

Студент гр. 104138 Савченко А.И.
Научный руководитель – Яглов В.Н.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

Структура и дисперсность (распределение зерен по размерам), а, следовательно, и свойства наноматериалов зависят от способа их получения:

1. **Газофазный синтез** (конденсация паров). Изолированные частицы обычно получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Это самый простой способ получения нанокристаллических порошков. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют сегрегации (кластеры). Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

2. **Плазмохимический синтез**. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000 – 8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугвого, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

3. **Осаждение из коллоидных растворов**. Обычный способ получения наночастиц с помощью коллоидных растворов заключается в их синтезе из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Так нанокристаллические порошки сульфидов получают с помощью реакции сероводородной кислоты H_2S или сульфида Na_2S с водорастворимой солью металла. Например нанокристаллический сульфид кадмия CdS получают осаждением из раствора перхлората кадмия и сульфида натрия; рост размеров наночастиц прерывают скачкообразным увеличением pH раствора.

4. **Термическое разложение и восстановление**. При термическом разложении используют обычно сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Получение высокодисперсных металлических порошков методом термического разложения формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470-530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм.

5. **Механосинтез**. Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов. В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация поля напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов.

6. **Детонационный синтез и электровзрыв**. Существует еще один вид механического воздействия, который одновременно создает условия как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования.

ния. Это ударная волна. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа получают нанокристаллические алмазные порошки со средним размером частиц 4 нм. Более технологично получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода. Детонация взрывчатых веществ, т.е. энергия взрыва, достаточно широко, используется для осуществления фазовых переходов в веществах и детонационного синтеза. Детонационный синтез, как быстро протекающий процесс, позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль приобретают кинетические процессы.

7. **Упорядочение нестехиометрических соединений как метод создания наноструктуры.** Монокарбиды переходных металлов MC_y входят в группу сильно нестехиометрических соединений. В неупорядоченном состоянии монокарбиды MC_y имеют кубическую структуру и могут содержать до 50% структурных вакансий в неметаллической подрешетке. При температуре ниже 1300 К структура становится неустойчивой и в нестехиометрических карбидах происходят фазовые переходы беспорядок-порядок, приводящие к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами. Если охлаждение осуществляется быстро, то процесс упорядочения не успевает закончиться и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые с течением времени приводят к растрескиванию кристаллов и образованию наночастиц.

УДК 691.168

Синтез цинковых мыл на основе соапстока

Студент гр. 104429 Макаревич В.А.
Научные руководители – Шнып И.А., Лукьянова Р.С.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Соапсток – побочный продукт, получаемый в процессе рафинирования растительных масел, в частности, при производстве маргарина. Соапсток представляет собой водный раствор натриевых солей жирных кислот, содержащий дополнительно триглицериды (нейтральные жиры), фосфолипиды, красящие вещества и другие компоненты исходных жиров и масел. Согласно ТУ РБ 190239501.034-2002, в соапстоке – массовая доля общего жира не менее 25,0%, массовая доля натриевых солей жирных кислот – не менее 15,0%, остальное – вода и другие примеси (~ 60%).

При производстве строительных материалов важно получить материалы с минимальным водопоглощением, т.к. именно водопоглощение материала во многом определяет ряд физико-технических показателей, таких как морозостойкость, трещиностойкость, коррозионная стойкость и т.д. Под влиянием губительного действия влаги атмосферы происходит постоянное разрушение всех видов строительных материалов: камня, бетона, кирпича, известняка, дерева, гипса. Поэтому повышение атмосферостойкости строительных материалов и конструкций, главным образом защита их от действия влаги, - является большой народнохозяйственной задачей.

Известно, что мыла – соли высших жирных кислот: $R - COOMe$ и $(R - COO)_2Me$ - обладают поверхностно-активными свойствами и снижают водопоглощение обработанных ими материалов, т.е. придают им гидрофобные свойства. Особенно высокие показатели гидрофобизации показали стеараты и олеаты щелочноземельных металлов, которые стабильны во времени, не подвергаются деструкции в цементных бетонах. Наиболее высокое гидрофобное действие оказывал стеарат цинка, который позволил получить минерально-шлаковую композицию с добавкой ~ 2,4% стеарата цинка с пониженным водопоглощением при экспонировании в воде до 8 месяцев. Стеарат цинка также активизирует набор прочности при длительном водном твердении.

В качестве источника для выделения высших жирных кислот (ВЖК) и их натриевых и цинковых солей нами использован постоянно возобновляемый и относительно дешевый отход маргаринового производства, соапсток.

Процесс получения мыл осуществлялся в 2 стадии:

1. Проводился щелочной гидролиз жировых компонентов соапстока насыщенным при комнатной температуре раствором $NaOH$, с двукратным избытком щелочи. Процесс проводился при нагревании реакционной смеси на водяной бане при постоянном перемешивании. При этом образовался ~ 60%-водный раствор Na -мыла в виде вязкой темнокоричневой массы;

2. Проводился процесс обменного разложения Na -солей насыщенным раствором хлорида цинка при комнатной температуре. Выделялись цинковые мыла в виде серой очень густой массы или в виде серо-зеленого осадка, хорошо отделяемого от водного слоя.