SnO₄ SiO₂ BeO
Двигуни	<i>Конструкційна кераміка</i>	ZrO ₂
Біоматеріали	<i>Біосумісна кераміка</i>	Al ₂ O ₃
Каталіз	<i>Носії каталізаторів, каталізатори</i>	SiO ₂ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , BiMoO ₂
Розділення, аналіз	<i>Фільтри, мембрани</i>	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂

На стадії утворення золю і переходу його в гель формується структура твердої фази, визначається розмір частинок, площа поверхні порошків, спроможність їх до подальшого спікання і таке ін. В залежності від умов проведення цієї стадії можна виділити три основні типи золь-гель методів.

По першому типу, названому «колоїдним» золь-гель методом, процес одержання цільових продуктів проводять у дві стадії:

- гідроліз вихідних компонентів з утворенням стійкого концентрованого золю;
- наступне формування гелю з перетворенням його в кінцевий матеріал (моноліти, нитки, плівки, покриття, порошки і т.д.).

До недоліків цього методу варто віднести складність одержання стійких концентрованих золів у випадку багатокомпонентних систем.

При використанні багатокомпонентних систем частіше усього прибігають до другого типу золь-гель методу, у якому стадії одержання золю і гелю об'єднують, тобто формування гелю йде безпосередньо услід за утворенням високодисперсних частинок, а іноді і паралельно. Спільним у першого і другого типів золь-гель методів є те, що основним елементом структури отриманого гелю є високодисперсні частинки, що утворюються при гідролізі та поліконденсації. Основна проблема, що виникає при одержанні багатокомпонентних матеріалів із використанням другого типу золь-гель методу, полягає в тому, що для збереження гомогенності системи необхідно забезпечити однакову швидкість гідролізу усіх вихідних компонентів, що є непростим завданням.

Відмінністю третього типу золь-гель методів є те, що у даному випадку реалізують частковий гідроліз при недостатчі води (контрольований гідроліз), що не призводить до формування часток як таких, а викликає утворення так званого гомогенного гелю (іменованого ще і полімерним), обумовленого появою сітки металоокисневих зв'язків у всьому об'ємі розчину. Частинки оксидів тут формуються, як правило, при наступному сушінні та термообробці гелю. Особливий інтерес виникає до цього типу золь-гель методу при одержанні плівок, покриттів і монолітів. Але в плані контролю процесів, що перебігають при реалізації цього типу методу, він представляється найбільш складним, особливо для багатокомпонентних систем.

Слід зазначити, що гомогенний або полімерний гель може бути отриманий і за рахунок взаємодії (поліконденсації, полімеризації) органічної частини молекул вихідних металоорганічних сполук, а також при концентруванні (наприклад, при випарюванні) водорозчинного полімеру (наприклад, поліакрілової кислоти), до складу функціональних груп якого входять йони металів.

Приведена класифікація золь-гель методів є достатньо відносною, тому що можуть бути й інші варіанти реалізації цих методів.

Наступною за гелеутворенням стадією є, як правило, сушіння, що супроводжується осіданням гелю. Напруги, що виникають у гелі при його сушінні й ущільненні, ведуть до появи тріщин (аж до повного диспергування), якщо не прийняти спеціальних заходів. Ці напруги викликані тим, що при виділенні рідини з пор з'являються нові міжфазні межі, а отже, і капілярні сили.

Вибір способу запобігання цьому явищу залежить від типу золь-гель методу, вихідних речовин, призначення кінцевого продукту і, в основному, зводяться до введення пластифікаторів (наприклад, поліспиртів, розчинних полімерів і т.п.) і речовин, так званих «хімічних агентів, які контролюють сушіння». У якості таких використовують, наприклад, формамід, органічні кислоти і т. ін. Останньою стадією, як правило, є термообробка (прокалювання) ксерогелю, режим якої залежить від багатьох чинників, найважливішим з яких є призначення одержуваного продукту. Виходячи зі сказаного, золь-гель метод взагалі можна представити такими основними стадіями, які представлені на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Принципова схема золь-гель методу

ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Дайте визначення пріоритетним технологіям.
2. Приведіть класифікацію функціональних матеріалів.
3. Дайте визначення композиційним матеріалам. Приведіть приклади композиційних матеріалів.
4. Що таке «розумні» матеріали? Наведіть приклади «розумних» матеріалів.
5. Актуальність виробництва наноматеріалів і біоматеріалів.
6. Наведіть методи одержання функціональних матеріалів.
7. Цілі і задачі тонкого неорганічного синтезу.
8. Приведіть основні стадії неорганічного синтезу.
9. Наведіть особливості хімічного осадження з розчинів.
10. Охарактеризуйте умови утворення твердої фази при хімічному осадженні.
11. Які параметри впливають на кінцевий розмір часток твердої фази при хімічному осадженні з розчинів?
12. Наведіть види старіння осадів.
13. Як одержати осади з заданими властивостями?
14. Як визначити ведучий параметр хімічного осадження?
15. Дайте визначення золю та гелю.
16. Переваги золь-гель методів у порівнянні з іншими методами одержання функціональних матеріалів.
17. В чому полягає сутність золь-гель методів?
18. Наведіть принципову схему золь-гель методу.

3 НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЯ

Нанотехнологія розглядається як ключова технологія XXI століття. Вона може запропонувати рішення багатьох існуючих проблем за допомогою маленьких, легких та краще працюючих матеріалів, компонентів і систем. Нанотехнологія відкриває новий ринок можливостей і може також внести значний вклад в охорону здоров'я й навколишнього середовища.

Що таке «нано»? У перекладі з грецького слово «нано» означає карлик. Один нанометр (нм) – це одна мільярдна частина метра (10^{-9} м). Нанометр дуже і дуже малий. Нанометр у стільки ж раз менше одного метра, у скільки товщина пальця менше діаметру Землі. Більшість атомів мають діаметр від 0,1 до 0,2 нм, а товщина ниток ДНК – близько 2 нм. Діаметр еритроцитів – 7000 нм, а товщина людського волосся – 80000 нм.

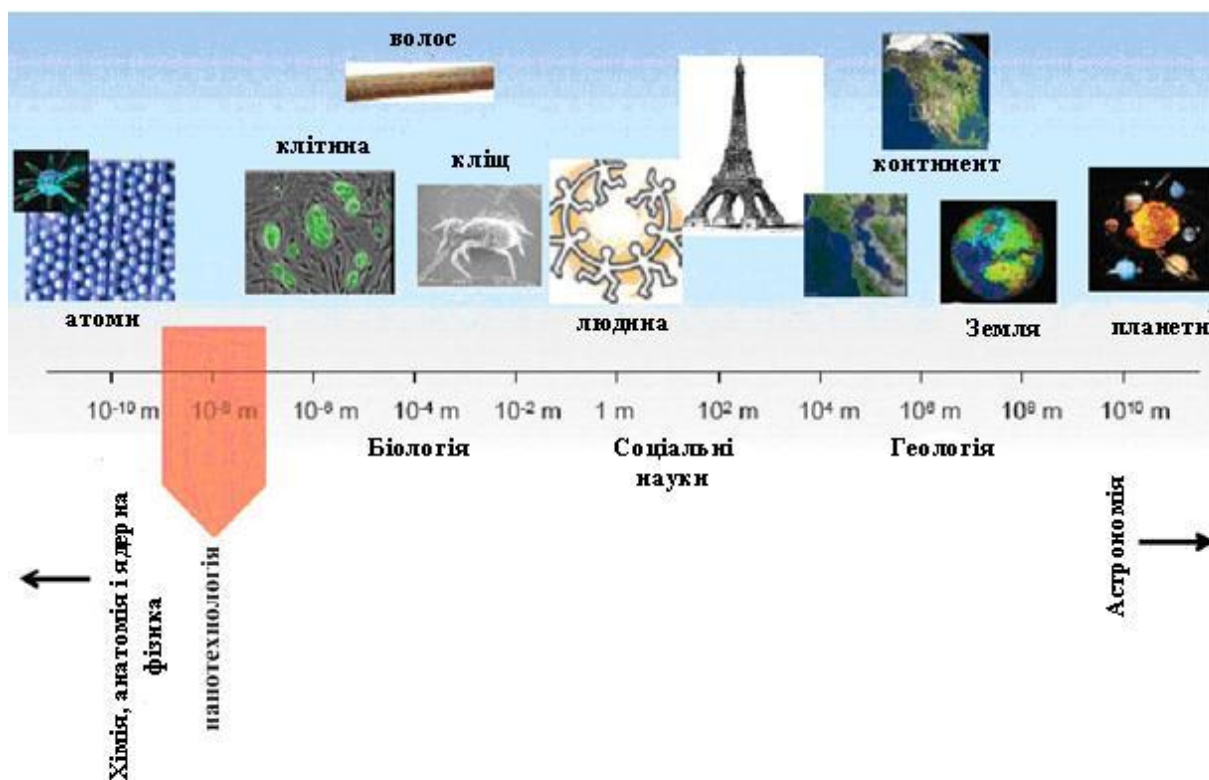


Рис. 3.1. Місце нанотехнології серед інших галузей знань на логарифмічній шкалі розмірів

На рис. 3.1 зліва направо у порядку росту розмірів показані різноманітні об'єкти - від атому до Сонячної системи. Людина вже навчилася користуватися об'єктами таких різних розмірів. Ми можемо розщеплювати ядра атомів, добуваючи атомну енергію. Проводячи хімічні реакції, ми одержуємо нові молекули й речовини, що володіють унікальними властивостями. За допомогою спеціальних інструментів людина навчилася створювати об'єкти – від шпилькової голівки до величезних споруд, яких видно навіть із космосу.

Однак, якщо глянути на рис. 3.1, то можна помітити, що існує досить великий діапазон (у логарифмічному масштабі), куди довгий час не ступала нога вчених – між сотнею нанометрів і 1 нм. З об'єктами, що мають розмір від 1 нм до 100 нм, і має працювати нанотехнологія, про яку останнім часом так багато говорять. І є всі підстави вважати, що можна змусити наносвіт працювати на нас.

На наших очах фантастика може стати реальністю - стає можливим переміщати окремі атоми і складати з них, як із кубиків, пристрої та механізми надзвичайно малих розмірів і тому невидимі звичайним оком. Нанотехнології, що використовують найостанніші досягнення фізики, хімії й біології - це не просто кількісний, а якісний стрибок від роботи з речовиною до маніпуляції окремими атомами. Розглянемо більш детально, що таке нанотехнології.

3.1 Історія досліджень в області «нано». Критерії визначення наноматеріалів

Літаки, ракети, телевізори та комп'ютери змінили навколишній світ в XX столітті. Вчені стверджують [7 (с. 27)], що в XXI столітті стрижнем нової технічної революції стануть матеріали, ліки, пристрої, засоби зв'язку й доставки, зроблені з використанням нанотехнологій.

Ідея про те, що цілком можливо збирати пристрої й працювати з об'єктами, які мають нанорозміри, була вперше висловлена у виступі

лауреата Нобелівської премії Ричарда Фейнмана [8 (с.5-6)] в 1959 році в Каліфорнійському технологічному інституті («Там, внизу, повно місця!»). Слово «внизу» у назві лекції означало в «світі дуже малих розмірів». Тоді Р. Фейнман сказав, що коли-небудь, наприклад, в 2000 р., люди будуть дивуватися тому, чому вчені першої половини XIX століття, проскочили цей нанодіапазон розмірів, сконцентрувавши всі свої зусилля на вивченні атому і атомного ядра. За словами Р. Фейнмана, люди дуже довго жили, не помічаючи, що поруч із ними живе цілий світ об'єктів, розглянути які було неможливо. Ну, а якщо ми не бачили ці об'єкти, то ми й не могли працювати з ними.

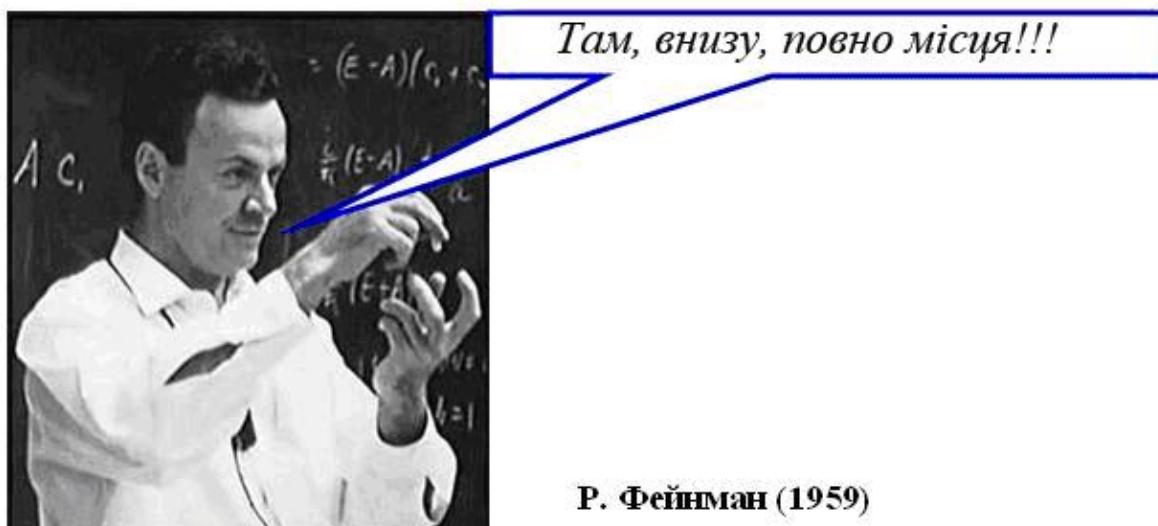


Рис. 3.2. Лауреат Нобелівської премії Ричард Фейнман – пророк нанотехнологічної революції

Проте, ми самі складаємося із «пристроїв», які прекрасно навчилися працювати з нанооб'єктами. Це наші клітини – цеглинки, з яких складається наш організм. Клітина все своє життя працює з нанооб'єктами, збираючи з різних атомів молекули складних речовин. Зібравши ці молекули, клітина розміщує їх у різних частинах – одні в ядро, інші – у цитоплазму, а треті – у мембрану. Уявіть собі можливості, які відкриваються перед людством, якщо воно опанує такі ж нанотехнології, якими вже володіє кожна клітина людини.

Р. Фейнман [8 (с. 7-9)] так описує наслідок нанотехнологічної революції для комп'ютерів. «Якщо, наприклад, діаметр з'єднуючих проводів буде становити від 10 до 100 атомів, то розмір будь-якої схеми не буде перевищувати декількох тисяч ангстрем. Кожний, хто пов'язаний з комп'ютерною технікою, знає про ті можливості, які обіцяє її розвиток і ускладнення. Якщо число елементів, які використовуються, зросте в мільйони разів, то можливості комп'ютерів істотно розширяться. Вони навчатися міркувати, аналізувати досвід і розраховувати власні дії, знаходити нові обчислювальні методи і т.п. Ріст числа елементів призведе до важливих якісних змін характеристик ЕОМ».

Покликавши вчених у наносвіт, Р. Фейнман відразу ж попередив про ті перешкоди, які їх там очікують, на прикладі виготовлення мікроавтомобіля довжиною всього 1 мм. Так, деталі звичайного автомобіля зроблені з точністю 10^{-5} м, проте деталі мікроавтомобіля варто виготовляти з точністю в 4000 разів вище, тобто $2,5 \cdot 10^{-9}$ м. Таким чином, розміри деталей мікроавтомобіля повинні відповідати розрахунковим з точністю ± 10 шарів атомів.

Звичайно, при зменшенні розмірів ми будемо постійно стикатися з дуже незвичайними фізичними явищами. Незначна вага деталей нанороботу призведе до того, що вони будуть прилипати один до одного під дією сил міжмолекулярної взаємодії, і, наприклад, гайка не буде відокремлюватися від прогонича після відкручування. Однак, відомі нам закони фізики не забороняють створювати об'єкти «атом за атомом». Маніпуляція атомами, у принципі, цілком реальна і не порушує ніяких законів природи. Практичні ж труднощі її реалізації обумовлені лише тим, що ми самі є занадто великими та громіздкими об'єктами, внаслідок чого нам складно здійснювати такі маніпуляції.

Інструменти нанотехнологій. Першими пристроями, за допомогою яких стало можливо спостерігати за нанооб'єктами і пересувати їх, стали

скануючі зондові мікроскопи – атомно-силовий мікроскоп і працюючий на аналогічному принципі скануючий тунельний мікроскоп. Атомно-силова мікроскопія (АСМ) була розроблена Г. Биннигом і Г. Рорером, яким за ці дослідження в 1986 була присуджена Нобелівська премія. Створення атомно-силового мікроскопа, здатного відчувати сили тяжіння й відштовхування, що виникають між окремими атомами, дало можливість, нарешті, «відчути на дотик і побачити» нанооб’єкти.

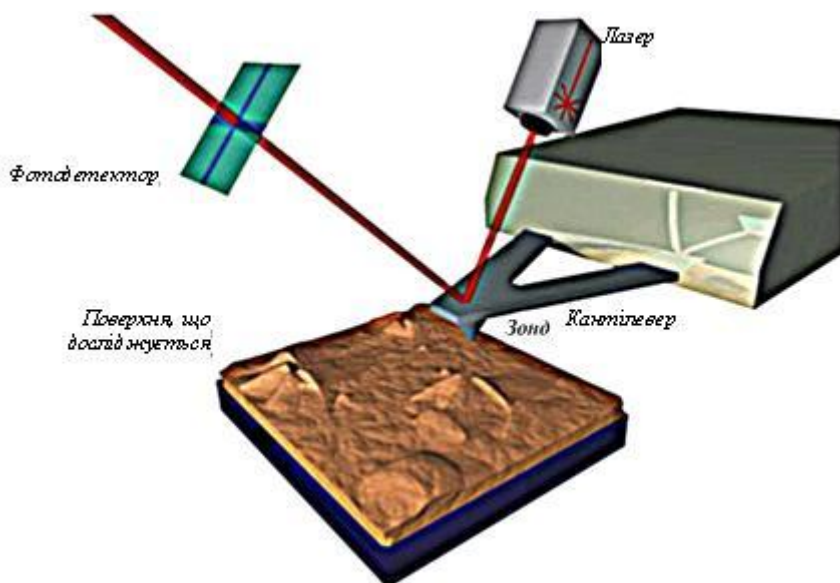


Рис. 3.3. Принцип роботи скануючого зондового мікроскопу

Основою АСМ (рис. 3.3) служить зонд, звичайно зроблений із кремнію, що являє собою тонку платівку-консоль (її називають кантілевером, від англійського слова «cantilever» – консоль, балка). На кінці кантілевера (довжина – 500 мкм, ширина – 50 мкм, товщина – 1 мкм) розташований дуже гострий шип (довжина – 10 мкм, радіус закруглення від 1 до 10 нм), який закінчується групою з одного або декількох атомів (рис. 3.4).

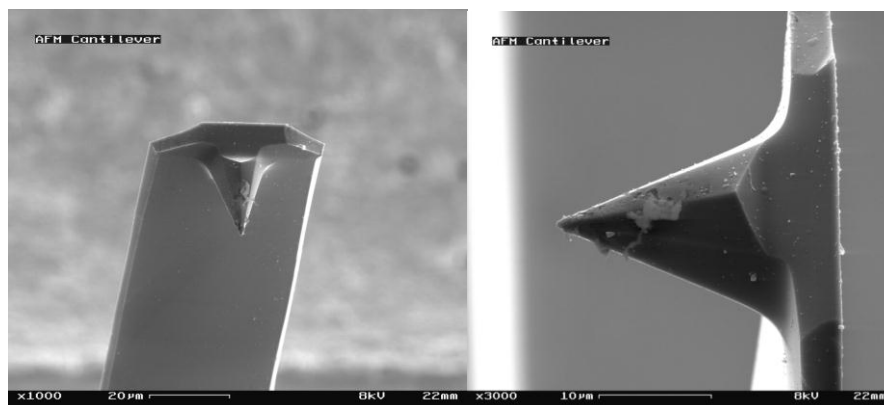


Рис. 3.4. Електронні мікрофото зонда

При переміщенні мікрозонду уздовж поверхні зразка вістря шипа піднімається і опускається, окреслюючи мікрорельєф поверхні, подібно тому, як ковзає по грамплатівці патефонна голка. На виступаючому кінці кантілеверу (над шипом, рис. 3.3) розташована дзеркальна площадка, на яку падає і від якої відбивається промінь лазера. Коли шип опускається та піднімається на нерівностях поверхні, відбитий промінь відхиляється, і це відхилення реєструється фотодетектором, а сила, з якою шип притягається до прилеглих атомів – п'єзодатчиком.

Дані фотодетектора і п'єзодатчика використовуються в системі зворотнього зв'язку, що може забезпечувати, наприклад, постійну величину сили взаємодії між мікрозондом і поверхнею зразка. У результаті, можна будувати об'ємний рельєф поверхні зразка в режимі реального часу. Роздільна здатність АСМ методу становить приблизно 0,1-1 нм по горизонталі і 0,01 нм по вертикалі. Зображення бактерії кишкової палички, яке отримане за допомогою скануючого зондового мікроскопу, показано на рис. 3.5 (Довжина бактерії – 1,9 мкм, ширина – 1 мкм; товщина жгутиків і вій – 30 нм і 20 нм, відповідно).

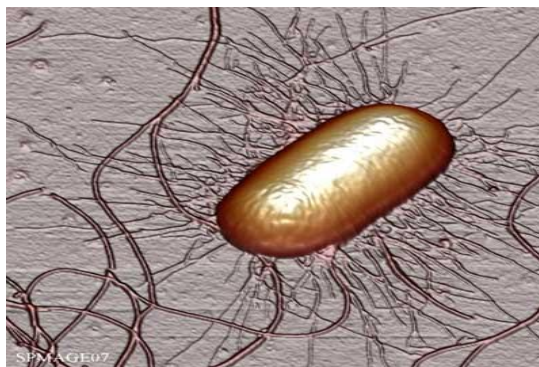


Рис. 3.5. СЗМ-зображення бактерія кишкової палички
(*Escherichia coli*)

Інша група скануючих зондових мікроскопів для побудови рельєфу поверхні використовує так званий квантово-механічний «тунельний ефект». Суть тунельного ефекту полягає в тому, що електричний струм між гострою металевою голкою і поверхнею, розташованої на відстані близько 1 нм, починає залежати від цієї відстані – чим менша відстань, тим більший струм. Якщо між голкою й поверхнею прикладати напругу 10 В, то цей «тунельний» струм може скласти від 10 пА до 10 нА. Вимірюючи цей струм і підтримуючи його постійним, можна зберігати постійним і відстань між голкою й поверхнею. Це дозволяє будувати об'ємний профіль поверхні (рис. 3.6). На відміну від атомно-силового мікроскопу, скануючий тунельний мікроскоп може вивчати тільки поверхні металів або напівпровідників.

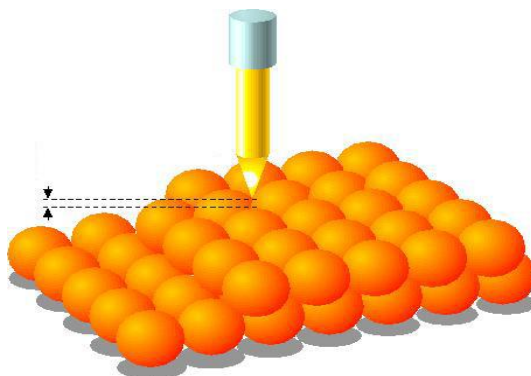


Рис. 3.6. Голка скануючого тунельного мікроскопу, що перебуває на постійній відстані над шарами атомів досліджуваної поверхні

Скануючий тунельний мікроскоп можна використовувати і для переміщення будь-якого атому в крапку, обрану оператором. Наприклад, якщо напруга між голкою мікроскопу і поверхнею зразка зробити трохи більше, ніж треба для вивчення цієї поверхні, то найближчий до неї атом зразка перетворюється в йон і «перескакує» на голку. Після цього злегка перемістивши голку й змінивши напругу, можна змусити атом, що втік, «зстрибнути» назад на поверхню зразка. Таким чином, можна маніпулювати атомами і створювати наноструктури, тобто структури на поверхні, що мають розміри порядку нанометра. Ще в 1990 році співробітники IBM показали, що це можливо, склавши з 35 атомів ксенону назву своєї компанії на пластинці з нікелю (рис. 3.7).

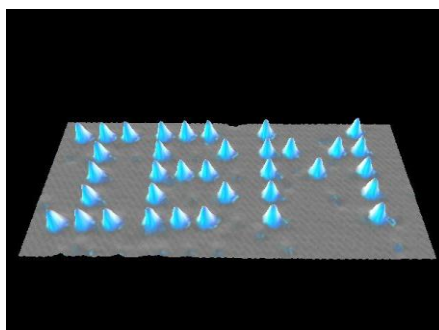


Рис. 3.7. Назва компанії IBM, яка складена з 35 атомів ксенону на пластинці з нікелю (зроблене співробітниками цієї компанії за допомогою скануючого зондового мікроскопу в 1990 році)

За допомогою зондового мікроскопу можна не тільки рухати атоми, але і створювати передумови для їхньої самоорганізації. Наприклад, якщо на металевій пластині перебуває крапля води, що містить йони тіолів, то зонд мікроскопу буде сприяти такій орієнтації цих молекул, при якій їх два вуглеводневих хвоста будуть відвернені від пластини. У результаті, можна вибудувати моношар тіолових молекул, що прилипли до металевої пластини (рис. 3.8). Цей спосіб створення моношару молекул на поверхні металу називають «пір'яною нанолітографією».

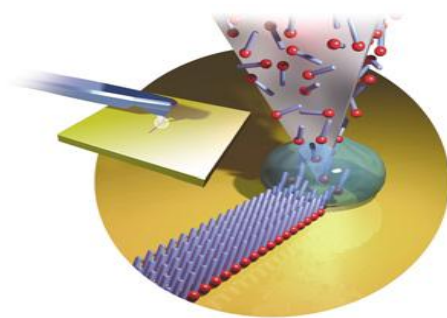


Рис. 3.8. Кантілевер скануючого зондового мікроскопу над металевою платівкою:

ліворуч угорі – зменшене зображення області,
праворуч – збільшене зображення області

Розмірність наноматеріалів. При аналізі квантоворозмірних ефектів зручно користуватися параметром, який називається розмірністю або нанорозмірністю. Розмірність наноструктур визначається числом вимірів, в яких розміри досліджуваного об'єкту лежать поза нанодіапазоном і в яких, звичайно, не проявляються які-небудь особливості, що пов'язані з розмірними ефектами. По цьому параметру всі об'єкти можна розподілити на чотири групи:

- 3D об'єкти – об'єкти мікро та макроматеріалів (об'ємні матеріали – композити, кластери),
- 2D об'єкти – наноплівки,
- 1D об'єкти – нанодроти, нанотрубки, нанострижні,
- 0D об'єкти – квантові крапки, наночасточки, нанокристали.

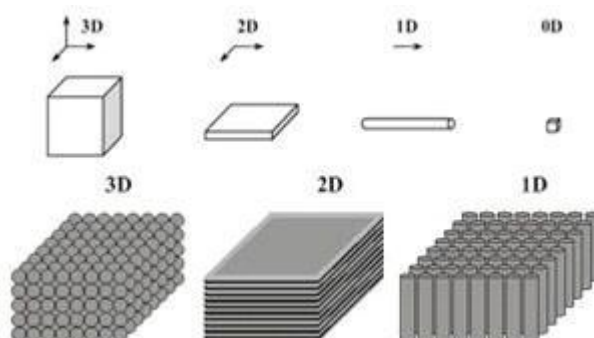


Рис. 3.9. D-розмірність нанооб'єктів

Приведену класифікацію розповсюджують і на матеріали, які складаються з таких об'єктів.

На рис. 3.9 можна бачити які геометричні фігури складають наноб'єкти згідно з приведеною класифікацією.

3.2 Особливості властивостей наноматеріалів

Вивчення різних властивостей окремих наночасток складає один із напрямів нанонауки. Другий напрямок пов'язаний з вивченням розташування атомів усередині об'єктів. Відносна стабільність окремих часток наноструктури знаходиться в залежності від кінетичних та термодинамічних факторів. Наночастки можна розглядати як проміжні утворення між атомами з однієї сторони, та твердим станом – з другої. Наночастинки та наносистеми володіють багатьма особливостями фізико-хімічних властивостей, що не спостерігались раніше у твердих речовинах.

Які основні причини, що ініціюють надзвичайні властивості в наносистемах? В чому особливості таких наноб'єктів? Давайте спробуємо відповісти на ці питання розглядаючи окремі приклади.

Графен, вуглецеві нанотрубки та фулерени. Наноструктури можна збирати не тільки з окремих атомів або одиночних молекул, але і молекулярних блоків. Такими блоками або елементами для створення наноструктур є графен, вуглецеві нанотрубки та фулерени.

Графен – має вигляд одиночного плоского аркуша, що складається з атомів вуглецю, зв'язаних між собою і утворюючих решітку, кожна комірка якої нагадує бджолиний стільник (рис. 3.10). Відстань між найближчими атомами вуглецю в графені становить близько 0,14 нм.

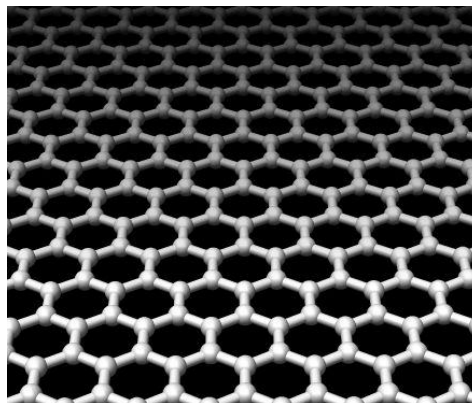


Рис. 3.10. Схематичне зображення графену

Графіт, з якого виготовляють грифелі звичайних олівців, являє собою стопку аркушів графену (рис. 3.11). Графени в графіті дуже погано зв'язані між собою і можуть ковзати один відносно іншого. Тому, якщо провести графітом по паперу, то дотичний з нею аркуш графену відділяється від графіту та залишається на папері. Це і пояснює, чому графітом можна писати.

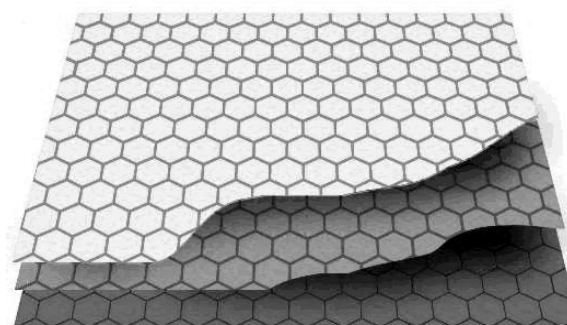


Рис. 3.11. Схематичне зображення трьох аркушів графену, що перебувають один над одним в графіті

Багато перспективних напрямків у нанотехнологіях пов'язують із вуглецевими нанотрубками. Вуглецеві нанотрубки – це каркасні структури або гігантські молекули, що складаються тільки з атомів вуглецю. Вуглецеву нанотрубку легко собі уявити, якщо ви уявите, що згортає в трубку один із молекулярних шарів графіту – графен (рис. 3.12).

Спосіб згортання нанотрубок – кут між напрямком осі нанотрубки стосовно осей симетрії графену (кут закручування) – багато в чому визначає її властивості.

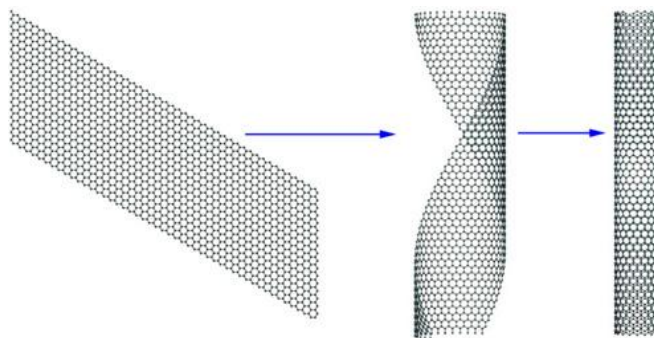


Рис. 3.12. Уявлення про виготовлення нанотрубки (праворуч) з молекулярного шару графіту (ліворуч)

Звичайно, ніхто не виготовляє нанотрубки, згортаючи їх із графітового аркуша. Нанотрубки утворюються самі, наприклад, на поверхні вугільних електродів при дуговому розряді між ними. При розряді атоми вуглецю випаровуються з поверхні і, з'єднуючись між собою, утворюють нанотрубки різних видів – одношарові, багатошарові і з різними кутами закручування (рис. 3.13 та 3.14).

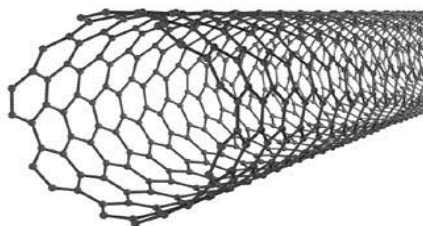


Рис. 3.13. Схематичне зображення одношарової вуглецевої нанотрубки

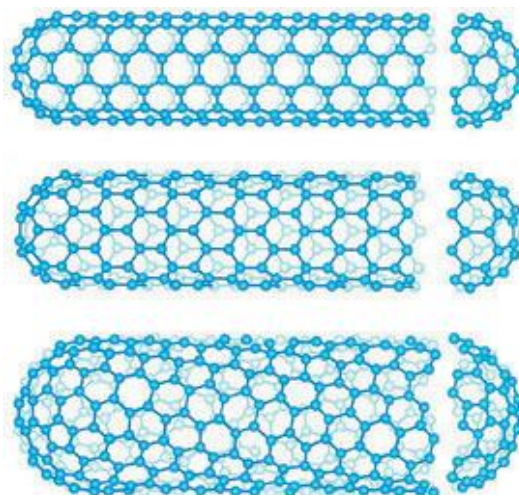


Рис. 3.14. Двошарова, пряма і спіральна нанотрубки (зверху вниз)

Діаметр одношарових нанотрубок, як правило, близько 1 нм, а їх довжина в тисячі разів більше, і становить близько 40 мкм. Вони наростають на катоді перпендикулярно площині його торця. Відбувається так звана самозборка вуглецевих нанотрубок з атомів вуглецю. Залежно від кута зкручування нанотрубки можуть володіти високою, як у металів, провідністю, а можуть мати властивості напівпровідників.

Вуглецеві нанотрубки міцніше графіту, хоча зроблені з таких же атомів вуглецю, тому, що в графіті атоми вуглецю перебувають зв'язані в аркуши (рис. 3.11). Але ж відомо, що згорнутий у трубочку аркуш паперу набагато складніше зігнути і розірвати, ніж звичайний аркуш. Тому вуглецеві нанотрубки такі міцні. Нанотрубки можна застосовувати в якості дуже міцних мікроскопічних стрижнів і ниток, адже модуль Юнга одношарової нанотрубки досягає величин порядку 1-5 ТПа, що на порядок більше, ніж у сталі! Тому нитка, яка зроблена з нанотрубок, товщиною з людське волосся здатна втримувати вантаж у сотні кілограм.

Наразі, максимальна довжина нанотрубок становить біля сотні мікронів – що, звичайно, занадто мало для повсякденного використання. Однак довжина нанотрубок, які одержуються у лабораторії, поступово збільшується – зараз вчені вже впритул підійшли до міліметрового рубежу.

Тому є всі підстави сподіватися, що в недалньому майбутньому вчені навчатися вирощувати нанотрубки довжиною в сантиметри і навіть метри!

Атоми вуглецю, що випаровуються з розігрітої поверхні графіту, з'єднуючись один з одним, можуть утворювати не тільки нанотрубки, але й інші структури, що представляють собою випуклі замкнуті багатогранники, наприклад, у вигляді сфери або еліпсоїду. У цих структурах атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складена поверхня сфери або еліпсоїду.

Всі ці молекулярні сполуки атомів вуглецю названі фулеренами за іменем американського інженера, дизайнера й архітектора Р. Бакмінстера Фулера, що застосовував для будівлі куполів своїх будинків п'яти- і шестикутники (рис. 3.15), що є основними структурними елементами молекулярних каркасів всіх фулеренів.



Рис. 3.15. Павільйон США на Експо-67, нині музей «Біосфера» Фулера у Монреалі, Канада

Молекули самого симетричного та найбільш вивченого фулерену, що складається з 60 атомів вуглецю (C_{60}), утворює многогранник і складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників, що нагадує футбольний м'яч (рис. 3.16). Діаметр фулерену C_{60} , становить близько 1 нм.



Рис. 3.16. Схематичне зображення фулерену C_{60}

За відкриття фулеренів американському фізику Р. Смоли, а також англійським фізикам Х. Крото і Р. Керлу в 1996 року була присуджена Нобелівська премія. Зображення фулерену C_{60} багато хто вважає символом нанотехнологій.

Дендримери. Одним з елементів наносвіту є дендримери (деревоподібні полімери) – наноструктури розміром від 1 до 10 нм. Синтез дендримерів – це нанотехнологія, що тісно стикається з хімією полімерів. Як і всі полімери, дендримери складаються з мономерів, але молекули цих мономерів мають гіллясту структуру. Дендример стає схожим на дерево з кулястою кроною, якщо в процесі росту полімерної молекули не утворюються сполуки зростаючих галузей (подібно тому, як гілки одного дерева, або крони дерев, які ростуть поруч, не зростаються). На рис. 3.17 показано, як можуть утворюватися такі дендримери, що схожі на кулясті структури.

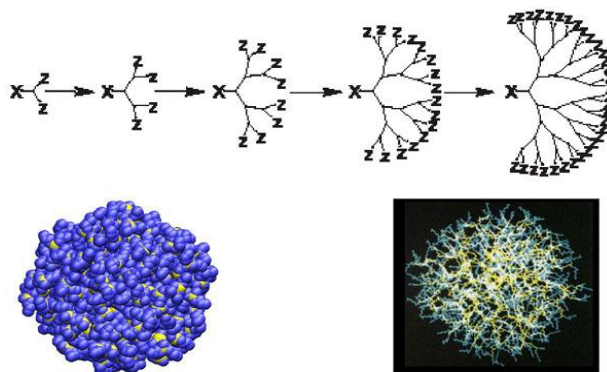


Рис. 3.17. Збірка дендримеру з гіллястої молекули Z-X-Z (вверху) і різні види дендримерів (внизу)

Всередині дендримера можуть утворюватися порожнини, заповнені речовиною, в якій дендримери були утворені. Якщо дендример синтезований у розчині, що містить який-небудь лікарський препарат, то цей дендример стає нанокапсулою з даним лікарським препаратом. Крім того, порожнини усередині дендримеру можуть містити речовини з радіоактивною міткою, які застосовуються для діагностики різних захворювань.

Вчені вважають, що, заповнюючи порожнини дендримерів необхідними речовинами, можна, наприклад, за допомогою скануючого зондового мікроскопу збирати з різних дендримерів нанoeлектронні схеми. При цьому дендример, заповнений міддю, міг би служити провідником і т.п.

Звичайно, багатообіцяючим напрямком у застосуванні дендримерів є їхнє можливе використання в якості нанокапсул, які доставляють ліки, що перебувають у цих капсулах, безпосередньо клітинам. Центральна частина таких дендримерів, що містить ліки, повинна бути оточена оболонкою, яка запобігає витіканню ліків. До зовнішньої поверхні такої оболонки необхідно прикріпити молекули (антитіла), які здатні прилипати саме до поверхні клітин – адресатів. Як тільки такі нанокапсули-дендримери досягнуть і прилипнуть до хворих клітин, необхідно знищити зовнішню оболонку дендримера, наприклад, за допомогою лазера або зробити цю оболонку, що здатна саморозкладатися. Дендримери – це одна зі стежок у наносвіт по напрямку «нагору».

Ультрадисперсність – це ступінь роздробленості речовини на частинки. Зрозуміло, що чим менше розмір окремої частки, тим вище дисперсність. Більшість речовин навколишнього нас світу існують у вигляді дисперсних систем, наприклад, ґрунти, багато технічних матеріалів (пісок, різні порошки і т.д.), деякі продукти (сіль, цукор, крупа). По ступені дисперсності частки можна розділити на грубодисперсні, високодисперсні (або колоїдні, розмір яких коливається в межах від 10^{-5} – 10^{-7} м) і ультрадисперсні (відповідно, нанометрового порядку).

Підвищений інтерес вчених до наноматеріалів пояснюється тим, що зменшення дисперсності часток речовини може призводити до помітних змін їх властивостей.

Так, ще в XIX столітті Майкл Фарадей, вперше створивши колоїдну суспензію золота, яка складалася з малесеньких часток цього металу, виявив, що колір суспензії став фіолетовим. Це свідчило про зміну властивостей, які відбуваються, у суспензії при зменшенні розмірів частинок.

Останнім часом стало відомо, що наночастинки срібла мають антибактеріальну дію, що робить їх корисними для лікування багатьох хвороб. Цю властивість срібла ще в стародавні часи помітили служители церкви, використовуючи срібло для приготування “святої води”. Але у вигляді наночастинок антибактеріальна активність срібла підвищується в тисячі разів!

Такі вуглецеві наночастинки, як фулерени і нанотрубки, своїми дивними властивостями теж підтверджують той факт, що багато речовин у нанорозмірі не поведуться так, як у звичному для нас виді. Це пояснюється тим, що зі зменшенням розмірів часток збільшується інтенсивність їх взаємодії з навколишнім середовищем, що призводить до зміни їх газонасиченості, окисненості, токсичності, вибухонебезпечності, щільності й т.д. у порівнянні із властивостями тих же матеріалів у звичайній формі.

Відмінність властивостей малих часток від властивостей масивного матеріалу відомо вже досить давно і використовується в різних областях техніки. Прикладами можуть служити аерозолі, пігменти, які широко застосовуються, одержання кольорового скла завдяки введенню в їх склад колоїдних частинок металів.

Малі частинки і нанорозмірні елементи використовуються для виробництва різних авіаційних матеріалів. Наприклад, в авіації застосовуються керамічні матеріали, які є радіопоглиначами, у матриці яких безладно розподілені ультрадисперсні металеві частки.

Суспензії металевих наночастинок (звичайно заліза або міді) розміром від 30 нм використовують як присадки до моторних масел для відновлення зношених деталей автомобільних та інших двигунів безпосередньо в процесі роботи.

Ультрадисперсні матеріали звичайно не зустрічаються в природі у вільному стані, а представляють собою штучний продукт. У теперішній час існує велика кількість способів подрібнення речовин, наприклад, механічне подрібнення (для одержання різних порошків), різання (одержання стружки), подрібнення в шарових, вібраційних і вихрових млинах, подрібнення ультразвуком і ін.

Наночастинки виготовляються й за допомогою нанотехнології, зокрема, тунельно-зондовими методами, що використовують «уміння» сучасних скануючих мікроскопів маніпулювати окремими атомами. І, звичайно ж, більші успіхи в цьому напрямку будуть досягнуті після створення асемблерів – збирачів атомних структур.

Квантові розмірні ефекти. Як було сказано вище, зрозуміло, що зі зменшенням розміру часток будь-якої речовини його фізичні й хімічні властивості можуть істотно змінюватися. Це відбувається через те, що перебіг фізичних процесів залежить не тільки від властивостей самої речовини, але і від геометрії тієї області простору, у якій вони перебігають – іншими словами, від «розмірів» цієї області. Для наочної ілюстрації цієї ідеї приведемо наступну аналогію: уявимо, що у вузькому провулку потрібно розвернутись якомусь транспортному засобу. Очевидно, що мотоциклістові це буде зробити легше, ніж водієві вантажного КАМАЗу. Отже, розмірні ефекти у твердих тілах – це явище, що спостерігається в умовах, коли геометричні розміри об'єкту порівнянні з довжинами, які визначають перебіг фізичних процесів (наприклад, довжиною вільного пробігу носія заряду, довжиною хвилі де Бройля та т.ін.).

Залежно від розмірів досліджуваного зразка розрізняють класичні й квантові розмірні ефекти, які можуть впливати практично на будь-які

властивості речовини. Зрозуміло, що для нанометрових об'єктів, де розміри часток порівнянні з де Бройлевською довжиною хвилі електрону, характерні саме квантові розмірні ефекти, що визначають такі властивості речовини як теплоємність, електропровідність деякі оптичні властивості і т.п.

Самим яскравим представником квантових розмірних ефектів є тунельний ефект – явище, що грає важливу роль у нанотехнології. Сутність тунельного ефекту полягає в подоланні мікрочастинкою потенційного бар'єру, коли її повна енергія менше «висоти» цього бар'єру. Це явище суто квантове, адже класична частка не може перебувати усередині потенційного бар'єра «висотою» V , якщо її енергія $E < V$, тому що кінетична енергія частки стає при цьому негативною, а її імпульс – уявною величиною:

$$\frac{p^2}{2m} = E - V, \quad (3.1)$$

де p – імпульс, m – маса мікрочастинки.

Однак для мікрочастинки цей висновок не є справедливим. Внаслідок співвідношення невизначеностей фіксація частки усередині бар'єра робить невизначеним її імпульс.

Оскільки потенціальна енергія частки однозначно визначається її координатою, кінетична енергія – імпульсом, а в силу співвідношення невизначеностей одночасно і точно координату та імпульс частки визначити неможливо, тоді поділ енергії на кінетичну та потенціальну у квантовій фізиці безглуздий. Відповідно, з'являється ймовірність проходження частки крізь потенційний бар'єр.

Феномен тунелювання відкрив в 1928 році наш співвітчизник Г.А. Гаморів [8 (с. 34)], вперше одержавши рішення рівняння Шредінгера, що описує можливість подолання часткою енергетичного бар'єру, навіть якщо її енергія менше висоти бар'єра. Знайдене рішення пояснювало багато експериментальних процесів, що спостерігались, і дозволило зрозуміти велике коло явищ, які відбуваються при вильоті частки з ядра – основи атомної науки та техніки. Багато хто вважає, що за грандіозність результатів

його робіт, що стали основними для багатьох наук, Г.А. Гаморів повинен був бути визнаний гідним декількох Нобелівських премій. І лише через тридцять років після відкриття Гаморіва з'явилися перші прилади на основі тунельного ефекту: тунельні діоди, транзистори, датчики, термометри для вимірювання наднизьких температур, і, нарешті, скануючі тунельні мікроскопи, що поклали початок сучасної нанотехнології.

Квантові крапки, дроти і площини. Одне із промислових застосувань нанотехнологій пов'язане із квантовими крапками і площинами.

Квантова площа – це багатошарова твердотіла структура з тонких плівок різних речовин товщиною в один атом, складених одна на іншу. Через малу товщину плівок у таких структурах починають проявлятися квантові ефекти, які досить сильно впливають на поведінку електронів усередині квантової площини, що дозволяє корінним образом міняти фізичні й хімічні властивості таких речовин.

Квантові крапки – це крихітні пірамідки в 50-100 атомів одного матеріалу, розміщені на монокристалі іншого матеріалу.

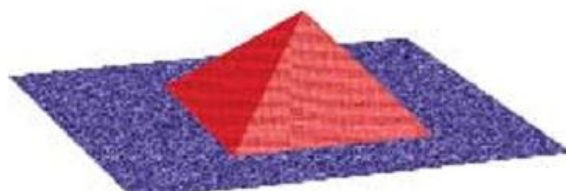


Рис. 3.18. Квантова крапка

Розмір однієї квантової крапки становить одиниці й десятки нанометрів. Електронний спектр ідеальної квантової крапки відповідає електронному спектру одиночного атому, хоча реальний квантовий об'єкт при цьому може складатися із сотень тисяч атомів. Саме із цієї причини квантові крапки називають також «штучними атомами».

Через малу величину квантової крапки на її основі можна будувати різні напівпровідникові пристрої, які використовують для своєї роботи квантові розмірні ефекти. Піонером в області створення приладів на основі таких структур був росіянин – вчений, академік Ж.І. Алфьоров, що став в

2002 році Нобелівським лауреатом. Його робота «Фундаментальні дослідження процесів формування і властивостей гетероструктур із квантовими крапками та створення лазерів на їх основі» ознаменувала перший етап нового напрямку, що відкрив широкі перспективи.

Лазери нового покоління, засновані на гетероструктурах із квантовими крапками, чудово працюють, підтверджуючи стару істину, що в науці немає нерушимої догми. Адже довгий час вважалося, що виростити кристал зі шматочками іншого матеріалу усередині без дефектів неможливо. Те, що зробили співробітники лабораторії Ж.І. Алфьорова [8 (с. 37)], можна сміло назвати революцією в лазерній фізиці. Якщо раніше вчені, які вирощували кристали для лазерів, змушені були повністю керувати процесом, то тепер ситуація інша – потрібна структура росте сама!

Один з учасників роботи Микола Льодяників [8 (с. 38)], виступаючи на міжнародному семінарі «Нанотехнології у фізиці, хімії та біотехнології», жартував, що тепер, знаючи закони росту наноматеріалів, можна і розважитися: розташувати квантові крапки у вигляді блюдець, сплести намиста із крапок, створити великі та маленькі наноостровки. За цим жартом велике майбутнє – варіюючи розташування квантових крапок, можна змінювати та коректувати властивості кристала.

Квантові дроти – це сукупність квантових крапок, нанесених за допомогою скануючого мікроскопа на кристалічну підкладку. Вони дозволяють змінювати властивості кристалів і створювати різні електропровідні шляхи.

Квантова механіка і комп'ютер В наш час обчислювальна техніка вже підійшла до межі своїх можливостей по швидкодії комп'ютерів і розміру мікросхем. Масштаб порядку 0,1 мікрметра визначає границю застосовності законів класичної фізики, і при подальшому збільшенні швидкодії й зменшенні розмірів ми попадаємо в наносвіт, де домінують квантові розмірні ефекти. Тому для рішення завдань конструювання комп'ютерів нового покоління потрібно принципово новий підхід.

В останні роки стала широко обговорюватися ідея використання квантових ефектів для зберігання і обробки інформації, тому квантові крапки привертають все більшу увагу. Електрони у квантовій крапці локалізовані, тому енергетичний спектр квантової крапки є дискретним, як у окремо взятого атому [9].

Ми звикли до того, що ЕОМ оперує числами, вираженими у двійковій формі, тобто, складаються тільки з нулів та одиниць. На зорі обчислювальної техніки логічні елементи ЕОМ виконувалися на основі реле, потім на зміну реле прийшли електронні лампи, а потім – напівпровідникові структури. Всі перераховані електронні пристрої є, по суті, об'єктами макросвіту, оскільки для виконання ними своїх функцій потрібна наявність макроскопічного (багато мільйонів і навіть мільярди) числа електронів.

На сучасному рівні розвитку технології для цієї мети краще підходять квантові крапки. У кожному пірамідку з атомів можна впровадити довільне число електронів. При цьому рух електрону у квантовій крапці буде обмежено у всіх трьох напрямках і в енергетичному спектрі є повністю дискретним, як в окремому атомі.

Таким чином, дискретність електронних станів у квантовій крапці і наявність у нього власного обертового моменту – «спіна», можуть бути використані при конструюванні понадмініатюрних логічних елементів, які незабаром, будемо сподіватися, стануть основою нового покоління ЕОМ. Компанія HP уже проголосила стратегію створення наноелектроніки на основі квантових ефектів і молекулярних комп'ютерів.

Надпровідність і надтекучість. Власним моментом обертання володіють не тільки електрони, але і інші елементарні частки, які залежно від їх «спіну» діляться на два види – ферміони і бозони.

Ферміонами називаються частинки, що мають напівціле значення «спіну» (наприклад, електрони), а бозонами – частки із цілим «спіном» (наприклад, фотони). Принцип Паулі, за яким дві однакові частинки не

можуть перебувати в тому самому стані, справедливий для всіх ферміонів, але бозони його начисто ігнорують: в одному стані може перебувати скільки завгодно бозонів!

При глибокому охолодженні деяких металів електрони їх атомів із протилежними «спінами», долаючи електричне відштовхування, поєднуються в пари, які називаються куперівськими (за іменем їх першовідкривача). Ці пари, на відміну від окремих електронів, володіють нульовим сумарним «спіном» і тому є бозонами. Такі частинки мають чудову властивість: якщо температура досягає нижче деякого критичного значення, вони можуть накопичуватися на самому нижньому енергетичному рівні (в основному стані). Чим більше їх там збереться, тим важче будь-якій частинці вийти із цього стану. Усе пари при цьому когерентні, тобто описуються єдиною хвильовою функцією. Тоді електричний струм переноситься не окремими електронами, а куперівськими парами, тобто квантами струму з зарядом $2e$ (e – заряд електрона). Якщо у звичайному провіднику електрони постійно натикаються на дефекти кристалічної решітки, домішки атомів й т.п., що заважають проходженню струму, то з когерентними куперівськими парами цього не відбувається. Таким чином, вони можуть проходити через будь-які перешкоди й навіть один через одного!

Це зводить електричний опір провідника до нуля, і, наприклад, збуджений у надпровідному кільці струм може крутитися в ньому нескінченно довго.

Електричний струм у надпровіднику нагадує струм, створюваний електроном на орбіті в атомі Бору: це нібито найбільша електронна орбіта.

В 1911 році Камерлинг-Онесс [10 (с. 53)] відкрив надпровідність ртуті, а в 1957 році Бардін, Купер і Шриффер [10 (с. 53)] створили свою знаменну теорію надпровідності. В 1933 році Мейснер і Оксенфельд [10(с. 53)] показали, що надпровідники повністю виштовхують лінії магнітного поля зі

свого об'єму – це так званий ефект Мейснера: постійний магніт лавірує над надпровідним диском (рис. 3.19).



Рис. 3.19. Ефект Мейснера

Тертя під мікроскопом. З тертям ми зустрічаємося буквально на кожному кроці, без тертя ми не зробили б і кроку. Неможливо уявити собі світ без сил тертя. Під час відсутності тертя багато короточасних рухів тривали б нескінченно. Земля тряслася б від безперервних землетрусів, тому що тектонічні плити постійно зіштовхувалися б між собою. Всі льодовики відразу ж скотилися б з гір, а по поверхні землі носився б пил від торішнього вітру. Як добре, що все-таки є на світі сила тертя!

З іншого боку, тертя між деталями машин призводить до їхнього зношування й додаткових витрат. Приблизні оцінки показують, що наукові дослідження в трибології – науки про тертя – могли б зберегти десь біля від 2 до 10% національного валового продукту.

Два найголовніших винаходи людини – колесо і добування вогню також пов'язані із силою тертя. Винахід колеса дозволило значно зменшити силу, яка перешкоджає руху, а добування вогню поставило силу тертя на службу людині. Однак дотепер вчені далекі від повного розуміння фізичних основ сили тертя. І зовсім не тому, що людей з деяких пір перестало цікавити це явище.

Перше формулювання законів тертя належить великому Леонардо ди сер Пьєро да Винчи (1519), який стверджував, що сила тертя, яка виникає при контакті тіла з поверхнею іншого тіла, пропорційна силі притиснення,

спрямована проти напрямку руху й не залежать від площі контакту. Цей закон був знову відкритий через 180 років Г. Амонтоном, а потім уточнений у роботах Ш. Кулона (1781). Амонтон і Кулон ввели поняття коефіцієнта тертя як відношення сили тертя до навантаження, додавши йому значення фізичної константи, що повністю визначає силу тертя для будь-якої пари контактуючих матеріалів. Дотепер саме ця формула

$$F_{\text{тр}} = \mu N, \quad (3.2)$$

де $F_{\text{тр}}$ – сила тертя, Н; N – складова сили притиснення, нормальна до поверхні контакту, Н; а μ - коефіцієнт тертя, є єдиною формулою дуже далеких часів, яку можна знайти в шкільних підручниках по фізиці.

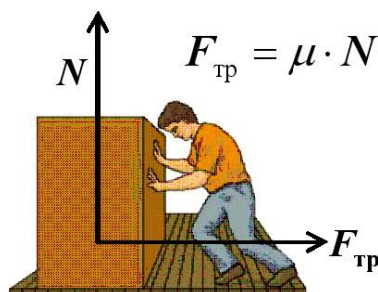


Рис. 3.20. До формулювання класичного закону тертя

Чи завжди справедливий класичний закон тертя? Вже в XIX столітті стало ясно, що закон Амонтона-Кулона (формула 3.2) не завжди правильно описує силу тертя, а коефіцієнти тертя аж ніяк не є універсальними характеристиками. Насамперед, було відзначено, що коефіцієнти тертя залежать не тільки від того, які матеріали контактують, але й від того, наскільки гладкими є оброблені контактуючі поверхні. З'ясувалося, наприклад, що коефіцієнти тертя у вакуумі завжди більші, ніж за нормальних умов (табл. 3.1).

Коментуючи ці розбіжності, лауреат Нобелівської премії по фізиці Р. Фейнман [8 (с. 38)] у своїх лекціях писав: «Таблиці, у яких перераховані коефіцієнти тертя «сталі по сталі», «міді по міді» та інше, все це суцільне обдурювання, тому що в них деякими дріб'язками зневажають, але ж вони є

значимими? Тертя «міді по міді» і т.д. – це насправді тертя по забрудненню, що пристали до міді».

Табл. 3.1. Коефіцієнти тертя у вакуумі та при нормальних умовах для деяких матеріалів

<i>матеріали</i>	<i>коефіцієнт тертя спокою</i>	
	<i>у вакуумі</i>	<i>на повітрі</i>
сталь - сталь	0,8	0,3
мідь - мідь	1,2	0,8

Можна, звичайно, піти іншим шляхом і, вивчаючи тертя «міді по міді», вимірювати сили при русі ідеально відполірованих і дегазованих поверхонь у вакуумі. Але тоді два таких шматки міді просто злипнуться, і коефіцієнт тертя спокою почне рости згодом. За тими ж причинами коефіцієнт тертя ковзання буде залежати від швидкості (рости з її зменшенням). Виходить, точно визначити силу тертя для чистих металів теж неможливо.

Проте, для сухих стандартних поверхонь класичний закон тертя майже точний, хоча причина цього явищу до самого останнього часу залишалася незрозумілою. Адже теоретично оцінити коефіцієнт тертя між двома поверхнями ніхто так і не зміг.

Як атоми «труться» один відносно одного? Складність вивчення тертя полягає в тому, що місце, де цей процес відбувається, схований від дослідника з усіх боків. Незважаючи на це, вчені вже давно прийшли до висновку, що сила тертя пов'язана з тим, що на мікроскопічному рівні (тобто, якщо подивитися в мікроскоп) дотичні поверхні дуже шорсткуваті навіть, якщо вони були відполіровані. Тому ковзання двох поверхонь одна відносно іншої може нагадувати фантастичний випадок, коли перевернені Кавказькі гори труться, наприклад, відносно Гімалайських гір (рис. 3.21).

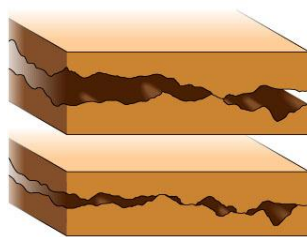


Рис. 3.21. Схематичне зображення місця контакту ковзаючих поверхонь при малій (верх) і великій (низ) стискаючій їх силі

Колись думали, що механізм тертя нескладний: поверхня покрита нерівностями, і тертя є результат повторюваних циклів «підйом-спуск» ковзних частин. Але це неправильно, адже тоді не було б втрат енергії, а при терті витрачається енергія.

Більш близькою до дійсності можна вважати наступну модель тертя. При ковзанні поверхонь їхні мікронерівності стикаються, і в точках дотику конфронтуючі один одному атоми притягаються один до одного, як би, «зчіплюються». При подальшому відносному русі тіл ці зв'язки рвуться, і виникає коливання атомів, подібні тим, які відбуваються при відпусканні розтягнутої пружини. Згодом ці коливання загасають, а їх енергія перетворюється в тепло, що розтікається по обох тілах. У випадку ковзання м'яких тіл можливо також руйнування мікронерівностей, так зване «проорювання», у цьому випадку механічна енергія витрачається на руйнування міжмолекулярних або міжатомних зв'язків.

Таким чином, якщо ми хочемо вивчати тертя нам треба ухитритися рухати піщинку, що складається з кілька атомів уздовж поверхні на дуже маленькій відстані від неї, вимірюючи при цьому сили, що діють на цю піщинку з боку поверхні. Це стало можливим тільки після винаходу атомно-силової мікроскопії. Створення атомно-силового мікроскопа (АСМ), здатного відчувати сили притягання і відштовхування, що виникають між окремими атомами, дало можливість, нарешті, «пощупати», що таке сили тертя, відкривши нову галузь науки про тертя – нанотрибологію.

За допомогою АСМ із початку 1990 років проводяться систематичні дослідження сили тертя мікрозондів при їхньому ковзанні уздовж різних поверхонь і залежності цих сил від сили притиснення. Виявилося, що для звичайних зондів, зроблених із силіцію, мікроскопічна сила тертя – ковзання становить близько 60-80% від сили, що притискає, що становить не більше 10 нН (рис. 3.22). Як і слід було сподіватися, сила тертя - ковзання росте з розміром мікрозонду, тому що кількість атомів, що одночасно його притягають, збільшується.

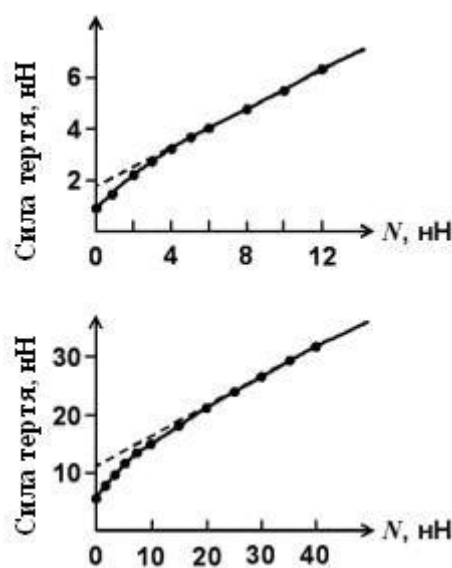


Рис. 3.22. Залежність сили тертя – ковзання мікрозонду від зовнішньої сили, N , що притискає його до графітової поверхні:

верх – радіус кривизни зонду, 17 нм;

низ – радіус кривизни зонда, 58 нм

Таким чином, сила тертя – ковзання мікрозонду залежить від площі його контакту з поверхнею, що суперечить класичному закону тертя. Виявилося також, що сила тертя – ковзання не стає нульовою, при відсутності сили, що притискає мікрозонд до поверхні. Так, це і зрозуміло, тому що атоми поверхні мікрозонду так близько до нього розташовані, що притягають його навіть під час відсутності зовнішньої сили стиску. Тому й основне припущення класичного закону – про пряму пропорційну

залежність сили тертя від сили стиску – теж не виконується в нанотрибології.

Однак всі ці розбіжності між класичним законом (за рівнянням 3.2) і даними нанотрибології, отриманими за допомогою АСМ, легко усуваються. При збільшенні сили, що притискає ковзне тіло, збільшується кількість мікроконтактів, а виходить, збільшується і сумарна сила тертя – ковзання. Тому ніяких протиріч між тільки що отриманими даними вчених і старим законом немає.

Нанодроти. Нанодроти називають дроти з діаметром порядку нанометру, які виготовлені з металу, напівпровідника або діелектрика. Довжина нанодротів часто може перевищувати їхній діаметр в 1000 і більше разів. Тому нанодроти часто називають одномірними структурами, а їх надзвичайно малий діаметр (близько 100 розмірів атома) дає можливість проявлятися різним квантово-механічним ефектам. Це пояснює, чому нанодроти іноді називають «квантовими дротами».

У природі нанодротів не існує. У лабораторіях нанодроти найчастіше одержують методом епітаксії, коли кристалізація речовини відбувається тільки в одному напрямку. Наприклад, нанодрот із сіліцію можна виростити так, як це показано на рис. 3.23 (ліворуч).

Наночастинку золота вміщують в атмосферу газу силана (SiH_4), і ця наночастинка стає каталізатором реакції розкладу силану на водень і рідкий силіцій. Рідкий силіцій скачується з наночастинки золота і кристалізується під нею. Якщо концентрація силану навколо наночастинки підтримується незмінною, то процес епітаксії триває, і все нові шари рідкого силіцію кристалізуються на його вже затверділих шарах. У результаті, нанодріт із силіцію росте, піднімаючи наночастинку золота все вище і вище. При цьому розмір наночастинки визначає діаметр нанодроту. Праворуч на рис. 3.23 показаний ліс з цинкових нанодротів, отриманих аналогічним чином.

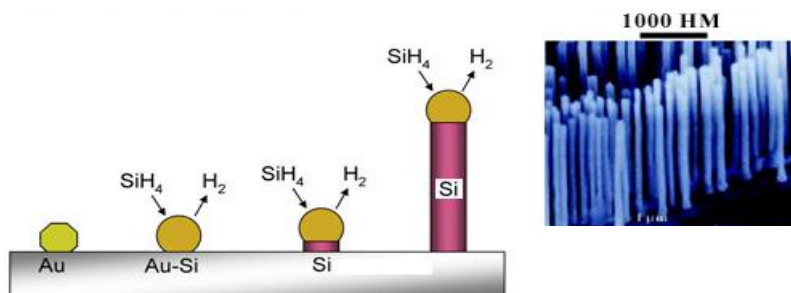


Рис. 3.23. Нанодоти з силіцію та цинку:

ліворуч – одержання силіцієвого нанодоту методом епітаксії за допомогою золотої наночастинки в атмосфері SiH_4 , праворуч – «ліс» з Zn-нанодотів, отриманих методом епітаксії

Унікальні електричні та механічні властивості нанодотів створюють передумови для їх використання в майбутніх наноелектронних і наноелектромеханічних приладах, а також як елементи нових композитних матеріалів і біосенсорів.

Температура плавлення наночастинок. При зменшенні розмірів частинки змінюються не тільки її механічні властивості, але також і її термодинамічні характеристики. Наприклад, температура її плавлення стає набагато нижчою, ніж у зразків звичайного розміру. На рис. 3.24 показано, як змінюється температура плавлення наночастинок із алюмінію при зменшенні їх розмірів. Видно, що температура плавлення часток розміром 4 нм ($40\text{\AA}$) на 140°C менше, ніж у зразка алюмінію звичайних розмірів.

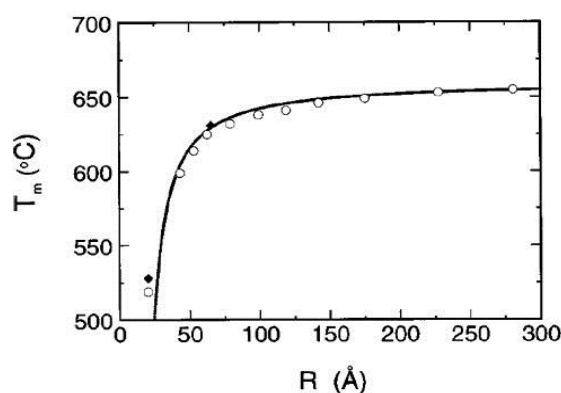


Рис. 3.24. Залежність температури плавлення наночастинок алюмінію $T_{\text{пл}}$ від їх радіуса R

Аналогічні залежності були отримані для багатьох інших металів. Так, при зменшенні діаметру наночастинки із олова до 8 нм їх температура плавлення падає на 100°C (від 230°C до 130°C). При цьому найбільший спад температури плавлення (більш ніж на 500°C) було виявлено в наночастинок золоту.

Причиною зниження температури плавлення в наночастинок є те, що атоми на поверхні всіх кристалів перебувають в особливих умовах, а частка таких «поверхневих» атомів у наночастинок стає дуже великою. Зробимо оцінку цієї «поверхневої» частки для алюмінію.

Відомо, що в 1 см^3 алюмінію знаходиться приблизно $6 \cdot 10^{22}$ атомів. Для простоти будемо вважати, що атоми перебувають у вузлах кубічної кристалічної решітки, тоді відстань між сусідніми атомами в цій решітці буде дорівнюватися близько $4 \cdot 10^{-8}\text{ см}$. А значить, що щільність атомів на поверхні алюмінію складе $6 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$.

Тепер візьмемо кубик з алюмінію з ребром 1 см. Число поверхневих атомів у нього буде дорівнювати $36 \cdot 10^{14}$, а число атомів усередині – $6 \cdot 10^{22}$. Таким чином, частка поверхневих атомів у такого алюмінієвого кубика «звичайних» розмірів становить усього $6 \cdot 10^{-8}$.

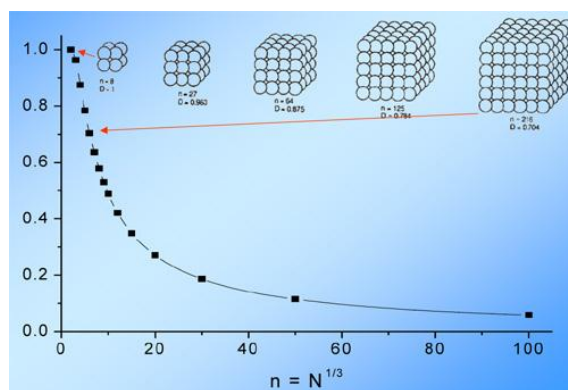


Рис. 3.25. Залежність «поверхневої» частки атомів (ось ординат) від кубічного кореня з їхнього числа N у кубіку кристалічної речовини

Якщо зробити такі ж обчислення для кубика з алюмінію розміром 5 нм, то виявиться, що на поверхні такого «нанокубика» перебуває вже 12% всіх його атомів. Ну, а на поверхні кубика розміром 1 нм, взагалі, перебуває

більше половини всіх атомів! Залежність «поверхневої» частки від числа атомів показана на рис. 3.25.

З початку 60-х років минулого століття вчені вважають, що атоми, розташовані на поверхні кристалів, перебувають в особливих умовах. Сили, що змушують їх перебувати у вузлах кристалічної решітки, діють на них тільки знизу. Тому поверхневим атомам (або молекулам) нічого не коштує «ухилитися від обіймів» молекул, що перебувають у решітці, і якщо це відбувається, то до такого ж рішення приходять відразу кілька поверхневих шарів атомів. У результаті, на поверхні всіх кристалів утворюється плівка рідини. До речі, кристали криги не є виключенням. Тому крига і слизька (рис. 3.26).

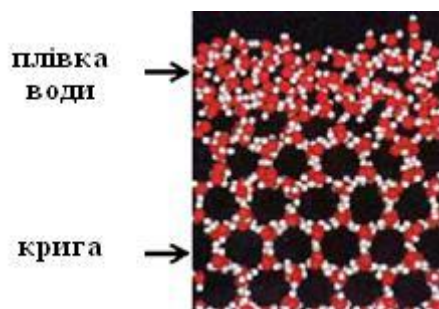


Рис. 3.26. Схематичне зображення поперечного зрізу криги

Товщина рідкої плівки на поверхні кристала росте з температурою, тому що більш висока теплова енергія молекул вириває із кристалічної решітки більше поверхневих шарів. Теоретичні оцінки й експерименти показують, що як тільки товщина рідкої плівки на поверхні кристала починає перевищувати 1/10 розмірів кристалу, вся кристалічна решітка руйнується та частинка стає рідкою. Тому і температура плавлення часток поступово падає зі зменшенням їх розміру (рис. 3.26).

Очевидно, що «легкоплавкість» наночастинок варто враховувати на будь-яких нановиробництвах. Відомо, наприклад, що розміри сучасних елементів електронних мікросхем перебувають у нанодіапазоні. Тому зниження температури плавлення кристалічних нанооб'єктів накладає певні обмеження на температурні режими роботи сучасних і майбутніх мікросхем.

Оптичні властивості наночастинок. У наносвіті змінюється багато механічних, термодинамічних і електричних характеристик речовини. Не є виключенням і їх оптичні властивості. Вони теж змінюються в наносвіті.

Нас оточують предмети звичайних розмірів, і ми звикли до того, що колір предмета залежить тільки від властивостей речовини, з якого вони зроблені, або від барвника, яким пофарбований. У наносвіті це подання виявляється несправедливим, і це відрізняє нанооптику від звичайної.

Років 20-30 тому назад «нанооптики» взагалі не існувало. Та і як могла бути нанооптика, якщо з курсу звичайної оптики відомо, що світло не може «відчувати» нанооб'єкти, тому що їх розміри істотно менші довжини хвилі світла $\lambda = 400-800$ нм. Відповідно до хвильової теорії світла нанооб'єкти не повинні мати тіні, і світло від них не може відбиватися. Сфокусувати видиме світло на площі, що відповідає нанооб'єкту, теж не можна. Виходить, і побачити наночастинку неможливо.

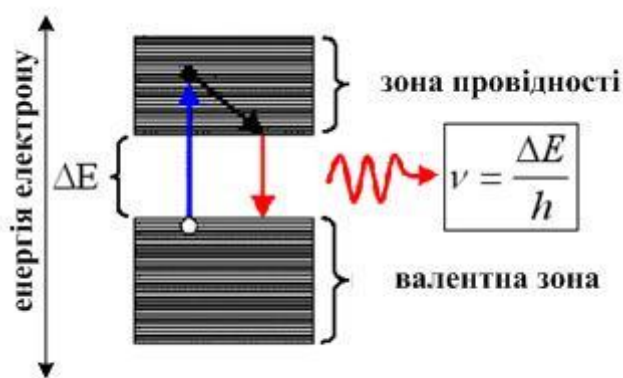


Рис. 3.27. Схематичне зображення рівнів енергії і енергетичних зон електрона в напівпровіднику

Однак, з іншого боку, світлова хвиля все-таки повинна діяти на нанооб'єкти, як і будь-яке електромагнітне поле. Наприклад, світло, упавши на напівпровідникову наночастинку, може своїм електричним полем відірвати від її атому один з валентних електронів. Цей електрон на якийсь час стане електроном провідності, а потім знову повернеться «додому», випустивши при цьому квант світла, що відповідає ширині «забороненої

зони» – мінімальної енергії, необхідної для того, щоб валентному електрону стати вільним (рис. 3.27). Таким чином, напівпровідники, навіть нанорозмірні, повинні почувати падаюче на них світло, випускаючи при цьому світло меншої частоти. Інакше кажучи, напівпровідникові наночастинки на світлі можуть ставати флуоресцентними, випромінюючи світло строго певної частоти, що відповідає ширині «забороненої зони».

Хоча про флуоресцентну здатність напівпровідникових наночастинок було відомо ще наприкінці XIX століття, докладно це явище було описано лише в самому кінці минулого століття. І саме цікаве, виявилось, що частота світла, яка випускається цими частками, зменшувалася зі збільшенням розміру цих часток (рис. 3.28). Як показано на рис. 3.28, колір суспензії наночастинок залежить від їх діаметру. Залежність кольору флуоресценції, тобто її частоти, від розміру наночастинок означає, що від розміру частки залежить також і ширина «забороненої зони» ΔE . Дивлячись на рисунки 3.27 і 3.28, можна стверджувати, що при збільшенні розмірів наночастинок ширина «забороненої зони», ΔE повинна зменшуватися, тому що $\Delta E = h\nu$. Таку залежність можна пояснити у такий спосіб.



Рис. 3.28. Флуоресценція суспензій колоїдних часток CdTe різного розміру: зліва направо від 2 до 5 нм

Мінімальна енергія, яка необхідна для відриву валентного електрону і переводу його в зону провідності, залежить не тільки від заряду атомного ядра і положення електрона в атомі. Чим більше навколо атомів, тим легше

відірвати електрон, адже ядра сусідніх атомів теж притягають його до себе (рис. 3.29). Цей же висновок справедливий і для іонізації атомів (рис. 3.30).

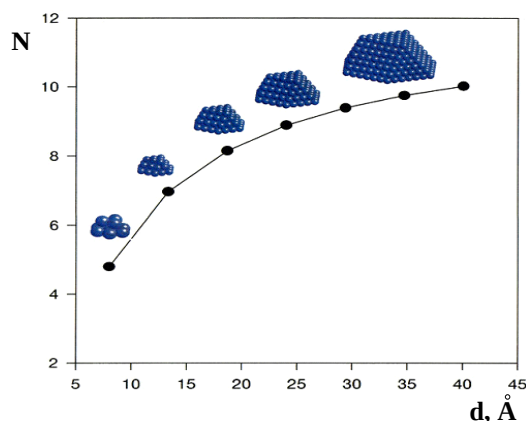


Рис. 3.29. Залежність середнього числа найближчих сусідів по кристалічній решітці (ордината) від діаметра частинки платини в ангстремах (абсциса)

На рис. 3.29 показано, як змінюється середнє число найближчих сусідів в атомі платини при збільшенні діаметру частки. Коли число атомів у частці невелике, значна їх частина розташована на поверхні, а виходить, що число найближчих атомів набагато менше числа атомів в об'ємі кристалічній решітці платини. При збільшенні розмірів частка середнього числа найближчих атомів наближається до межі, що відповідає даній кристалічній решітці.

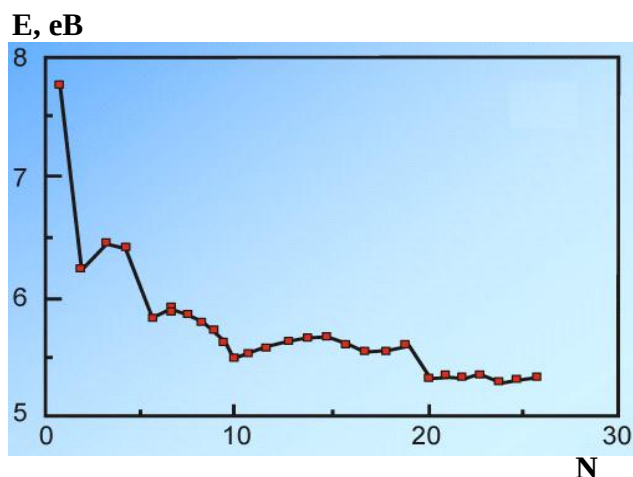


Рис. 3.30. Залежність енергії іонізації атомів від кількості сусідніх електронів

З рис. 3.30 слідує, що іонізувати (відірвати електрон) атом важче, якщо він перебуває в частинці малих розмірів, тому що в у такого атома мало найближчих сусідів.

Напівпровідникові наночастинки часто називають «квантовим крапками». Своїми властивостями вони нагадують атоми – «штучні атоми», що мають нанорозміри. Адже електрони в атомах, переходячи з однієї орбіти на іншу, теж випромінюють квант світла строго певної частоти. Але на відміну від дійсних атомів, внутрішню структуру яких і спектр випромінювання ми змінити не можемо, параметри квантових крапок залежать від їх творців, нанотехнологів.

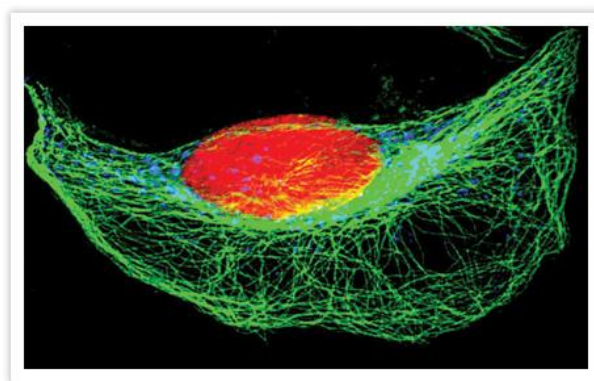


Рис. 3.31. Розфарбовування різних внутрішньоклітинних структур у різні кольори за допомогою квантових крапок:

червоний колір – ядро; зелений – мікротрубочки;

жовтий – апарат Гольджі

Квантові крапки вже зараз є зручним інструментом для біологів, що намагаються розглянути різні структури усередині живих кліток. Справа в тому, що різні клітинні структури однаково прозорі й не зафарбовані. Тому, якщо дивитися на клітину в мікроскоп, то нічого, крім її країв і не побачиш. Щоб зробити помітною певну структуру клітини, були створені квантові крапки, здатні прилипати до певних внутрішньоклітинних структур (рис. 3.31).

Щоб зафарбувати клітину (рис. 3.31) у різні кольори, були зроблені квантові крапки трьох розмірів. До самих маленьких, зелений колір,

приклеїли молекули, здатні прилипати до мікротрубочок, які складають внутрішній кістяк клітини. Середні по розміру квантові крапки прилипають до мембран апарату Гольджі, а самі великі – до ядра клітки. Коли клітину занурили в розчин, що містить всі ці квантові крапки, і потримали в ньому якийсь час, то вони проникнули усередину й прилипли в певних місцях. Після цього клітину сполоснули в розчині, що не містить квантових крапок, і поклали під мікроскоп. Як і слід було сподіватися, вищезгадані клітинні структури стали різнобарвними і добре помітними (рис. 3.31).

Електричні властивості наночастинок. У наносвіті змінюються не тільки механічні властивості, температури плавлення речовин, але і їх електричні характеристики. Виявилося, що опір R (Ом) циліндричного резистора нанорозмірів не можна обчислювати за відомою формулою:

$$R = \rho L / S, \quad (3.3)$$

де L – довжина, м; S – площа поперечного перерізу, м²; ρ – питомий опір матеріалу резистору, Ом·м.

При цьому, іноді опір R_0 нанорезисторів взагалі не залежить від їх розмірів і речовини, з якого вони зроблені, а визначається тільки двома фундаментальними фізичними константами:

$$R_0 = h / (2e^2) = 12,9 \text{ кОм}, \quad (3.4)$$

де e – заряд електрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), а h – постійна Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с). Величину R_0 назвали квантом електричного опору, маючи те, що в наносвіті опір всіх резисторів однаковий.

Квантування електричного опору – не єдина особливість провідності в наносвіті. Виявилося, що іноді в нанорезисторі не виділяється «джоулева теплота» при проходженні струму. Цю незвичайну провідність у наносвіті, що не залежить від довжини резистору, площі його поперечного перерізу й не супроводжується виділенням теплоти, назвали балістичною (від греч. ballo – кидаю; балістика – наука про рух артилерійських снарядів, куль і т.п.). Цією назвою його автори хотіли підкреслити, що електрони, як і вміло

запущені снаряди, рухаються через нанорезистор, не зіштовхуючись з його атомами, що перебувають у вузлах кристалічної решітки.

Прикладом нанорезисторів, що володіють балістичною провідністю, є вуглецеві нанотрубки. Відкриття квантового (дискретного) характеру провідності у вуглецевих нанотрубок було зроблено, коли вимірювали залежність їх опору від довжини, занурюючи їх у ртуть. Діаметр нанотрубок під час експерименту становив від 1,4 до 50 нм, а довжина – від 1 до 5 мкм. Але, незважаючи на такий великий розкид у розмірах опір всіх нанотрубок складав близько 12,9 кОм.

Існування балістичної провідності дає зелене світло інженерам, що намагаються ще й ще зменшити розміри електронних мікросхем, тому що теоретично елементи мікросхем, зменшені до нанорозмерів, повинні перестати нагріватись.

3.3 Сучасні фізико-хімічні процеси одержання нанодисперсних матеріалів

Принцип формування наносистем. За принципом створювання наночастинок всі методи поділяються на збірку «знизу вгору» та навпаки – «зверху вниз» (рис. 3.32). В звичайній технології для створювання макро- та мікрооб'єктів використовується принцип «зверху вниз». Але такий підхід не завжди задовольняє вимогам при одержанні наноматеріалів.

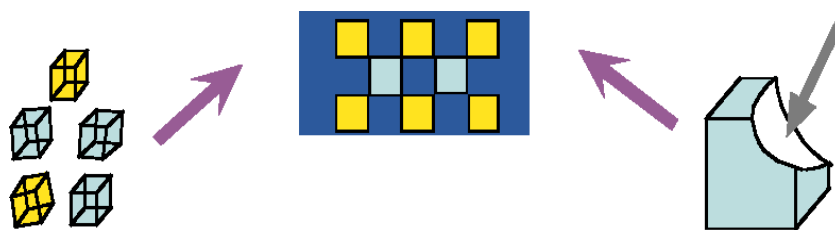


Рис. 3.32. Два підходи до отримання наноструктур

Нанотехнологія стимулює розвиток нової парадигми всієї виробничої діяльності: «знизу вгору» – від окремих атомів – до виробу, а не «зверху вниз», як традиційні технології, у яких виріб одержують шляхом відсікання

зайвого матеріалу від більш масивної заготовки. При цьому нанотехнологія призвана створювати матеріали та кінцеві вироби з принципово новими експлуатаційними властивостями, які не можуть бути досягнуті за допомогою цих традиційних технологій.

Властивості наноматеріалів у значній мірі визначаються характером розподілу, формою і хімічним складом кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються.

Самозборка. Щоб матеріали мали високу якість, вони повинні бути добре структуровані на рівні атомів і молекул.

Одним з нанотехнологічних способів створення таких заданих структур є самозборка. Самозборка широко поширена у живій природі. Структура всіх тканин визначається їх самозборкою з клітин, структура самих клітин визначається самозборкою з окремих молекул і т.д. Механізм самозборки наносистем у природі підштовхнув дослідників до спроби «скопіювати» його принципи для побудови штучних наноструктур. Так, у цей час досягнуті успіхи у виготовленні наноматеріалу, що імітує природну кісткову тканину. Для цього використовувалася самозборка волокон близько 8 нм діаметром, що імітують природні волокна колагену. До отриманого матеріалу добре прикріплюються природні кісткові клітки, що дозволяє використати його як «клей» або «шпаклівку» для кісткової тканини.

Дуже розвинена електростатична самозборка, що дозволяє змінювати матеріал у реальному часі. Основою для цього служить керування різницею потенціалів, прикладених до матеріалу з наночастинками усередині.

Генні інженери сьогодні намагаються побудувати перші експериментальні штучні наномашини, використовуючи біологічний природний матеріал: амінокислоти, білки, молекули ДНК і ін. Однак біоподібні наносистеми – це органіка, і виходить, їх можливості обмежені. Вони втрачають стабільність або руйнуються за підвищених температур і тисках (відбувається згортання білка), піддаються радіації, не можуть

обробляти твердий матеріал, діяти в хімічно агресивних середовищах і т.п. Це все те, до чого не «додумалася» природа, від колеса до комп'ютера.

У той же час без біоподібних структур дуже важко маніпулювати окремими атомами і молекулами. Тому наномашини, або їх називають асемблери, повинні являти собою синтез живих і технічних систем. Кім Ерік Дрекслер [10 (с. 75)] дає асемблеру наступне визначення: *Асемблер* – це молекулярна машина, яка здатна до самореплікації, що може бути запрограмована будувати практично будь-яку молекулярну структуру або пристрій з більш простих хімічних будівельних блоків. Головне завдання асемблера – створення структур з атомів і молекул у заданому порядку. Він повинен вміти будувати наносистеми будь-якого призначення – двигуни, верстати, обчислювальні пристрої, засоби зв'язку і т.д.

Зовнішній вигляд збирача можна уявити собі як «ящик» нанометрового розміру з «рукою» – маніпулятором довжиною в сотню атомів. Вихідним матеріалом для маніпулятора можуть служити атоми, молекули й хімічно активні молекулярні конструкції. Усередині збирача розміщені пристрої, що управляють роботою маніпулятора й містять програму всіх його дій. Оскільки складання великих молекул зі складною структурою вимагає особливої точності в позиціонуванні, асемблер повинен мати кілька таких маніпуляторів.

Можливо, асемблер буде чимсь схожий на павука, при цьому одними «лабетами» він буде триматися за поверхню, а іншими складати складні молекулярні структури атом за атомом. Найбільш популярна схема наноасемблера представлена на рис. 3.33.

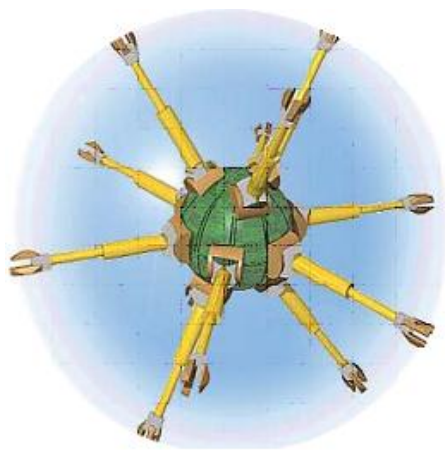


Рис. 3.33. Зовнішній вигляд асемблера

Методи одержання наноматеріалів. Процеси, в результаті яких проходить формування нано- або ультраструктур – це кристалізація, рекристалізація, фазові перетворення, високі механічні навантаження, інтенсивна пластична деформація та ін.

Вибір методу одержання наноматеріалів визначається областю їх використання та бажаним набором властивостей кінцевого продукту. Характеристика кінцевого нанопродукту – це гранулометричний склад, форма часток, вміст домішок, величина питомої поверхні.

Методи одержання ультрадисперсних систем поділяються на:

1. механічні,
2. хімічні,
3. фізичні,
4. біологічні.

До механічних методів одержання наноматеріалів відноситься подрібнення в млинах різного типу (шарові, планетарні, колоїдні, вібраційні та ін.).

До хімічних методів відносяться – хімічне осадження, золь-гель метод, термічне розкладання або піроліз, газофазні хімічні реакції, відновлення, гідроліз, електроосадження (с.18-42).

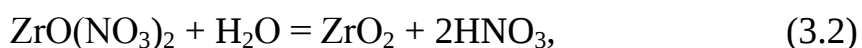
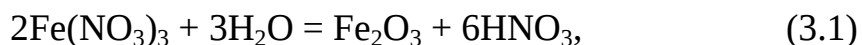
До фізичних – методи, які засновані на фазових переходах (випарювання, конденсація та ін.).

До біологічних методів одержання наноматеріалів відносяться біотехнологічні процеси, які базуються на мікробних синтезах.

Розглянемо деякі хімічні методи одержання наноматеріалів.

Метод швидкого термічного розкладання прекурсорів у розчині. Метод заснований на швидкому охолодженні понадкритичних (звичайно водних) розчинів, у результаті чого з пересиченого розчину викристалізовується осад із частками нанорозміру. Понадкритичні розчини одержують розчиненням солей (звичайно, нітратів) металів у воді з наступним їхнім нагріванням під тиском в автоклаві. Температура проведення процесу 350 °С, тиск – 3-100 МПа, тривалість – 4-6 годин.

Після обробки в автоклаві понадкритичний розчин фіксується в приймачі, охолоджуваному дистильованою водою, при атмосферному тиску. Час зняття пересичення (час переходу понадкритичного водного розчину в докритичний) становить 10^{-5} – 10^{-7} с, внаслідок чого відбувається миттєва кристалізація речовини з розчину. Цей процес є вкрай нерівноважним. Різде зняття пересичення призводить до швидкого утворення численних зародків продукту реакції й перешкоджає росту кристалів, що призводить до формування часток нанорозміру. У літературі [11] описаний синтез оксидів Fe_2O_3 і ZrO_2 з розмірами часток 25-27 нм з понадкритичних водних розчинів нітратів металів. При цьому перебігають реакції гідролізу:



однак частинки оксидів в понадкритичних розчинах не кристалізуються, тому що вони добре розчинні в нітратній кислоті (реакція оборотна). Але як тільки зняти пересичення (при різкому зменшенні тиску і температури) відразу відбувається кристалізація часток оксиду заліза (або оксиду цирконію) нанорозміру.

Методи спалювання нітрат-органічних прекурсорів. Методи засновані на термообробці сумішей необхідних вихідних компонентів, взятих у легкій

відбудовній формі - «пального», де звичайно використовують такі органічні сполуки, які легко окиснюються і не забруднюють кінцевий продукт (гліцин, цитратна кислота, сечовина та ін). У процесі спалювання відбувається виділення великої кількості газоподібних продуктів, які розпушують вихідні компоненти, дозволяючи одержати оксиди в дрібнодисперсному стані.

Гліцин-нітратний метод. У даному методі роль органічного палива грає гліцин (амінооцтова кислота). Вона ж виступає і в ролі бідентантного ліганду, з яким більшість дво- і тривалентних *d*-металів здатні утворювати більш-менш стійкі комплекси. Синтез складного оксиду за гліцин-нітратною технологією проводять у такий спосіб.

Розчини нітратів металів, які взяті в стехіометричних кількостях, що необхідні для синтезу оксидів (простого або складного) або твердого розчину на їх основі, змішують із гліцином. Суміш випаровують. Після випарювання надлишку води реакційна суміш переходить у гомогенну сироподібну рідину.

При подальшому нагріванні суміш самозапалюється, у процесі горіння відбувається формування часток оксиду. Самозапалювання відбувається за температур (T_c) від 423 до 1173 К. Значення T_c залежить від сполуки оксиду, яку синтезують. Реакція протікає швидко й дуже бурхливо. Процес йде в режимі, що самопідтримується, і завершується, коли паливо повністю закінчується. Температура полум'я досягає 1373 і 1723 К у залежності від гліцин-нітратного співвідношення. Отриманий пухкий і дуже легкий «попіл» містить продукт реакції, прості оксиди, які не прореагували (в випадку одержання складних оксидів), сажу. Газоподібними продуктами реакції є вуглекислий газ, азот та водяна пара.

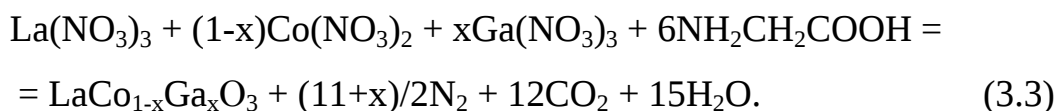
Велика кількість газів, що виділяється при реакції, призводить до диспергування твердого продукту, в результаті чого можливе одержання останнього з розміром частинок порядку десятків чи сотень нанометрів. Найбільш дрібні часточки виходять при надлишку гліцину в 1,25-1,6 разів у

порівнянні зі стехіометричним. Саме в цьому випадку реакція пербігає в режимі високотемпературного синтезу, що є спонтанним, температура полум'я досягає найбільш високих значень, а тривалість синтезу різко скорочується.

Гліцин, крім того, що є паливом, також взаємодіє з йонами металів в розчині, включаючи їх у свою структуру, що підвищує розчинність нітратів і запобігає випадінню осадів при випарюванні води. Також він сприяє одночасному формуванню оксидів металів у єдиному температурному інтервалі, у результаті чого реакція формування складного оксиду перебігає в області температур розкладання реакційної суміші. Через малі розміри часточок оксидів тривалість спільної дифузії різко скорочується. Цьому також сприяє висока температура в зоні реакції.

Сьогодні є десятки статей [12 (с. 56-58)] щодо гліцин-нітратного синтезу хромітів, кобальтитів, феритів, галатів, купритів, манганітів і інших складних оксидів, а також твердих розчинів на їхній основі.

Наприклад, синтез галата лантану (сполуки $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, де $x=0,025, 0,05, 0,075, 0,1$) проводили за реакцією:



«Попіл», який було отримано після самозапалювання, випалювали за температурами 973–1473 К з проміжними перетираннями, у результаті чого виходив дрібнодисперсний галат лантану з питомою поверхнею 20 м²/г. У порівнянні з керамічним методом, гліцин-нітратний метод дозволив значно знизити температуру та тривалість випалювання, які необхідні для одержання кінцевого продукту.

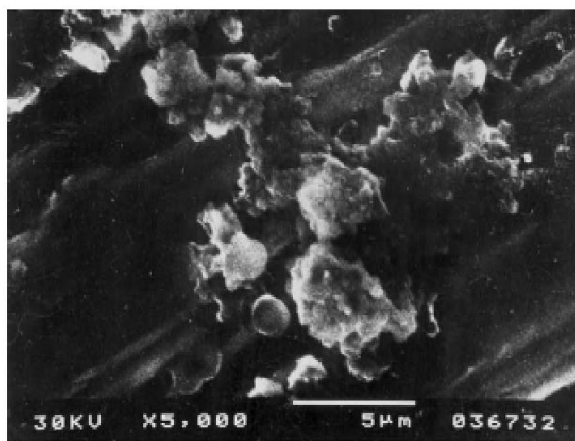


Рис. 3.34. Нанопорошок алюмоітрієвого гранату, який отриманий гліцин-нітратним методом

Гліцин-нітратним методом також було синтезовано алюмоітрієвий гранат $Y_3Al_5O_{12}$, мікрофотографія якого представлена на рис. 3.34.

Метод Печині. На початку 90-х рр. ХХ в. Печині [12 (с. 59)] запропонував використовувати для синтезу неорганічних речовин метод, що включає попередню стадію взаємодії вихідних компонентів у розчині. Як і у гліцин-нітратному методі, вихідними речовинами для синтезу, наприклад, складного оксиду служили нітрати металів, водні розчини яких змішували в стехіометричних кількостях і додавали в отриманий розчин органічну речовину, яка повинна задовольняти двом умовам: 1) утворювати комплексні сполуки із металами, оксиди яких будуть одержуватися; 2) бути органічним паливом. Цим вимогам добре задовольняє цитратна кислота, винна кислота, гліцин. Таким чином, гліцин-нітратний метод є фактично частковим випадком методу Печині. У класичному випадку в синтезі Печині використовується цитратна кислота.

Синтез Печині також має два різновиди. У першому випадку в розчині нітратів додають цитратну кислоту, ретельно перемішують розчин до її повного розчинення, випаровують.

Далі, як і в гліцин-нітратному способі, відбувається самозаймання суміші при атмосферному тиску та в атмосфері повітря з утворенням

попелу, що випалюють при більш високих температурах із проміжними перетираннями, у результаті чого формується ультрадисперсний порошок складного оксиду.

У другому випадку в розчин нітратів металів, окрім цитратної кислоти вводять етиленгліколь. Розчин повільно випаровують до утворення гумоподібного прекурсор, який потім піддають термічній обробці. У ході синтезу йони металів та цитратна кислота утворюють хелатні комплекси. Хелати мають вільні гідроксидні групи, за рахунок яких відбувається поліетерифікація хелатів із багатоатомним спиртом (етиленгліколем). Внаслідок цього досягається рівномірний розподіл йонів різних металів у гумоподібному прекурсорі, при спалюванні якого й наступній термообробці утворюється однофазний високодисперсний складнооксидний продукт. Як згадувалося вище, замість цитратної кислоти можна використовувати будь-яке інше органічне «паливо», яке здатне утворювати комплекси з металами. Наприклад, у літературі є опис синтезу методом Печині нанокристалічного ніобату літію, де як паливо використовується сечовина. В результаті синтезу, останньою стадією якого було ізотермічне випалювання при 823 К протягом двох годин, отриманий однофазний продукт із розмірами часток менш ніж 1 мкм (рис. 3.34).

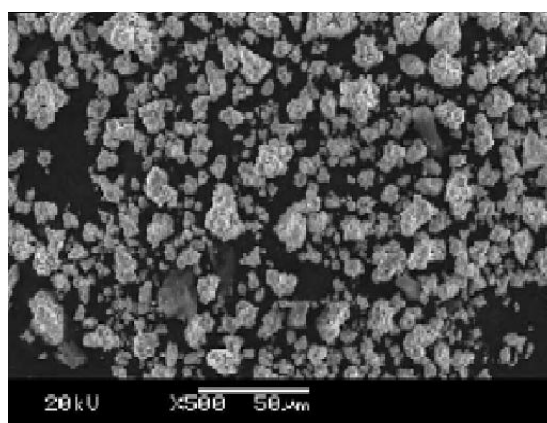


Рис. 3.34. Наночастинки нанокристалічного ніобату літію, які отримані методом спалювання (823 К, 2 год.)

Переваги методу Печині полягають у тому, що він дозволяє приготувати складні сполуки, забезпечує гарну однорідність через змішання вихідних компонентів на молекулярному рівні в розчині, дозволяє контролювати стехіометрію в синтезованих зразках, а також не вимагає високої температури для реалізації процесу. Методом Печині звичайно одержують складнооксидні матеріали з розміром часток порядку сотень нанометрів.

Метод спалювання має безліч різновидів. При готуванні багатокомпонентних сумішей (особливо сумішей з різною хімічною природою реагентів) можуть виникати труднощі з утриманням їх у розчинному стані. Існують різні способи переведення всіх або декількох компонентів таких сумішей у комплексні сполуки з наступним сушінням і спалюванням отриманих напівпродуктів. Описане в [12 (с. 36-59)] застосування солей карбонових кислот з метою одержання оксидних матеріалів, що призвело до створення нового напрямку синтезу – карбоксилатної технології, яка успішно розвивається в дійсний час і є досить перспективною. Також описане одержання куприту ітрію-барію $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ з розчинів солей мурашиної кислоти. Застосування форміатів для синтезу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ дозволило одержати шихту високої гомогенності та реакційної здатності, не нижче, яка досягається при використанні золь - гель методу. У процесі піролізу форміатів відсутня сублімація окремих компонентів із порушенням заданого стехіометричного співвідношення, що можливе для нітратних систем.

Аналогічним способом синтезовано ніобат стронцію-вісмуту $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ з нітрату стронцію, оксалатоніобату амонію $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ та оксиду вісмуту з додаванням сечовини як палива. Отримана речовина являє собою тонкодисперсний порошок з розмірами кристалітів 12-15 нм та питомою поверхнею 13-3 м²/г (залежно від температури обробки).

3.4 Сфери використання наноматеріалів

Наноефекти в природі: дивні лапки. Гекон (рис. 3.35) – безвинна гарна ящірка, яка давно приваблює увагу вчених своєю унікальною здатністю лазити як завгодно і де завгодно. Гекони не тільки піднімаються по стінах, вони з такою ж легкістю ходять по стелі або шибці [7 (с. 45)].

Довгий час вчені не могли зрозуміти, яким чином гекон бігає по зовсім гладенькому вертикальному склу, не падаючи й не зісковзуючись. Було зроблено багато спроб пояснити цей природний феномен. Спочатку думали, що весь секрет в унікальних присосках, якими наділені лапки тварини. Але з'ясувалося, що на лапках гекона немає нічого схожого на присоски, які б забезпечували ящірці гарне зчеплення.

Не виправдалося і припущення, що гекон бігає по склу, приклеюючись до його поверхні клейкою рідиною, подібно тому, як тримається на різних предметах равлик. У випадку клейкої рідини на склі залишалися б сліди від його лабетів; тим більше ніяких залоз, здатних виділяти таку рідину, на лапках гекону не виявлено.



Рис. 3.35. Гекон

Розгадка цього явища буквально вразила громадськість: адже при русі гекон використовує закони молекулярної фізики! Вчені уважно вивчили лапку гекона під мікроскопом. З'ясувалося, що вона покрита дрібними волосками, діаметр яких у десять разів менше, ніж діаметр людського

волосся. На кінчику кожного волоска перебувають тисячі дрібних подушечок розміром усього двісті мільйонних часток сантиметра. Знизу подушечки прикриті листочками тканини, і при великому збільшенні видно, що кожний листочок покритий сотнями тисяч тонких волосоподібних щетинок. А щетинки, у свою чергу, діляться на сотні лопатоподібних кінчиків, діаметр кожного з яких усього 200 нм!

Сотні мільйонів цих волосків дозволяють чіплятися за найменші нерівності поверхні. Навіть зовсім гладке, на наш погляд, скло дає геконам досить можливостей зачепитися. Як виявилось, тут працюють сили Ван-дер-Ваальса, або, говорячи інакше, сили міжмолекулярної взаємодії. Теорія Ван-дер-Ваальса ґрунтується на квантовій механіці. Молекули речовин на малих відстанях відштовхуються, а на більшій притягаються (той же принцип покладений в основу роботи АСМ).



Рис. 3.36. Лапка гекона

Коли геко́н опускає лапку на поверхню, лопаточки на кінцях наноцетинок настільки щільно прилягають до неї, що лапка прилипає до стіни або стелі. Але тільки геко́н напружить м'язи і потягне лапку – сили Ван-дер-Ваальса розриваються, і вона легко відділяється від поверхні!

Сили Ван-дер-Ваальса дуже малі, однак розташування волосків на пальчиках геко́нів дозволяє забезпечити досить велику поверхню взаємодії, щоб ящірка могла утриматися, наприклад, на стелі за допомогою всього одного пальця своєї п'ятипалої лапи або кінчика хвоста.

Все це спонукало дослідників до спроб використати зроблене відкриття.

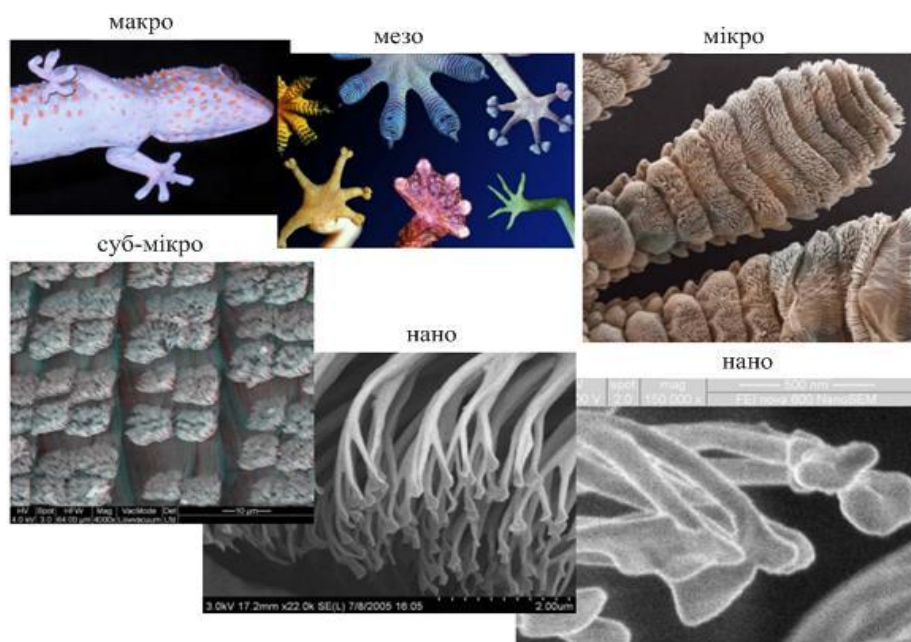


Рис. 3.37. Збільшене зображення лапки гекона

Співробітники американської компанії iRobot сконструювали робот, що може пересуватися вертикально по стінках акваріума (рис. 3.38). Надалі планується наділити його штучними волосками та збільшити силу, що притискає. А якщо вдасться прикріпити до робота хвіст гекона, він зможе бігати по гострих гранях.



Рис. 3.38. Робот, який сконструювали співробітники американської компанії iRobot

Якщо експерименти зі створення ящеркоподібних роботів будуть успішними, ці механізми можна буде використати в самих різних областях – від миття вікон у висотних будинках до подорожей по «пиллих стежках далеких планет». Можна покласти даний принцип в основу виготовлення липкої стрічки, подібної скотчу, яку можна використати повторно й навіть у вакуумі (звичайний скотч у космосі не працює). Ведуться розробки нового покоління так званих «сухих клеїв» із широким діапазоном характеристик, які будуть забезпечувати високу адгезію (зчеплення) на основі електростатики.

Можна виготовити взуття і рукавички, що міцно втримують людину на вертикальній стіні. Вони полегшили б життя не тільки альпіністам і монтажникам-скелелазам, але й всім іншим людям.

Нанотрубки – ємності для зберігання водню, самого чистого палива. Запаси вугілля, нафти і газу на Землі обмежені. Крім того, спалювання звичайних видів палива призводить до нагромадження вуглекислого газу та інших шкідливих домішок в атмосфері, а це, у свою чергу, – до глобального потепління, ознаки якого людство вже випробовує або відчуває на собі. Тому сьогодні перед людством постає дуже важливе завдання – чим у майбутньому замінити традиційні види палива?

Вигідніше всього як паливо використовувати такий поширений хімічний елемент у Всесвіті – водень [8 (с. 134)]. При окисненні (згорянні) водню утворюється вода, і ця реакція йде з виділенням дуже великої кількості теплоти (120 кДж/кг). Для порівняння, питома теплота згоряння бензину й природного газу в три рази менше, ніж у водню. Варто також врахувати, що при згорянні водню не утворюється шкідливих для екології оксидів азоту, вуглецю та сірки.

Запропоновано досить багато досить дешевих і екологічно чистих способів одержання водню, однак, зберігання й транспортування водню досі були однією з невирішених проблем водневої енергетики. Причиною цього служить дуже маленький розмір молекули водню. Через це водень може

проникати скрізь мікроскопічні щілини та пори, які є присутніми у звичайних матеріалах, а його витік в атмосферу може призводити до вибухів. Тому стінки балонів для зберігання водню треба робити більш товстими, що робить їх більш важкими та коштовними. З метою безпеки краще додатково охолоджувати балони з воднем, що ще більше здорожчує процес зберігання й транспортування цього палива.

Рішенням проблеми зберігання та транспортування водню міг би стати пристрій, що грає роль «губки», яка має здатність всмоктувати водень і втримувати його необмежено довго. Очевидно, що така воднева «губка» повинна мати велику поверхню і хімічну спорідненість до водню. Всі ці властивості присутні у вуглецевих нанотрубках.

Як відомо у вуглецевих нанотрубках всі атоми на поверхні. Один з механізмів поглинання водню нанотрубками – хемосорбція – адсорбція водню H_2 на поверхні трубки з наступною дисоціацією та утворенням хімічних зв'язків C–H. Зв'язаний у такий спосіб водень можна витягти з нанотрубки, наприклад, при нагріванні до 873 К. Крім того, молекули водню зв'язуються з поверхнею нанотрубок шляхом фізичної адсорбції за допомогою Ван-дер-Ваальсової взаємодії.

Найефективнішим використанням водню як палива є його окиснення в паливному елементі (рис. 3.39), у якому відбувається пряме перетворення хімічної енергії в електричну. Таким чином, паливний елемент аналогічний гальванічному елементу, але відрізняється від нього тим, що речовини, які беруть участь у реакції безупинно подаються в нього ззовні.

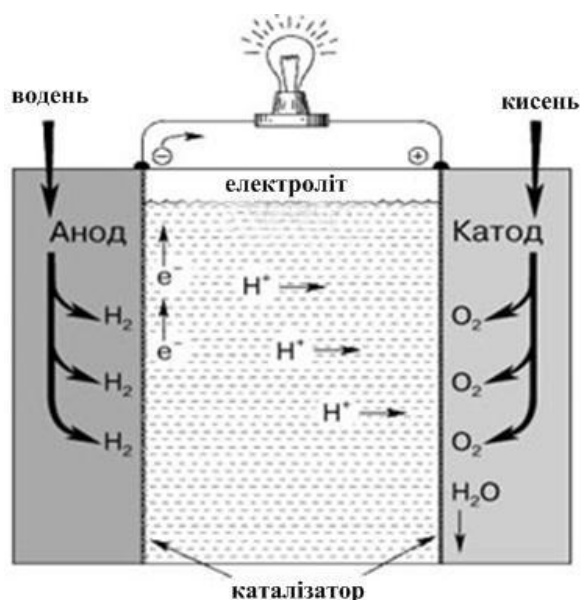


Рис. 3.39. Схематичне зображення паливного елемента, що складається із двох електродів, розділених електролітом

Як вважають дослідники, для створення ефективного паливного елемента необхідно створити водневу «губку», кожний кубічний метр якої б містив не менш 63 кг водню. Або маса водню, яка зберігається в «губці», повинна становити не менш 6,5 % мас. від маси «губки». У цей час за допомогою нанотехнологій в експериментальних умовах вдалося створити водневі «губки», маса водню в яких перевищує 18 % мас., що відкриває широкі перспективи для розвитку водневої енергетики.

Нанокатализатори. Щоб одна речовина вступила в хімічну реакцію з іншою, необхідні певні умови, і дуже часто створити такі умови не має можливості. Тому величезне число хімічних реакцій існує тільки на папері. Для проведення таких реакцій необхідні катализатори - речовини, які сприяють перебігу реакції, але кількісно не витрачаються. Прикладами таких катализаторів можуть служити перехідні метали, наприклад, титан, залізо, родій та ін.

Вчені [13 (с. 43-59)] встановили, що внутрішня поверхня вуглецевих нанотрубок теж має велику каталітичну активність. Вони вважають, що при згортанні «графітового» аркуша з атомів вуглецю в трубочку концентрація електронів на її внутрішній поверхні стає меншою. Це і пояснює здатність

внутрішньої поверхні нанотрубок послабляти, наприклад, зв'язок між атомами кисню й вуглецю в молекулі CO, стаючи каталізатором окиснення CO до CO₂.

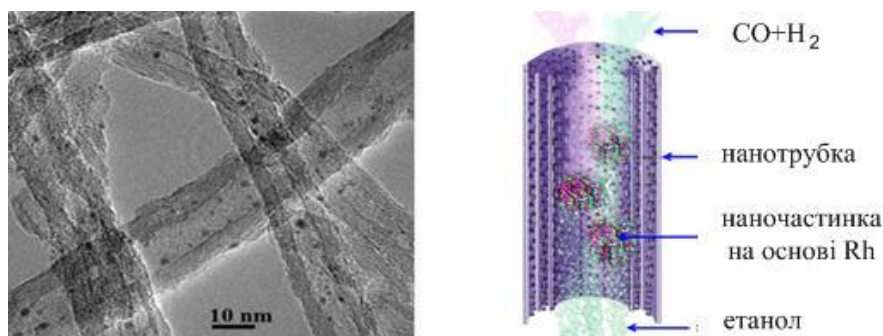


Рис. 3.40. Синтез етилового спирту з синтезу-газу за допомогою нанокмплексу каталізаторів: ліворуч – мікрофотографія нанотрубок, усередині яких знаходяться наночастинки металів; праворуч – схематичне зображення процесу одержання етанолу з синтез-газу за допомогою нанотрубок і наночастинок

Щоб об'єднати каталітичну здатність вуглецевих нанотрубок і перехідних металів, наночастинки останніх ввели всередину нанотрубок (ліва частина рис. 3.40). Виявилось, що цей нанокмплекс каталізаторів здатний запустити реакцію, про яку раніше тільки мріяли - прямий синтез етилового спирту з синтез-газу (суміші оксиду вуглецю і водню), який одержується з натурального газу, вугілля і навіть біомаси (права частина рис. 3.40).

Нановолокна - каркас для відновлення спинного мозку. Відомо [10 (с. 27)], що зараз ушкодження спинного мозку часто не піддається лікуванню. У цих випадках травма спинного мозку на все життя приковує людину до інвалідного крісла. Причиною такої невиліковності травми спинного мозку є захисна функція нашого організму – швидке утворення рубця із твердої сполучної тканини, що слугує кордоном проміж ушкодженими і неушкодженими нервами, які проходять уздовж спинного мозку.

Рубець завжди захищає живі клітини від мертвих, які знаходяться поруч з ними, і утворюється при ушкодженні всіх тканин організму. Однак, при ушкодженні спинного мозку, рубець, що утворився, перешкоджає росту нервів і відновленню основної функції спинного мозку – проводити нервові імпульси від головного мозку до різних частин тіла і назад.

Нерви не можуть рости через рубець і порожнини. Щоб рости, їм, як будинку, потрібен каркас або напрямні, а також відсутність перешкод. Таким чином, для швидкого відновлення ушкодження спинного мозку необхідно: 1 – перешкодити виникненню рубця, 2 – заповнити каркасом простір між ушкодженими та неушкодженими нервовими волокнами. Нанотехнології вирішують обидва поставлені вище завдання.

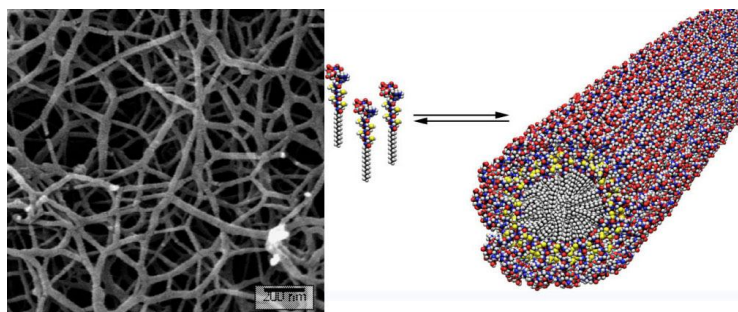


Рис. 3.41. Утворення нановолокон із амфіфільних молекул: праворуч – схематичне зображення нановолокон, що утворюються з амфіфільних молекул; ліворуч – мікрофотографія каркаса, утвореного з таких нановолокон у місці ушкодження спинного мозку

Так, відомо, що амфіфільні молекули, тобто молекули, у яких гідрофільні й гідрофобні ділянки просторово розділені, мають здатність до самозборки. Ці молекули, зрештою, збираються в циліндричні нановолокна. При цьому на поверхні цих нановолокон можна розташувати різні молекули, наприклад, ті що перешкоджають утворенню рубців і стимулюють ріст нервової тканини. Такі нановолокна утворюють ґратчасті структури, створюючи каркас для росту нервів (рис. 3.41). Якщо заповнити місце ушкодження спинного мозку такими волокнами, то ушкоджені нерви почнуть рости через місце ушкодження, що усуває наслідок травми.

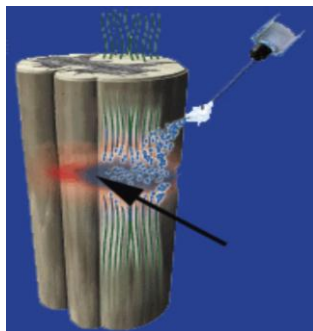


Рис. 3.42. Схематичне зображення ушкодженої ділянки спинного мозку (стрілка) і шприца, за допомогою якого в цю ділянку вводять рідину з амфіфільними молекулами

Якщо за допомогою шприца (рис. 3.42) ввести розчин таких амфіфільних молекул у місце ушкодження протягом доби після травми, то вони, зібравшись у тривимірну мережу нановолокон, будуть перешкоджати виникненню рубця, а нервові волокна зможуть рости, відновлюючи проведення імпульсу через спинний мозок. Такі досліді були проведені на паціюках і виявилися вдалими.

Бактерії і еритроцити – «перевізники» нанокапсул з ліками. Хвороба людини, як правило, пов'язана з захворюванням не всіх, а часто невеликої частини клітин людського організму. Але, коли ми приймаємо пігулки, то ліки розчиняються в крові, а потім із кровотоком діють на всі клітини – і хворі, і здорові. При цьому в здорових клітинах непотрібні ліки можуть викликати так звані побічні ефекти, наприклад, алергійні реакції. Тому давньою мрією лікарів було вибіркове лікування тільки хворих клітин, при якому ліки доставляються за адресою й дуже маленькими порціями. Нанокапсули з ліками, які здатні прилипати тільки до певних клітин може бути рішенням цієї проблеми медицини [7 (с. 45)].

Основна перешкода, що заважає використовувати нанокапсули з ліками для адресної доставки хворим клітинам, – це наша імунна система. Як тільки клітини імунної системи зустрічають сторонні предмети, у тому числі і нанокапсули з ліками, вони намагаються зруйнувати та видалити їх рештки

з кров'яного русла. І чим краще вони це роблять, тим міцніше наш імунітет. Тому, якщо ми введемо в кров будь-які нанокапсули, наша імунна система знищить нанокапсули до того, як вони дійдуть до клітин-адресатів.

Щоб обійти нашу імунну систему, пропонують використовувати для доставки нанокапсул червоні кров'яні клітини (еритроцити). Наша імунна система легко пізнає «своїх» і ніколи не нападає на еритроцити. Досвіди показали, що тривалість «життя» нанокапсул, які прикріплені до еритроцитів, виявляється в 100 разів більша у порівнянні з тим випадком, коли їх просто вводять у кров.

Звичайну бактерію теж можна навантажити наночастинками з ліками, і тоді вона зможе працювати як транспорт по доставці цих ліків хворим кліткам. Розміри наночастинок – від 40 до 200 нанометрів, їх вчені навчилися прикріплювати до поверхні бактерій за допомогою спеціальних молекул. На одній бактерії можна розмістити до декількох сотень наночастинок різного типу (рис. 3.43).

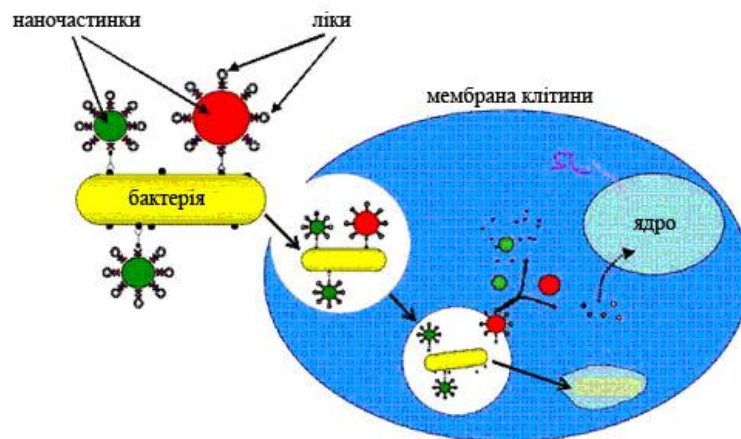


Рис. 3.43. Спосіб доставки наночастинок із ліками або фрагментами ДНК (генами) для лікування клітин

Бактерії мають природну здатність проникати в живі клітини, будучи ідеальними кандидатами для доставки ліків. Особливо це є цінним в генній терапії, де необхідно доставити фрагменти ДНК по призначенню, не вбивши при цьому здорову клітину. Після того, як гени попадають у клітинне ядро,

воно починає виробляти специфічні білки, корегуючи, таким чином, генетичне захворювання. Це відкриває нові можливості в області генної терапії. Крім того, можна змусити бактерії переносити наночастинки з отрутою за адресою, наприклад, вбивати ракові клітини.

Нанокompозити – матеріали на замовлення. Композиційними матеріалами або композитами називають матеріали, що складаються із двох і більше компонентів. Властивості композиту залежать від властивостей компонентів, з яких він складається, їх співвідношень та зв'язків між ними. При цьому часто композит має властивості, які відсутні в його компонентах. Звичайна клеєна фанера, залізобетон і склопластик є прикладами композиційних матеріалів [3 (с. 185)].

Нанокompозитом є композиційний матеріал, у якості одного з компонентів якого взяті нанооб'єкти (наночастинки, нанотрубки і т.п.). При цьому відсоток нанодобавок часто дуже невеликий (не більше 5 %), тому що їх ефективність у багатьох випадках залежить від поверхні дотику компонентів, а відношення поверхні до об'єму в нанооб'єкті величезне. Так, при створенні нанокompозиту на полімерній основі з наповнювачем з наночастинок срібла їх концентрація становить всього трохи більше десятитисячної частини відсотка, і цей нанокompозит проявляє надзвичайно сильну бактерицидну дію.

Полімери і нанопластинки із глини. Одним з перспективних нанокompозитів можуть стати нанокompозити на полімерній основі з наповнювачем у вигляді наночастинок глини – алюмосилікатів. Алюмосилікати в певних умовах з'єднуються один з одним утворюючи плоскі пластинки товщиною близько 1 нм. Розміри цих глиняних пластинок можуть досягати кілька мікрометрів (рис. 3.44).

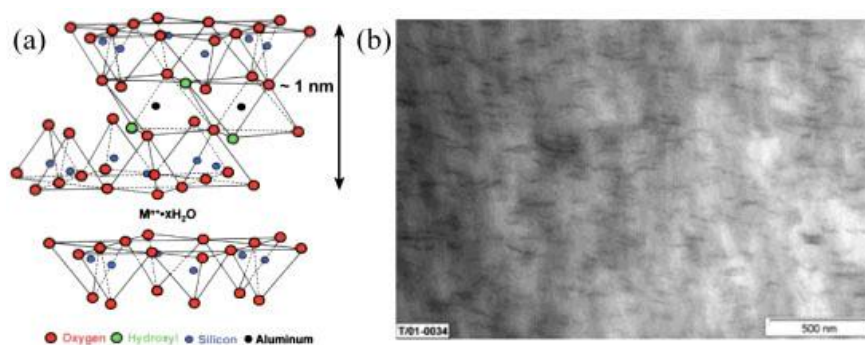


Рис. 3.44. Хімічна структура молекул алюмосилікатів

та нанокомпозитів на їх основі:

- (a) – хімічна структура молекул алюмосилікатів, що утворюють пластинки товщиною 1 нм,
- (b) – електронна мікрофотографія нанокомпозиту, що складається з полімеру (нейлону) і нанопластинок глини (5 %мас)

Тому додавання таких глиняних пластинок навіть у невеликих кількостях до складу композитів призводить до помітної зміни фізичних властивостей матеріалу. Так, нанокомпозит, показаний на рис. 3.44, має набагато більшу міцність і термостійкість, чим нейлон, на основі якого він зроблений. Вважають, що нанокомпозити, які виготовлені на основі відомих термопластиків (поліаміду та поліпропілену) та глиняних пластинок, будуть мати таку міцність і термостійкість, що цілком зможуть замінити метали при виробництві, наприклад, літаків.

Інша корисна властивість, якою володіють полімерні нанокомпозити на основі полімерів та глиняних пластинок, – це зменшення дифузії газів через плівки, що виготовлені із цих нанокомпозитів. Тому їжа, загорнена в такі полімерні плівки, буде менше псуватись при зберіганні.

Полімери та вуглецеві нанотрубки. Густина нанотрубок у п'ять разів менше, ніж у сталі, а міцність у десятки разів більше. Тому, щоб зробити полімерні матеріали більш міцними, не збільшуючи їх ваги, хіміки вирішили включати до складу вуглецеві нанотрубки. Якщо між сусідніми волокнами полімерного матеріалу помістити нанотрубку, зв'язавши її з

ними вуглеводневими ланцюжками, то міцність даної ділянки матеріалу наблизитися до міцності нанотрубки (рис. 3.45). Таким чином, введення нанотрубок в полімер в кількості 0,6% дає 4-х кратне збільшення міцності полімеру. Вчені вважають, що, якщо нанотрубки будуть займати 10 % об'єму полімеру, то зможуть збільшити його міцність в 20 разів!

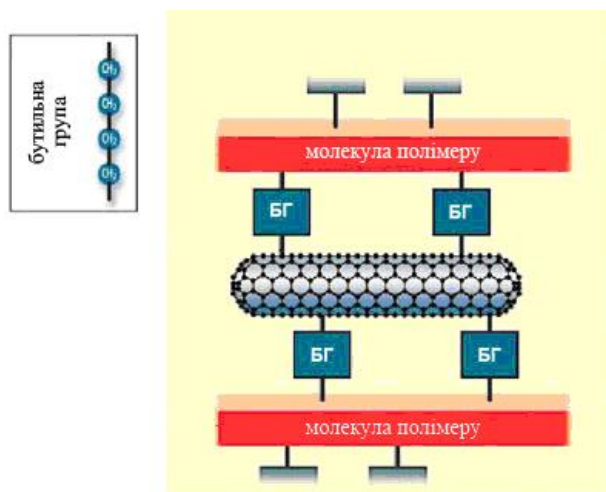


Рис. 3.45. Схематичне зображення нанотрубки, яка вбудована між молекулами полімеру та з'єднана з ними за допомогою бутильних груп (БГ)

Наночастинки TiO_2 – наномило та уловлювач для ультрафіолету. Діоксид титану, TiO_2 – найпоширеніша сполука титану на землі. Порошок діоксиду титану має сліпуче білий колір і тому використовується як барвник при виробництві фарб, паперу, зубних паст і пластмас. Причиною такої білизни порошку діоксида титану є його дуже високий показник заломлення ($n=2,7$) [14 (с. 495)].

Діоксид титану TiO_2 має дуже сильну каталітичну активність – прискорює протікання хімічних реакцій. В присутності ультрафіолетового випромінювання діоксид титану розщеплює молекули води на вільні радикали (рис. 3.46).

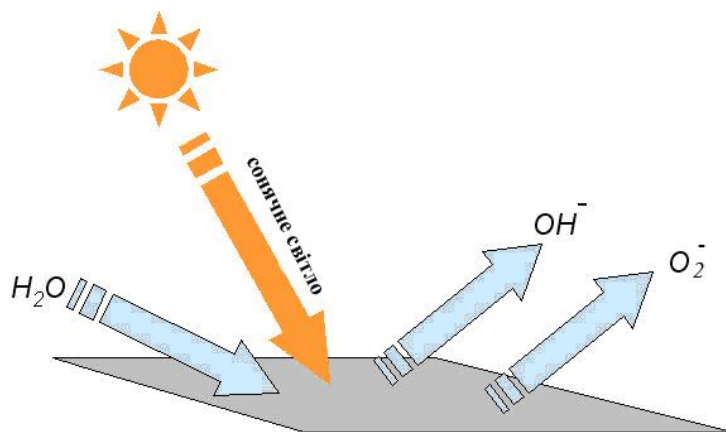


Рис. 3.46. Схематичне зображення процесу утворення вільних радикалів при каталізі води на поверхні діоксида титану в присутності сонячного світла

Активність вільних радикалів, що утворюються, така висока, що на поверхні діоксида титану будь-які органічні сполуки розкладаються на вуглекислий газ і воду. Слід зазначити, що це відбувається тільки при сонячному світлі, що, як відомо, містить ультрафіолетову складову.

Каталітична активність діоксида титану росте зі зменшенням розміру його часток, тому що при цьому збільшується відношення поверхні часток до їхнього об'єму. Тому наночастинки діоксиду титану стають дуже ефективними, і їх використовують для очищення води, повітря й різних поверхонь від органічних сполук, які, як правило, шкідливі для людини.

Фотокаталізатори, виготовлені на основі наночастинок діоксида титану можна включати до складу бетону автомобільних доріг. Досвіди показують, що при експлуатації таких доріг концентрація оксида азоту (II) набагато нижче, ніж над звичайними. Таким чином, включення наночастинок діоксида титану до складу бетону може поліпшити екологію навколо автомобільних доріг. Крім того, пропонують додавати пудру із цих наночастинок в автомобільне паливо, що також повинне знизити зміст шкідливих домішок у вихлопних газах.

Нанесена на скло плівка з наночастинок діоксида титану прозора й непомітна для ока. Однак таке скло під дією сонячного світла здатне

самоочищатися від органічних забруднень, перетворюючи будь-який органічний бруд у вуглекислий газ і воду. Скло, яке оброблене наночастинками оксиду титану (IV), позбавлено жирних плям і тому добре змочується водою. У результаті, таке скло менше запотіває, тому що крапельки води відразу розпластуються уздовж поверхні скла, утворює тонку прозору плівку. Саме такою плівкою покрито дах олімпійського стадіону.

На жаль, діоксид титану перестає працювати в закритих приміщеннях, тому що в штучному світлі практично немає ультрафіолету. Проте вчені вважають, що, злегка змінивши структуру діоксида титану, можна буде зробити його чутливим і до видимої частини сонячного спектра. На основі таких наночастиц діоксида титану можна буде виготовити покриття, наприклад, для туалетних кімнат, в результаті чого вміст бактерій і іншої органіки на поверхнях туалетів може знизитися в кілька разів.

Через свою здатність поглинати ультрафіолетове випромінювання діоксид титану вже зараз застосовуються при виготовленні сонцезахисних засобів, наприклад, кремів. Виробники кремів стали використовувати діоксид титану у вигляді наночастинок, які настільки малі, що забезпечують практично абсолютну прозорість сонцезахисного крему.

Нанофазні матеріали – більш міцні. При досить великому навантаженні всі матеріали ламаються і у місці зламу сусідні шари атомів назавжди відходять один від одного. Однак міцність багатьох матеріалів визначається не тільки силою, яку треба прикласти, щоб відокремити два сусідніх шари атомів. Насправді, розірвати будь-який матеріал набагато легше, якщо в ньому є тріщини. Тому міцність твердих матеріалів залежить від того, скільки в ньому мікротріщин і як вони поширюються по цьому матеріалі. У тих місцях, де є тріщина, сила, що випробовує на міцність матеріал, прикладена не до всього шару, а до ланцюжка атомів, що перебуває у вершині тріщини, і тому розсунути шари дуже легко (рис. 3.47).

Поширенню тріщин часто заважає мікроструктура твердого тіла. Якщо тіло складається з мікрокристалів, як, наприклад, метали, то тріщина, розколовши надвоє один (мікротріщин) з них, може наткнутися на зовнішню поверхню сусіднього мікрокристала й зупинитися. Таким чином, чим менше розмір часток, з яких зліплений матеріал, тим суужніше по ньому поширюються тріщини.

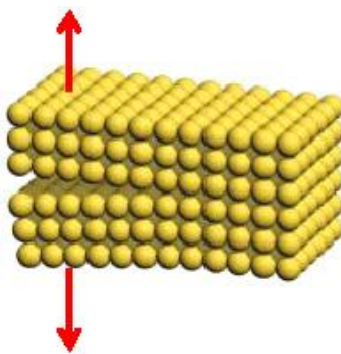


Рис. 3.47. Схематичне зображення тріщини між двома шарами атомів, що поширюється при дії сил (червоні стрілки)

Матеріали, які складені з наночастинок, називають нанофазними. Прикладом нанофазного матеріалу може бути нанофазна мідь, один з методів виготовлення якої показано на рис. 3.48.

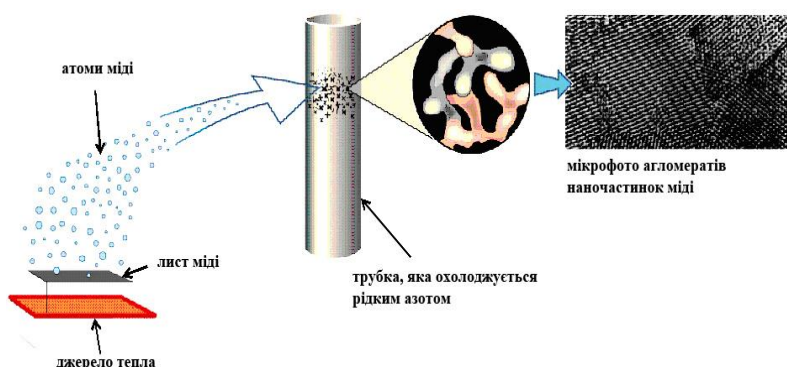


Рис. 3.48. Виготовлення нанофазної міді

Щоб виготовити нанофазну мідь, лист звичайної міді нагрівають до високої температури, при якій з його поверхні починають випаровуватися атоми міді. З конвективним потоком ці атоми рухаються до поверхні холодної трубки, на яку вони осаджуються, й утворюють конгломерати

наночастинок. Щільний шар наночастинок міді на поверхні холодної трубки і є нанофазною міддю.

Нанофазні матеріали, які часто називають наноструктурованими, можна виготовляти всілякими способами, наприклад, стискаючи порошок з наночастинок при підвищеній температурі (гарячий віджим).

Зразки матеріалів, «зліплені» з наночастинок, виявляються набагато міцнішими, чим звичайні. Механічне навантаження нанофазного матеріалу, як і у звичайного, викликає виникнення в ньому мікротріщини. Однак прямолінійному поширенню цієї мікротріщини й перетворенню її в макротріщину заважають численні границі наночастинок, з яких складається цей матеріал. Тому мікротріщина натикається на границю однієї з наночастинок і зупиняється, а зразок залишається цілим.

На рис. 3.49 показано, як міцність міді залежить від розміру мікрокристалів або наночастинок, з яких вона складається. Видно, що міцність зразка нанофазної міді може в 10 разів перевищувати міцність звичайної міді, яка складається із кристалів розміром близько 50 мкм.

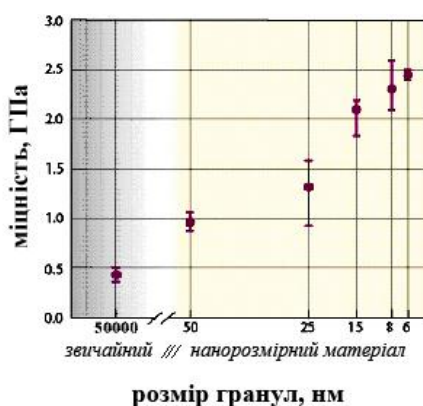
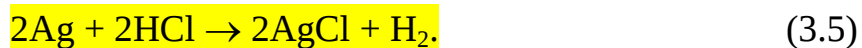


Рис. 3.49. Залежність міцності міді від розміру гранул

Наночастинки срібла – отрута для бактерій. Фізичні властивості багатьох речовин залежать від розмірів зразка. Наночастинки речовини часто мають властивості, яких взагалі немає в зразках цих же речовин, що мають звичайні розміри [15].

Відомо, що золото та срібло не беруть участь у багатьох хімічних реакціях. Проте, наночастинки срібла або золота не тільки стають дуже

ефективними каталізаторами хімічних реакцій (прискорюють їх перебігання), але і безпосередньо беруть участь у хімічних реакціях. Наприклад, звичайні зразки срібла не взаємодіють із соляною кислотою, а наночастинки срібла реагують із соляною кислотою, і ця реакція перебігає за наступною схемою:



Високою реактивною здатністю наночастинок срібла пояснюють той факт, що вони мають сильну бактерицидну дію – вбивати деякі види хвороботворних бактерій. Йони срібла унеможливають перебігання багатьох хімічних реакцій усередині бактерій, і тому в присутності наночастинок срібла багато бактерій не розмножуються. Так звані грамнегативні бактерії, які не можна пофарбувати по методу Грама (кишкова паличка, сальмонела та ін.), найбільш чутливі до дії наночастинок срібла (рис. 3.55).

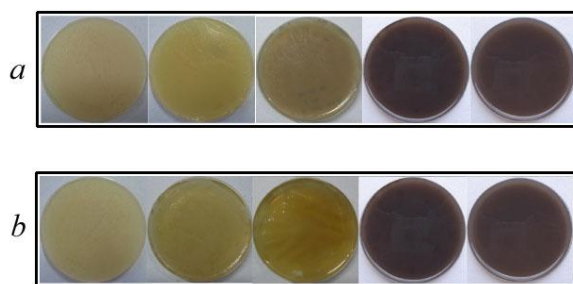


Рис. 3.50. Дія різних концентрацій наночастинок срібла розміром 10-15 нм на розмноження бактерій:

a – кишкової палички (*Escherichia coli*); *b* – сальмонели (*Salmonella typhus*). (На обох панелях показані фотографії чашок Петрі з концентраціями наночастинок срібла 0, 5, 10, 25 і 35 мкг/дм³. У відсутності бактерій чашки Петрі пофарбовані в темно-коричневий колір

Щоб використати бактерицидну властивість наночастинок срібла, їх стали включати в традиційні матеріали, наприклад, тканини для постільної білизни. Було виявлено, що шкарпетки, виготовлені із тканини, що містять

наночастинки срібла, перешкоджають виникненню грибкових захворювань стопи.

Шаром наночастинок срібла стали покривати столові прилади, дверні ручки і навіть клавіатуру та мишки для комп'ютерів, які, як було встановлено, служать розсадниками хвороботворних бактерій. Наночастинки срібла почали використовувати також при створенні нових покриттів, миючих засобів і косметики.

Нанотехнології в боротьбі з раковими захворюваннями. В 13 % випадків люди вмирають від раку. Ця хвороба вбиває щорічно близько 8 мільйонів людей в усьому світі. Багато типів ракових захворювань досі вважаються невиліковними. Наукові дослідження показують, що залучення нанотехнологій може стати потужним інструментом у боротьбі із цим захворюванням.

Золоті наночастинки – теплові бомби для ракових кліток. Наночастинку із силіцію сферичної форми діаметром близько 100 нм покривають шаром золота товщиною 10 нм. Така золота наночастинка має здатність поглинати інфрачервоне випромінювання довжиною хвилі 820 нм, нагріваючи при цьому тонкий шар рідини навколо себе на кілька десятків градусів.

Випромінювання довжиною хвилі 820 нм практично не поглинається тканинами нашого організму. Тому, якщо виготовити золоті наночастинки, що прилипають тільки до ракових клітин, то, пропускаючи через тіло людини випромінювання цієї довжини хвилі, можна нагрівати й знищувати ці клітини, не ушкоджуючи при цьому здорові клітини організму.

Вчені [7 (с. 265)] виявили, що мембрана нормальних клітин відрізняється від мембран ракових, і запропонували наносити на поверхню золотих наночастинок молекули, що полегшують їх прилипання до ракових клітин. Такі наночастинки, що володіють здатністю прилипати до ракових клітин, були виготовлені для декількох видів раку.

У дослідях на мишах була доведена ефективність золотих наночастинок, які знищують ракові клітини. Спочатку в мишей викликали ракові захворювання, потім їм вводили відповідні наночастинки, а потім опромінювали певною довжиною хвилі. Виявилося, що після декількох хвилин такого опромінення більшість ракових клітин гинули від перенагрівання, а нормальні клітини залишалися неушкодженими. Вчені покладають великі надії на цей метод боротьби з раковими захворюваннями.

Дендримери – капсули з отрутою для ракових клітин. Ракові клітини для розподілу й росту мають потребу у великій кількості фолієвої кислоти. Тому до поверхні ракових кліток дуже добре прилипають молекули фолієвої кислоти, і якщо зовнішня оболонка дендримерів буде містити молекули фолієвої кислоти, то такі дендримери будуть вибірково прилипати тільки до ракових клітин.

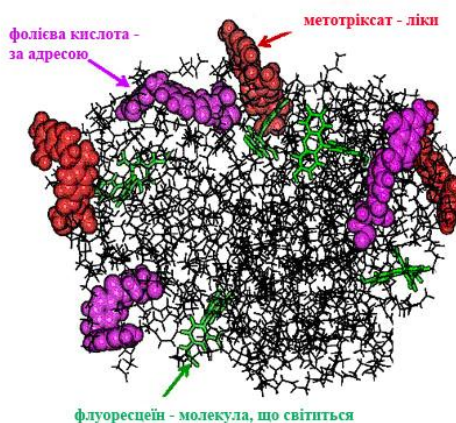


Рис. 3.51. Дендример, до зовнішньої оболонки якого прикріплені різні молекули:

Фіолетові – молекули фолієвої кислоти (прилипають тільки до ракових клітин), зелені молекули флуоресцеїна (дозволяють виявити ці клітини), червоні – молекули метотрексата (вбивають ракові клітини)

За допомогою таких дендримерів можна ракові клітини зробити видимими, якщо до оболонки дендримерів прикріпити ще які-небудь молекули, які світяться, наприклад, під ультрафіолетом. Прикріпивши до

зовнішньої оболонки дендримеру ліки, які вбивають ракові клітки, можна не тільки виявити їх, але і вбити (рис. 3.51).

ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Дайте визначення нанотехнології.
2. Що таке розмірні ефекти?
3. Яке місце об'єктів наносвіту на загальній шкалі розмірів.
4. Приведіть класифікацію розмірності нанооб'єктів.
5. Охарактеризуйте два основних підходи до одержання наноструктур.
6. Чим відрізняється автозборка від самозборки?
7. Приведіть кілька реальних прикладів застосування наноматеріалів.
8. Наведіть особливі властивості вуглецю, що спричиняють формування з нього різноманітних наноструктур.
9. Які методи використовуються при дослідженні наноматеріалів.
10. Який принцип дії скануючих мікроскопів.
11. Дайте визначення графену, вуглецевим нанотрубкам та фулеренам. Области їх використання.
12. Дайте визначення дендримерам. Области їх використання.
13. Дайте визначення квантовим крапкам, дротам та площинам.
14. Наведіть методи одержання нанодротів.
15. Як відбувається тертя в наносвіті?
16. Приведіть методи одержання наночасток.
17. Наведіть переваги та недоліки термічним методам одержання наночасток.
18. Які наноефекти зустрічаються в природі?
19. Дайте визначення нанокомпозитам. Области їх використання.
20. Використання нанотехнологій в медицині.

4 РЕЧОВИНИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Характерною рисою III-го тисячоріччя є прагнення до підвищення якості та тривалості життя людини. Істотну роль у досягненні цих цілей відіграють успіхи в розробці та використанні нових біоматеріалів, тобто матеріалів, які застосовуються в медицині для підтримки життєдіяльності й нормального функціонування організму. На розвиток біоматеріалів витрачаються величезні кошти, а ринок біоматеріалів оцінюється в десятки мільярдів доларів.

Термінологія та визначення в цій області безупинно уточнюються. В 80-х роках минулого сторіччя з ініціативи професора Девіда Уільямса [17 (с. 5)] (нині головний редактор журналу «Biomaterials») на спеціальних конференціях неодноразово обговорювалися питання, пов'язані з визначенням понять в області біоматеріалів. Згідно з сучасними уявленнями про біоматеріали – *це матеріали, які постійно контактують із тканинами організму*. При цьому вони поділяються на наступні категорії у відповідності з характером їх біологічних (біохімічних) реакцій з навколишніми тканинами:

- токсичні,
- біоінертні,
- біоактивні,
- біорезорбовані.

До токсичних матеріалів відносять матеріали, які викликають відмирання оточуючих тканин, до біоінертних (біотолерантних) – матеріали, які не викликають імунних реакцій, запальних процесів і, отже, не відторгаються організмом, зберігаючи при цьому свою структуру. Біоактивні матеріали виконують біологічні функції, імітуючи природні тканини, а біорезорбовані матеріали поступово розчиняються в організмі та заміщуються натуральними тканинами.

Прикладами токсичних матеріалів є більшість металів, біоінертних – керамічні матеріали (наприклад, оксиди цирконію і алюмінію) та деякі метали (титан), в якості біоактивних – полімерні матеріали, першим з яких був, очевидно, поліметилметакрилат, який знайшов широке застосування в стоматології, біоскло і деяка кераміка (гідроксидапатит, трикальційфосфат та ін.). Полімерні матеріали є також найпоширенішими представниками біорезорбованих матеріалів, однак останнім часом увагу дослідників привернули й інші розчинні в тканинах імплантати, зокрема, металеві (наприклад, магнієві сплави).

У викладеній класифікації найменш визначеними є поняття «біоактивні матеріали». У поточній літературі [17 (с. 7)] часто під біоактивними мають на увазі матеріали, які виявляють спрямований (позитивний) вплив на навколишні тканини і сприятливе активне «вживляння», що поліпшує функціонування імплантату. Так, пористий титановий імплантат можна вважати біоінертним матеріалом, а той же імплантат, просочений певною лікарською речовиною (наприклад, що пригнічує рестеноз, тобто ріст небажаних клітин у зоні імплантату), – біоактивним. Біоактивним може вважатися і титан з покриттям із гідроксидапатиту, що сприяє утворенню кісткових тканин. Таким чином, під біоактивними матеріалами розуміють більш широкий клас матеріалів, чим в наведеній вище класифікації Уільямса.

Першою вимогою до біоматеріалів (матеріалів імплантатів) є біосумісність, під якою розуміють звичайно сукупність певних біохімічних і біомеханічних характеристик. До біохімічних характеристик (біохімічна сумісність) відносять розчинність інгредієнтів матеріалу в біологічному середовищі (корозія), їх нагромадження в організмі й вплив на його життєдіяльність, відсутність запальних процесів на границі імплантат-тканина та ін. Під біомеханічними характеристиками мають на увазі механічні властивості (модулі пружності, межі міцності й пластичності, утомні характеристики і т.д.) та форму імплантату, які забезпечують

біомеханічну сумісність: відсутність перевантажень і мікрозрушень по поверхні розподілу «імплантат-тканина організму», мінімальний тиск на поверхні розподілу, тривале функціонування імплантату і т.д. При цьому різні типи біоматеріалів (метали, кераміка, полімери, скло та ін.) мають різний ступінь біосумісності. Зауважимо, що поняття «біосумісність» є досить складним і найчастіше до біосумісних матеріалів відносять усі класи розглянутих вище матеріалів з приставкою біо – біоінертні, біоактивні, біорезорбовані.

4.1 Класифікація біоматеріалів

Окрім класифікації за біосумісністю, біоматеріали поділяються на:

- металеві імплантати,
- полімерні біоматеріали,
- керамічні імплантати,
- композитні біоматеріали,
- вуглецеві матеріали,
- матеріали на основі кальцій фосфату.

Розглянемо ці біоматеріали детальніше.

Металеві імплантати. Металеві протези (рис. 4.1) прості у виготовленні, дуже міцні і хімічно інертні. Вони відносно дешеві, тому на них найчастіше падає вибір. Головний недолік металів – вони піддаються корозії, через яку знижується їх механічна міцність і організм отруюється Йонами металів, які переходять у міжклітинну рідину. Крім того, усі метали – гарні провідники електрики, тому контакт двох різних імплантатів металів може утворювати усередині тіла людини гальванічну пару. Навіть слабкий електричний струм буде дратувати нервові клітини і викликати сильний біль. Не можна забувати, що метали щільніше кісток людини, а значить, важче.



Рис. 4.1. Металеві імпланти для заміни ушкоджених тазостегнових суглобів:

матеріали: метал (титан), покритий шаром кальцій фосфатів, і керамічний (алюмінію оксид) шароподібний «набалдашник», який вставляють у керамічну півсферу

Більшу стійкість до корозії має нержавіюча сталь, яка також може використовуватися як біоімплантат, сплави типу Co-Cr-Mo (з'явилися в 1936 році), Co-Cr-Ni (в 1952 році). Досить перспективні сплави титану (наприклад, Ti-Al-V) – вони міцні, відносно легкі й стійкі до корозії. Крім того, міцність на розтяг і стиск (модуль Юнга) титану близька до міцності кістки.

У виготовленні протезів на основі металів є свої тонкощі. Якщо розплавлений метал просто залити в матрицю, то вийде продукт досить низької якості: зернистий, з великою кількістю пор. Інший метод – порошкова металургія. Дрібнодисперсний металевий порошок засипають у форму, щільно втрамбовують і нагрівають при підвищеному тиску до температури, що становить 70-80% від температури плавлення металу. При такій технології протез виходить міцніше, тому що має тонку однорідну мікроструктуру, а головне, у ньому немає пор.

Полімери. Полімер – матеріал зручний, легкий, технологічний, гнучкий, пружний, і навіть із хімічної точки зору трохи схожий на тканини живого організму (хімічні зв'язки в полімерах і білках). Для заміни живих тканин використовують поліетилен, поліпропілен, силікон, тефлон, дакрон

(тканина), поліметилметакрилат, поліуретан, деякі види смол і т.д. Головний недолік цієї групи матеріалів – деградація полімерних молекул. Вона неминуче починається згодом навіть у самих сприятливих умовах, а внутрішнє середовище організму досить агресивне: полімер атакують фагоцити, ферменти, що прагнуть його окислити або гідролізувати, а також вільні радикали: пероксиди, ліпіди, ліпопротеїни та т.п. У результаті поступово знижується механічна міцність протеза, й імплантат вимагає заміни. Більше того, у процесі деградації від довгого ланцюга постійно відриваються її складові частини – мономері і розчиняються в крові, лімфі та інших рідинах людського організму. Теоретично вони можуть викликати отруєння.

Керамічні імплантати. Цей напрямок почав розвиватися з 1960-х років, після того як з'ясувалося, що металеві та полімерні біоімплантати мають істотні недоліки. За сучасною класифікацією кераміка – це оксиди силіцію і деяких металів (алюмінію, титану, цирконію, ітрію й ряду інших), карбіди (SiC), нітриди (Si_3N_4), а також бори́ди. Кераміка – гарний кандидат у біоматеріали: вона міцна, не піддається корозії, не вступає в хімічні реакції. Крім того, кераміка стійка до стирання, що важливо для штучних суглобів і з'єднань (рис. 4.2), має відносно низьку густину – $2\text{--}4\text{ г/см}^3$ (густина заліза, наприклад, – $7,8\text{ г/см}^3$), а також біосумісна та навіть деякою мірою біоактивна (поверхня керамічних імплантатів може адсорбувати біологічні молекули). Але є і мінуси: усі керамічні матеріали крихкі та легко ламаються, особливо при стисненні, до того ж важко зробити керамічний виріб складної форми.



Рис. 4.2. Керамічні частини для штучних суглобів

Керамічні імпланти виробляють так само, як і металеві, тобто за допомогою порошкової металургії. Щоб одержати якісний біоматеріал, треба мати високо якісний (ультрадисперсний, без домішок) вихідний порошок із частинками однакового розміру. Технологія готування такого порошку – секрет фірми, що розробляє біоматеріал.



Рис. 4.3. Пориста кераміка (гідросидапатит)

Відповідно до реакції організму всі види біосумісної кераміки можна розділити на чотири основні групи:

1. Інертна біокераміка. Не вступає в хімічну взаємодію навіть через кілька тисяч годин, проведених в екстремальних умовах (кислі або лужні середовища, присутність неорганічних, органічних і біологічних молекул). Наприклад: Al_2O_3 (рис. 4.1), ZrO_2 , вуглецеві наноструктури. Біоматеріали цієї групи не утворюють ніяких хімічних зв'язків із тканинами живого організму.

2. Біокераміка з малою реакційною здатністю. Приклад – скло на основі $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. Воно утворює зв'язки з білками, тобто здатне до хемосорбції.

3. Біокераміка із середньою реакційною здатністю, наприклад, скло на основі $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. На відміну від попереднього, скло на основі оксиду кальцію не тільки утворює зв'язки з білками, але і є джерелом йонів кальцію (відбувається вилугування цього елемента зі скла), що стимулює утворення нової кісткової тканини.

4. Біокераміка, повністю засвоюється живим організмом. Наприклад, гідросидапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (рис. 4.3) і ортофосфат кальцію

($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Така біокераміка дуже реакційно здатна, і через кілька років після імплантації місце протеза займає кісткова тканина, що знову утворилася.



Рис. 4.4. Суспензія ультрадисперсного фосфату кальцію (гідроксидапатиту)

Самий цікавий матеріал – це кераміка, що утворює хімічні зв'язки із тканинами організму. За даною класифікацією це друга і третя групи. Основний компонент у ній – оксид силіцію, але, окрім нього, обов'язково повинні бути присутніми оксиди натрію, кальцію і фосфору. Перевага подібної кераміки не тільки у високій механічній міцності (немає пор, і всі хімічні реакції відбуваються тільки на поверхні), але і у можливості нанести її на поверхню інших біоматеріалів. У результаті виходить двошаровий продукт (наприклад, метал-скло), що наділений високою міцністю й біоактивною поверхнею. Крім того, можна приготувати скло з різним ступенем біоактивності. Наприклад, добавка фтору (у вигляді кальцію фториду) зменшує біоактивність, у той час як добавка оксиду бору – збільшує.

Біокераміка (четверта група), що повністю засвоюється, складається з кальцій фосфатів (рис. 4.4). Згодом вона повинна повністю розсмоктатися та замінитися новою кістковою тканиною. У принципі це і є ідеальний тип штучного імплантату, оскільки в цьому випадку проблеми міцності і біосумісності не виникають взагалі. Труднощі полягають в тому, що поки імплантат не «розсмоктався» і не виростає нова кістка, будь-які

навантаження протипоказані. А виходить, пацієнт повинен провести в ліжку багато місяців і навіть років, оскільки кістки (особливо великі) ростуть повільно. Крім того, при «розсмоктуванні» імплантату у кров, лімфу й тканинній рідині переходять великі кількості йонів кальцію, фосфату й гідроксиду. Невідомо, яким чином це може вплинути на організм у цілому.

Композитні біоматеріали. Жоден з матеріалів, які використовуються для виготовлення біоімплантатів (метали, полімери, кераміка), не має властивостей кісткової тканини (Рис. 4.5).

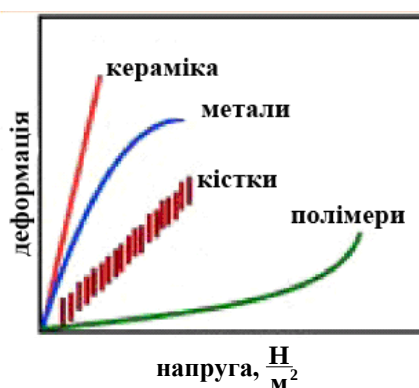


Рис. 4.5. Діаграма «напруга-деформація» для різних матеріалів

Композити, що складаються із двох або декількох матеріалів, які належать до різних груп, поєднують їх переваги й дають можливість зробити імплантат, найбільш близький до кістки за основними механічними і хімічними властивостями. Останнє дуже важливо, оскільки різниця в пружних властивостях імплантатів і навколишніх тканин організму призводить до розривів хімічних зв'язків між ними під час механічних навантажень. А це, у свою чергу, призводить до поганого приживання біоматеріалу і навіть до відторгнення.

Композитні біоімплантати бувають:

1. Полімерно-керамічні. У таких матеріалах неорганічна фаза (скло або фосфати кальцію) рівномірно розподілена в матриці органічної речовини (наприклад, у поліетилені високого тиску або в епоксидній смолі). Найпростіший спосіб приготувати такий композит – це змішати складові, а

потім ініціювати полімеризацію. Подібні біокомпозити мають високу міцність, пружність, легкість, біосумісність, а також володіють анізотропними (залежність фізичних властивостей від напрямку) властивостями, близькими до кістки.

2. Метало-керамічні. Ці матеріали, головним чином, складаються з металу, який забезпечує високу механічну міцність. Основою протезу можуть бути титан і його сплави, нікель, хром, благородні метали. Керамічну складову (фосфати кальцію або біоактивне скло) наносять на поверхню металу (рис. 4.2), і саме вона відповідає за біосумісність імплантату. У такому композиті важливо, щоб кераміка міцно трималась на поверхні металу. Основний метод нанесення кераміки – плазмове напилювання: керамічний порошок розплавляють у полум'ї високотемпературного пальника і з форсунки напилюють на охолоджувану металеву заготовку. Іноді використовують порошкову металургію (спікання), зварювання, вакуумно-йонне напилювання металу на кераміку, електрохімічне нанесення металу на кераміку, взаємну дифузію (нагріті метал і кераміка дифундують один в одного).

Розроблено багато різноманітних замінників кісток та суглобів і досягнуті сьогодні результати вражають. Але усі нинішні імплантати мають недоліки, що спонукає вчених продовжувати пошуки – зрозуміло, що ідеальний варіант ще не знайдено.

Вуглецеві матеріали. Перспективні для застосування в медичних цілях і вуглецеві матеріали. Так, наприклад, використання матеріалів на основі композитів вуглецевих трубок з полімерами дозволяє створювати біосумісні імплантати. Модулі пружності вуглецевих матеріалів близькі до кісткових, а в ході *in vitro* тестів не спостерігається погіршення властивостей, які характеризують міцність матеріалів.

Інший перспективний «кандидат» на роль повного замінника суглоба – вуглецевий композит, армований вуглецевими волокнами. Його механічні властивості близькі до характеристик кістки. Залежно від мікроструктури

матеріалу, яку легко можна змінювати в широких межах, одержують наступні значення енергії руйнування, модулів пружності, міцності на стискання: 400-2900 Дж/м², 10-72 ГПа, 100-450 МПа відповідно. Ці механічні параметри відповідають матеріалам з розмірами дефектів у кілька сотень мкм (наприклад, пор діаметром до 120 мкм). Вуглецеві матеріали біосумісні, більш того, можна легко контролювати їх розчинність. На сьогоднішній день вуглецеві композити - найбільш імовірні матеріали, які прийдуть на заміну титановим протезам.

Дуже цікавим і перспективним є так званий «регенераційний підхід», коли використовуються різні матеріали (полімери, що біодеградують, біоактивне скло, композити гідроксидапатит/ CaSO_4 , кісткові клітини та протеїни на носіях з гідроксидапатитом, CaSO_4 і ін.) для стимуляції й прискорення кісткової регенерації. Правда, даний підхід можна застосовувати лише для лікування малих дефектів.

Якою повинна бути біокераміка? Кістка має досить складну будову й різноманітний тканинний склад. Значні механічні характеристики компактної речовини забезпечуються особливим просторовим розташуванням утворюючих його структурних компонентів – кісткових пластинок товщиною 3-10 мкм.

Три основні групи речовин утворюють кістку: колаген (приблизно 25 % мас. – органічна складова кісткової тканини, або кістковий матрикс), фосфати кальцію (приблизно 65 % мас. – неорганічна складова) і вода (10 % мас.). Крім зазначених речовин, у кістковій тканині присутні в малих кількостях і інші органічні сполуки (відмінні від колагену білки, полісахариди, ліпіди). Крім Ca^{2+} і PO_4^{3-} до складу кісткової тканини входять, також, і інші неорганічні йони (табл. 4.1).

Колаген надає тканинам організму необхідну механічну міцність при деформаціях типу розтягу і стискання. Молекули колагену, що складаються з трьох скручених спірально поліпептидних ниток, здатні збиратися у волокна діаметром 100–2000 нм. Міцність кісткової тканини на стискання

обумовлена мінеральною складовою – фосфатами кальцію (переважно у формі гідроксидапатиту $\text{Ca}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Кристали гідроксидапатиту присутні в кістці у формі пластин з розмірами $50 \times 20 \times 5$ нм, орієнтованих певним чином стосовно осі колагенових волокон.

Табл. 4.1. Хімічний склад кісткової тканини і зубів (у мас. %)

Компонент	Кісткова тканина	Тканина зуба (дентин)
Ca	34,8	35,1
P у вигляді PO_4^{3-}	15,2	16,9
Na	0,9	0,6
Mg	0,72	1,23
K	0,03	0,05
C у вигляді CO_3^{2-}	7,4	5,6
F	0,03	0,06
Cl	0,13	0,01
Неорганічна складова	65	70
Органічна складова	25	20
Вода	10	10
Відношення Ca/P (мольне)	1,71	1,61

Виділяють до семи рівнів організації (архітектури) кісткової тканини (рис. 4.6). Органічний кістковий матрикс і неорганічна складова утворюють своєрідний композиційний матеріал. Відтворити досконально морфологію кісткової тканини *in vitro* – тобто, експериментально – (і, отже, досягти такої ж, як у кістки, комбінації біологічних і механічних властивостей) найближчим часом неможливо.

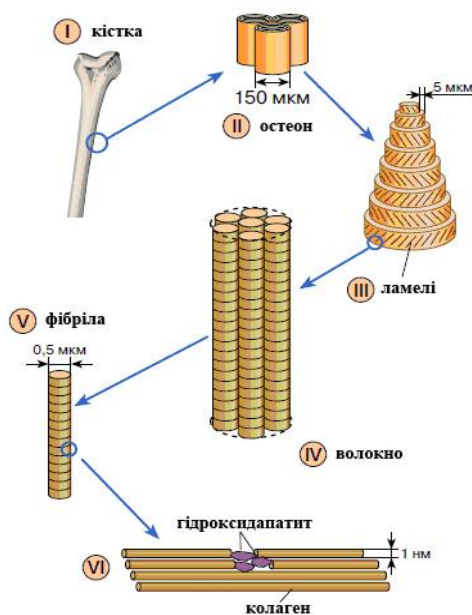


Рис. 4.6. Ієрархічні рівні організації кісткової тканини

Біоматеріали, що претендують на роль імплантатів, повинні задовольняти вимогам, які диктуються приведеною вище структурою, складом і властивостями кісткової тканини:

1) хімічні властивості – відсутність небажаних хімічних реакцій з тканинами та міжтканинними рідинами, відсутність корозії;

2) механічні характеристики біокераміки повинні бути близькими до характеристик кістки (наприклад, відмінність у пружності може привести до втрати імплантату внаслідок резорбції кісткової речовини, що перебуває з ним у контакті);

3) біологічні властивості – відсутність реакцій з боку імунної системи організму, зростання з кістковою тканиною, стимулювання процесу утворення кісткової тканини (остеосинтезу);

4) для швидкого проростання кісткової тканини в імплантат останній повинен мати наскрізні пори розміром 100-150 мкм.

Біоінертна кераміка. Як матеріал для виготовлення імплантатів, кераміка має як найменше дві переваги перед іншими біоматеріалами. По-перше, її виняткова хімічна інертність, по-друге, висока міцність.

На жаль, обидві ці переваги мають свою зворотну сторону. Так, стійкість кераміки стосовно середовища організму призводить до того, що кістка не може вросли в імплантат, і місце контакту заповнюється волокнистою сполучною тканиною, яка механічно охоплює сторонній предмет. Ясно, що такий контакт не може бути міцним. Високі міцнісні характеристики кераміки досягаються її підвищеною твердістю. Уявимо собі модель керамічного імплантату в кістці у вигляді двох зістикованих різнорідних матеріалів: один з них – м'який (кістка), інший – твердий (кераміка). Якщо прикласти до такої системи механічне навантаження, то воно розподілиться нерівномірно: більшу частину візьме на себе твердий керамічний елемент. При відсутності звичного навантаження клітин кісткової тканини відбувається процес розчинення кістки, яка призводить до розвитку остеопорузу – хвороби, що полягає в зменшенні маси костей за рахунок розвитку їх поруватості. Остеопороз у комбінації з неміцним контактом кераміка-кістка означає, що в приконтатній області кістки ймовірність перелому особливо велика. Зі 100 тисяч операцій з трансплантації кісткової тканини, що проводяться щорічно у Великобританії, 18 % становлять повторні операції з заміни імплантату, втраченого внаслідок описаних вище причин.

Слід зазначити ще один недолік, який притаманний керамічним матеріалам. Це їх підвищена крихкість, тобто нездатність витримувати помітні деформації без руйнування. Навантаження, що прикладене до крихкої кераміки, призводить до дуже швидкого – катастрофічного, росту мікротріщин, які наявні практично в будь-якому матеріалі, і як наслідок – до руйнування. Це явище особливо помітно при динамічних навантаженнях: ударах, поштовхах і т.д. Таким чином, не тільки зона контакту кераміка-кістка, але й сам керамічний імплантат за певних умов може бути областю ймовірного перелому.

Незважаючи на перераховані недоліки, існують області травматології та ортопедії, де керамічним імплантатам немає альтернативи. У першу чергу,

це відноситься до протезування тазостегнового суглоба. Найбільш широко в цій області використовують кераміку на основі алюміній оксиду (Al_2O_3) з додаванням дуже малих кількостей MgO (менш 0,5 %) з метою одержання дрібнозернистого полікристалічного матеріалу. Матеріал, який виготовлений на основі оксиду цирконію (ZrO_2) з додаванням оксидів магнію або ітрію, характеризується більшою міцністю, ніж кераміка на основі оксиду алюмінію. За свої чудові механічні характеристики подібний матеріал одержав назву «керамічної сталі».

Склокерамічні біоматеріали. Як відомо, звичайне скло являє собою досить швидко охолоджений розплав, який містить оксиди Na_2O , CaO , SiO_2 , а також інші оксидні добавки. Біоактивне скло містить у своєму складі оксиди Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5 . При створенні біоскла в більшості випадків використовується склад: 24,5% Na_2O , 24,5 % CaO , 45 % SiO_2 , 6 % P_2O_5 . Змінюючи склад, можна в широких межах змінювати біоактивність таких матеріалів. Повільне охолодження розплаву зазначених оксидів за певних температурних режимах дозволяє частково закристалізувати скло (при цьому найчастіше утворюється метасилікат кальцію – воластоніт CaSiO_3) та одержати змішані, склокристалічні матеріали – біоситали, які мають більш високі в порівнянні зі склом механічні характеристики.

Біоскло та матеріали на його основі не сприймаються організмом як щось інородне, навпаки, серія біохімічних реакцій (рис. 4.7) на кордоні біоскло-кістка призводить до інтенсивного утворення кісткової тканини в області контакту і в остаточному підсумку до вростання імплантату в кісткову тканину. Слід зазначити, що перехідний шар між біосклом і кісткою може мати товщину до 1 мм (при використанні як імплантату біоінертної кераміки, шар волокнистої сполучної тканини має товщину порядку 1 мкм) і буде настільки міцним, що перелом відбудеться в будь-якому іншому місці, але не в зоні зрощення.

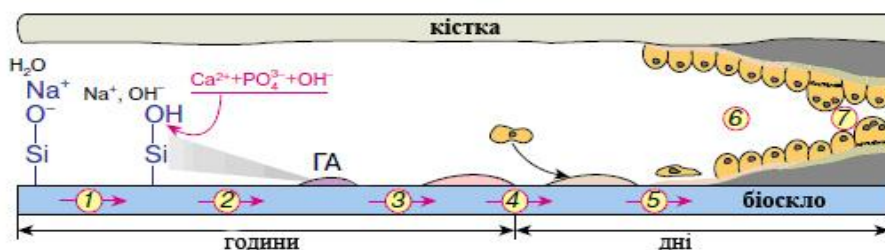


Рис. 4.7. «Події» на границі біоскла і кісткової тканини:

1 – формування Si-OH-груп на поверхні скла в результаті йонного обміну, 2 – утворення аморфного фосфату кальцію на поверхні гідратованого скла і його кристалізація в гідроксиапатит, 3 – адсорбція біологічно активних речовин апатитовим шаром, 4 – «включення» імунної системи; спрямоване виділення і адсорбція специфічних кісткових білків, 5 – прикріплення недиференційованих клітин і їх перетворення в кісткові клітини, 6 – ріст кісткового матрикса і його мінералізація, 7 – перебудова кісткової тканини й «заростання» проміжку між склом і кісткою. Умовно кажучи, кордоном між «неживим» і «живим» проходить по стадіях 4 – 5

Вважається, що ключовим елементом, який забезпечує високу біоактивність зазначених матеріалів, є силіцій. Гідроліз біоскла в міжтканинних рідинах призводить до утворення тонкого желеподібного шару (гелю) кремнієвої кислоти – $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на поверхні імплантату. Негативно заряджені гідроксильні групи поверхні шару кремнієвої кислоти притягують із навколишнього розчину міжтканинної рідини йони Ca^{2+} , заряд поверхні стає позитивним, потім на поверхню осаджуються фосфат-йони – відбувається ріст шару гідроксиапатиту. Механічні характеристики біоскла не настільки позитивні, як їх біосумісність і біоактивність. Внаслідок цього, біоскло знаходить застосування у вигляді малих імплантів у стоматології й особливо в щелепно-лицьовій хірургії.

4.2 Матеріали на основі кальцій фосфатів

За температури людського тіла в контактi з водним середовищем стійкі тільки деякі індивідуальні фосфати кальцію (табл. 4.2). В умовах людського організму та водного середовища при 37°C и pH>5 кальцій фосфати розкладаються з утворенням гідроксидапатиту (ГА) – найбільш стійкого фосфату кальцію. У присутності пари води ГА стійкий до нагрівання аж до температури 1633 K!

Табл. 4.2. Деякі фосфати кальцію і їх властивості [18]

Хімічна формула	Назва	Відношення Ca/P	Інтервал pH	ДР (37°C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Монокальцієвий фосфат	0,5	<1	Раст.
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гідрокальцієвий фосфат дигідрат	1	<1	$10^{-6,63}$
CaHPO_4	Гідрокальцієвий фосфат	1	2-4	$10^{-7,02}$
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Октакальцієвий фосфат	1,33	6-7	$10^{-95,9}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Гідроксидапатит	1,5-1,67	>5	10^{-117}
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Аморфний	Аморфний фосфат кальцію	1,33-1,67	>5	?
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Трикальцієвий фосфат	1,5	-	-
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	Тетракальцієвий фосфат	2	-	-

Основні види фосфатів кальцію представлені в табл. 4.2. Слід зазначити, що плазма крові (так само як і інші міжтканинні рідини) пересичена відносно ГА. Це означає, що з міжтканинних рідин можуть самовільно випадати кристали ГА, і якщо цього не відбувається, то лише завдяки складним біохімічним процесам локального зв'язування і

вивільнення йонів кальцію та фосфат-йонів за участю біополімерів і ферментів.

При порушеннях нормального обміну речовин в організмі відбувається кристалізація ГА у будь-яких (необов'язково кісткових) тканинах – процес патологічної кальцифікації тканин. Це явище призводить до утворення фосфатних каменів та росту атеросклеротичних бляшок.

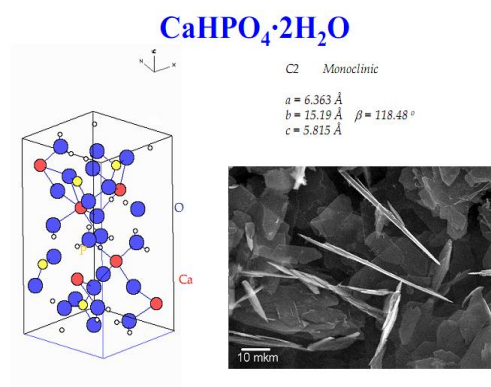


Рис. 4.8. Кальцій гідрофосфат дигідрат

Кальцій гідрофосфат дигідрат найбільш розчинний серед біосумісних кальцію фосфатів. Він був виявлений в області кісткової мозолі, ниркових каменях, зубному нальоті, холестеринових тромбах. В лабораторних умовах кальцію гідрофосфат дигідрат можна одержати за реакцією:

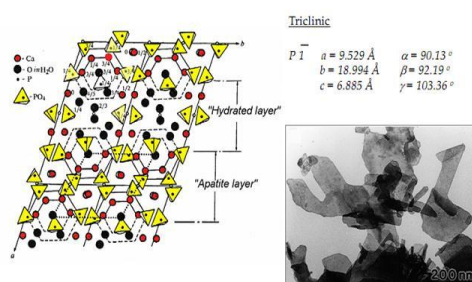


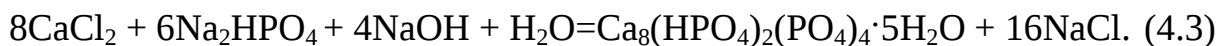
Рис. 4.9. Кальцій октафосфат

До числа біосумісних відноситься також й октакальцієвий фосфат, який часто утворюється як проміжний продукт при одержанні ГА:

- за реакцією гідролізу (в присутності луку):



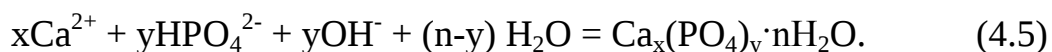
- за реакцією осадження:



Кальцій октафосфат (як і аморфний кальцій фосфат) є прекурсором для подальшого одержання кісткового гідроксиапатиту при формуванні кістки:



Аморфний кальцію фосфат в лабораторних умовах одержують за наступною реакцією:



Аморфний кальцій фосфат також є біосумісним та високобіорезорбованим матеріалом. Раніше помилково вважали, що сам аморфний кальцій фосфат є основою неорганічної складової кістки, а не кристалічний ГА. Насправді утворення кістки відбувається через проміжну форму аморфного кальцій фосфату з подальшою кристалізацією його в ГА за двома можливими шляхами:

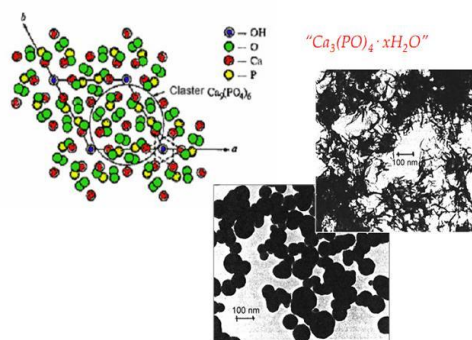


Рис. 4.10. Аморфний кальцію фосфат

Можливість утворення кальцію фосфатів при осадженні або гідролізі у водному розчині можна оцінити, використовуючи ізотерму розчинності кальцій фосфатів (рис. 4.11), яка відображає зміну складу розчину в залежності від рН. Так, з цієї діаграми видно, що при $\text{pH} > 4,2$ єдиним термодинамічно стабільним кальційфосфатом є ГА (рис. 4.12).

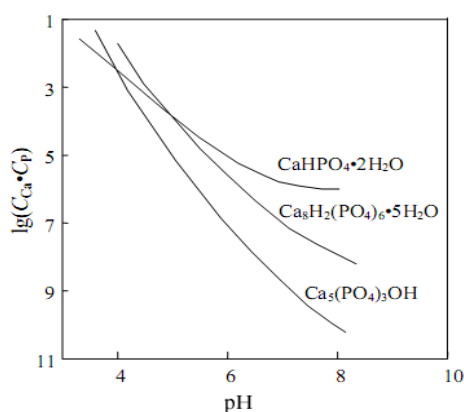


Рис. 4.11. Ізотерма розчинності кальцію фосфатів

У дійсності ГА є речовиною змінного складу, і його формула може бути представлена як $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, де $0 \leq x \leq 1$ (тобто мольне відношення Ca/P може мінятися від 1,5 при $x=1$ до 1,67 при $x=0$). У кристалічній структурі апатиту можлива часткова заміна (заміщення) катіонів кальцію на інші йони, наприклад на Sr^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Pb^{2+} . Фосфат-йони можуть бути заміщені на SiO_4^{4-} або $(\text{CO}_3\text{OH})^{3-}$ а OH-групи на йони Cl^- , Br^- , F^- . Значна кількість фтору входить до складу ГА, що міститься в зубах.

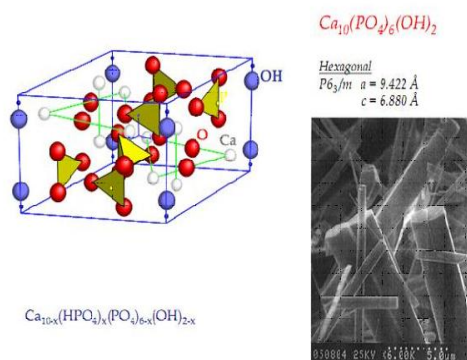


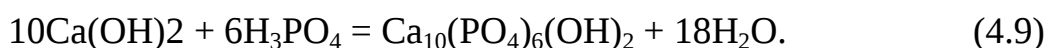
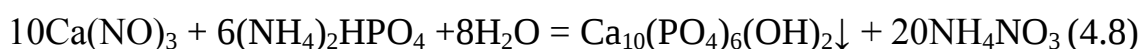
Рис. 4.12. Гідроксиапатит

Характерною рисою ГА є те, що він є основою кісткових тканин організму. Карбонат-йон є одним з основних джерел деформації ґратки апатиту, що створює локальні механічні напруги і дефекти в кристалах ГА, це і визначає біологічну активність кісткового апатиту, який називають в зв'язку з цим карбонатапатитом. В загальному випадку формулу мінерального компонента кісткових тканин можна представити у вигляді

$\text{Ca}_9(\text{CO}_3)_x(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ (де $x + y = 1$). Цікаво, що з віком вміст карбонат-йону в кістковому ГА зростає. Це викликає зниження механічної міцності кісток у людей похилого віку.

При одержанні синтетичного ГА бажано щоб він, як і кістковий апатит, складався з пластинчастих кристалів малого розміру (50 нм) і мав у своєму складі карбонат-йони.

Методи одержання гідроксидапатиту. Одержання порошку гідроксидапатиту проводять або «мокрими» методами, або в ході твердофазного синтезу. При осадженні з водних розчинів при $\text{pH} > 6$ одержують дрібнокристалічний порошок. До класичних «мокрих» методів синтезу ГА відносять наступні рівняння:



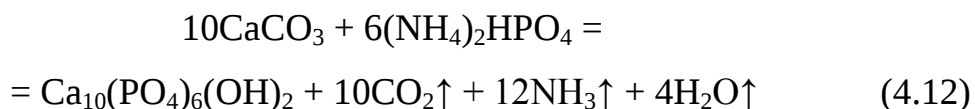
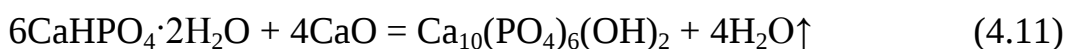
Причому в якості реагентів у реакції (4.8) можуть бути взяті інші солі, наприклад, хлорид кальцію і фосфат натрію. На початковій стадії реакції часто утворюються аморфні осади фосфатів кальцію з відношенням Ca/P , які можуть не збігаються з ідеальним відношенням 1,67, і лише потім, протягом тривалого періоду часу (часто займає кілька днів), відбувається кристалізація власне гідроксидапатиту. Форма кристалів, які одержуються осадженням із розчинів, може бути різноманітною: стрижні, голки, округлі частки, тонкі пластини. Окрім часу кристалізації й концентрації розчинів реагентів, розміри й форму кристалів визначаються присутніми в розчині домішками. Від розміру та форми кристалів ГА залежить, наскільки біоактивним буде отриманий порошок.

Також, ГА одержують за реакцією взаємодії фосфатів кальцію з лугами (наприклад, гідрофосфату кальцію), але цей синтез використовують порівняно рідко через дуже низькі швидкості процесів синтезу порошків ГА:



Проте подібні гідролітичні реакції відіграють значну роль в процесах затверднення, де вони використовуються як фосфатні цементи швидкого тужавіння.

Твердофазний синтез (реакції (4.11), (4.12)) дозволяє одержувати крупнокристалічний матеріал із заданим відношенням Ca/P, але вимагає тривалого нагрівання за температури 1273–1573 К. Випалювання при високій температурі застосовуються і для спікання попередньо отриманих (наприклад, «мокрими» методами) порошків при створенні фосфатної кераміки:



Кераміка на основі гідроксидапатиту. Гідроксидапатит є одним з найбільш сприятливих матеріалів для виготовлення штучних імплантатів внаслідок своєї високої біосумісності. На жаль, не вдається одержати кераміку з необхідною міцністю на основі чистого ГА, що суттєво обмежує область її застосування. Кераміка на основі ГА характеризується досить низькою стійкістю до поширення тріщин і великим розкидом експериментальних значень міцності від зразка до зразка. Вологе середовище, що імітує середовище організму, лише збільшує ці негативні властивості кераміки. Через ці причини ведеться інтенсивний пошук нових композиційних матеріалів з поліпшеними механічними характеристиками. Низька розчинність синтетичного ГА (табл. 4.2) обертається його невисокою біоактивністю: кісткові клітини повільно «перетравлюють» запропоноване їм джерело кальцію та фосфору; як наслідок, кістка повільно виростає в керамічний імплантат. Для підвищення біоактивності ГА розбавляють більш розчинними фосфатами кальцію, наприклад, тризаміщеним ортофосфатом, або ж виготовляють пористу ГА-кераміку (рис. 4.13).

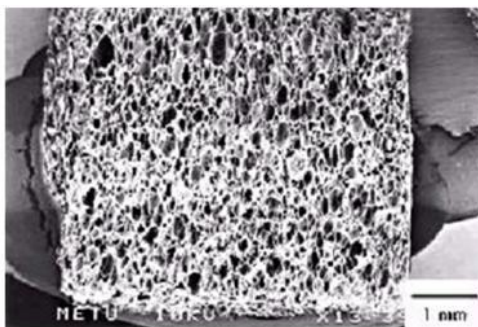


Рис. 4.13. Пориста кераміка на основі ГА

Пориста кераміка з гідроксидапатиту широко застосовується як кістковий замінник, внаслідок високого зрощення з кістковою тканиною. Кісткова тканина проростає в пори імплантату, проте наявність великих пор помітно погіршує його міцність.

Запропоновані різні методи синтезу пористої ГА-кераміки. Найбільш оригінальний метод використовує готовий кістяк із CaCO_3 , особливості структури якого успадковує гідроксидапатит. Із цією метою застосовують такий природний матеріал, як корал (основна речовина кістяка CaCO_3), який при тривалому нагріванні в розчині амонію гідрофосфату в автоклаві переходить у ГА за реакцією (4.5), зберігаючи вихідну пористу структуру коралу.

Кальцій-фосфатні кісткові цементи являють собою суміш порошків фосфатів кальцію різного складу $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, α -ТКФ і води (або розчинів H_3PO_4 , Na_2HPO_4). Подібна суміш перетворюється в ГА навіть при 37°C у ході тужавіння цементу, утворюючи пористу масу. Час тужавіння може бути зменшений до декількох хвилин.

Класичною є фосфатна цементна система, в основі якої лежить реакція:



Гідрофосфат CaHPO_4 – більш кисла ($\text{Ca/P} (=1) < 1,67$), а тетракальцієвий фосфат – більш основна речовина ($\text{Ca/P} (=2) > 1,67$) у порівнянні з гідроксидапатитом, тобто реакція (4.13) може розглядатися як свого роду реакція нейтралізації. До переваг фосфатних цементів слід

віднести їх високу біоактивність, біосумісність. Крім того, цементній масі легко надати будь-яку форму, що дуже зручно при заповненні кісткових дефектів або пломбуванні зубних каналів. Головний же їх недолік - низькі міцнісні характеристики. Якщо вдасться поліпшити їх міцність, то фосфатні цементи зможуть замінити собою цементи на основі поліметилметакрилату, які використовують для фіксації кістей і імплантатів. При цьому фосфатні цементи використовуються для пломбування зубних каналів, у системах переносу лікарських засобів. Кристали апатиту, що утворюються згодом після твердіння цементної суміші, мають невеликі розміри (50 нм шириною і 1000 нм довжиною). Малі розміри кристалітів, їх неупорядкованість, наявність пор – усе це призводить до кращої резорбції цементних матеріалів у порівнянні з щільною випаленою керамікою.

Композиційні матеріали типу фосфат кальцію – полімер. Прагнення поліпшити механічні характеристики кальційфосфатної кераміки привело до створення композиційних матеріалів на основі кальцію фосфатів і різних полімерів. У подібному напрямку розвитку біоматеріалів можна спостерігати загальну тенденцію сучасного матеріалознавства до широкого використання композиційних матеріалів, але, імовірно, важливіше побачити тут спробу повчитися у природи, спробу доступними для сучасної науки засобами моделювати склад і організацію кісткової тканини. У цей час у якості органічної складової використовують полімери, які біодеградують: желатин, колаген, полігліколіди, полілактіди (рис. 4.14).

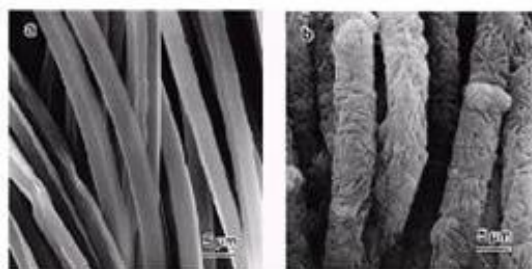


Рис. 4.14. Покриття ГА на полімері та титанових сплавах

Композити ГА-колаген за хімічним складом відповідають реальній кістці, хоча й не мають відповідної структурної організації. Такі композити можуть бути отримані, наприклад, пресуванням протягом декількох днів суміші колагену і порошку гідроксиапатиту або осадженням кристалів ГА з розчинів, що мають склад міжтканинної рідини, на колагенові волокна. У першому випадку виходять матеріали з досить низькими механічними характеристиками. Друга методика моделює не тільки склад, але й механізм утворення кісткової тканини (мініралізація органічного матрикса). З цієї причини подібний прийом називають біоміметичним, тобто відтворюючим природний процес. Відстань між волокнами колагену визначає розмір зростаючих кристалів апатиту. Отриманий у такий спосіб пористий матеріал характеризується високої біоактивністю, більшої, ніж ГА і колаген окремо.

Усвідомлення того факту, що ГА-колагенові композити за своїм складом тотожні кістковій тканині та фактично є джерелом мінеральних і органічних речовин для кісткових клітин, призвело до виникнення регенераційного підходу, у якому акцент робиться не на заміщення дефекту імплантатом з прийнятними механічними характеристиками, а на швидку біодеградацію матеріалу та заміну його кістковою тканиною. При цьому такий композит-імплантат спочатку відіграє роль опорного і напрямного елемента, що сприяє росту кісткової тканини, а надалі поступово розсмоктується. Звичайно, бажано, щоб імплантат мав і певний рівень механічних характеристик та міг би нести навантаження в післяопераційний період до повної заміни його кістковою тканиною.

Перспективи застосування біокераміки. Серед замінників кісткової тканини особливе значення мають механічні й біологічні властивості імплантатів. Порівняння механічних властивостей цих матеріалів і кісткової тканини наведене на рис. 4.15, де всі матеріали розташовані на координатній площині у відповідності зі значеннями їх твердості (пружності) і тріщиностійкості. Розумним компромісом між суперечливими вимогами, запропонованими до кісткових імплантатів, є композити ГА-полімер, які

мають близькі до кістки механічні властивості та проявляють високу біоактивність.

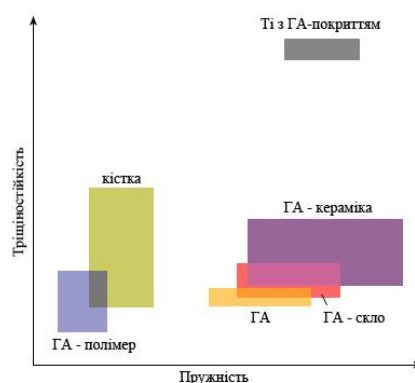


Рис. 4.15. Порівняння механічних властивостей різних біоматеріалів

Досить перспективними при лікуванні невеликих кісткових дефектів є застосування вже згаданого регенераційного підходу, де на перше місце у матеріалах виходять їх біологічні властивості. Сам факт розробки матеріалів, які стимулюють остеосинтез, означає, що після майже піввікового активного застосування біоматеріалів приходить розуміння складності завдання відновлення й заміни кісткової тканини. Застосування того або іншого матеріалу залежить, як від медико-біологічних характеристик кісткового дефекту, так і, імовірно, від конкретного клінічного випадку. Отже, розв'язок зазначеного завдання можливий лише при наявності широкого спектра біоматеріалів. Вибір з них матеріалу, що максимально задовольняє вимогам конкретного випадку, – ключ до успіху.

ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1 Дайте визначення біоматеріалам.
- 2 Приведіть класифікацію біоматеріалів.
- 3 Охарактеризуйте взаємодію біоматеріалів зі тканинами.
- 4 Наведіть вимоги до біоматеріалів.
- 5 Дайте визначення біокераміці та біокомпозитам.
- 6 Приведіть біоматеріали на основі кальцію фосфатів.

- 7 Наведіть основні методи одержання ГА.
- 8 Що таке кальційфосфатні цементи. Який механізм їх дії.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Хімічні технології і хімічна промисловість України / Під редакцією І.Р.Юхновського. – Київ, 1998. – 171 с.
2. Развитие химической технологии на Украине / Под редакцией И.А. Шека. – Киев: Изд-во Наукова думка, 1976. – 314 с.
3. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
4. Мельников Б.І. Технологія тонкого неорганічного синтезу. – Дніпропетровськ, 2000. – 140 с.
5. Физико-химический анализ основа направленного неорганического синтеза / Е.И. Ардашникова // Соровский образовательный журнал. – том 8. – №2, 2004. – С. 30-36.
6. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
7. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
8. Балабанов В.И. Нанотехнологии – наука будущего. – М.: Эксмо, 2009. – 180 с.
9. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах / И.П. Суздалев, В.Н. Буравцев, Ю.В. Максимов // Российский химический журнал. – т. XLV. – № 3, 2001. – С. 66-73.
10. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси, пер. с япон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
11. Наносистемы. Наноматеріали / Волков В., Ковальчук Є. П., Огенко В. М., Решетняк В. О. Нанохімія. – Київ: Наукова думка, 2008. – 424 с.
12. Гаврилова Л.Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов: Учебное пособие.: Екатеринбург, 2008. – 74 с.
13. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 228 с.
14. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
15. Металлокластеры / М.С. Шапник // Соровский образовательный журнал. – №5, 1999. – С. 54-59.
16. Иншаков О.В., Фесюн А.В. Политика развития нанотехнологий: Российский и зарубежный опыт. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 46 с.
17. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – Москва: Наука, 2005. – 204 с.

18. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины / С.М. Баринов // Успехи химии, том 79. – №1, 2010. – С. 14-32.