

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

**Разработка метода нанесения окрашенных покрытий на микрочастицы
алюминия**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности Института химии

Бобровой Лолиты Алексеевны

Научный руководитель

в.н.с., к.ф.-м.н., доцент .

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

А.А. Сердобинцев

инициалы, фамилия

д.т.н., профессор.

Ю.Я. Печенегов

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2018

ВВЕДЕНИЕ

Выпускная квалификационная работа содержит 50 страниц, 9 таблиц, 39 рисунков и 25 литературных источников.

Цель работы: разработка метода нанесения окрашенных покрытий на микрочастицы алюминия для создания окрашивающего пигмента для энергосберегающей краски.

В современном мире энергосбережение является актуальной задачей. Мероприятия по энергосбережению направлены на уменьшение потребления топлива, тепловой и электрической энергии.

Энергосберегающая краска может способствовать уменьшению потребления тепловой или электрической энергии. Краски данного типа рассеивают поглощаемое объектом тепловое излучение. Если подобной краской покрыта наружная поверхность объекта, то объект в периоды повышенной солнечной активности меньше нагревается и, соответственно, тратится меньше электроэнергии на его охлаждение. Если энергосберегающей краской покрыть внутреннюю поверхность помещения, то она будет способствовать сохранению тепла внутри помещения, следовательно, меньший расход тепловой и других видов энергий.

В настоящее время разработано 2 типа энергосберегающих красок: краски с наполнителем в виде полых микросфер и краски с алюминиевой пудрой в составе (краска серебрянка).

В состав красок первого типа входят: полые микросферы, акриловое связующее, пигмент, вода. Микросферы диаметром 10-200 мкм обычно изготавливаются из керамики или стекла. Подобные краски экологичны, защищают обработанную поверхность от влаги, коррозии, развития грибков и бактерий, обеспечивают снижение теплопотерь до 40%. Недостатки: высокая цена и большой расход, который вызван тем, что для достижения максимального эффекта по снижению теплопотерь краску нужно наносить не менее, чем в 3 слоя, каждый из которых сохнет в течение суток.

В красках второго типа используется пигментная алюминиевая пудра (ПАП). Эта краска выдерживает температуру до 400°C, нетоксична, быстро высыхает. Кроме того, она значительно дешевле красок на основе полых керамических микросфер. Сейчас краски на основе ПАП доступны потребителю только в серебряном цвете.

Для достижения поставленной цели выпускной квалификационной работы необходимо было выполнить следующие задачи:

1. Составить аналитический обзор литературы по существующим методам окрашивания алюминиевых частиц;
2. Осуществить практическую апробацию рассмотренных методов;
3. Разработать оригинальный метод нанесения окрашенных покрытий на микрочастицы алюминия;
4. Проанализировать оптические свойства полученных образцов.

Выпускная квалификационная работа состоит из двух глав: «литературный обзор» и «экспериментальная часть».

Литературный обзор состоит из трех разделов:

1. Классификация алюминиевой порошковой продукции
2. Методы нанесения окрашенных покрытий на основе диоксида кремния
3. Анодирование алюминиевых микрочастиц

Экспериментальная часть состоит из пяти подразделов:

1. Создание окрашенных покрытий на микрочастицах алюминия с помощью эфиров ортокремниевой кислоты и ксантенового красителя
2. Подготовка и проведение процесса анодирования алюминиевой пудры
3. Квантово-химические расчеты энергий адсорбции катионов органических красителей на поверхности анодного оксида алюминия
4. Анализ результатов эксперимента

5. Создание окрашенного покрытия на пигментной алюминиевой пудре на основе тристеарина

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** представлен литературный обзор по существующим методам окрашивания алюминия и алюминиевых частиц. В литературном обзоре приведена классификация алюминиевой порошковой продукции и обоснован выбор пигментной алюминиевой пудры марки ПАП-2 для дальнейших экспериментов. Рассмотрен метод нанесения на микрочастицы алюминия оболочек из диоксида кремния путем основного гидролиза простых эфиров ортокремниевой кислоты с последующей прививкой к полученной оболочке флуоресцентного ксантенового красителя флуоресцеин изотиоцианата (FITC) посредством 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES). Также описаны методы анодирования алюминиевых микрочастиц.

Глава 2 содержит экспериментальную часть выпускной квалификационной работы и представлена тремя разделами.

В **Разделе 2.1** описаны проведенные эксперименты по покрытию алюминиевой пудры оболочкой из диоксида кремния. Наиболее применяемым источником диоксида кремния из класса простых эфиров ортокремниевой кислоты служит тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты – тетраэтоксисилан (TEOS).

Для эксперимента создали 4 реакционные системы, состав которых различался содержанием TEOS. В реакционные системы был добавлен окрашивающий раствор на основе APTES и FITC. Полный состав реакционных систем: 10 мг алюминиевой пудры; 2 мл изопропилового спирта; 50 мкл основного катализатора (25% водного р-ра NH_3); 5, 10, 15 и 20 мкл TEOS соответственно в 1-4 микропробирки; 2 мкл окрашивающего раствора.

Окрашивающий раствор состоит из: 1 мг FITC; 1 мкл APTES; 50 мкл диметилсульфоксида.

Суть метода заключается в том, что очищенные от загрязнений микрочастицы алюминия диспергируют в растворе ТЭОС в спирте и добавляют основной катализатор (25% водный раствор аммиака).

За счет содержащейся в реакционной смеси воды происходит гидролиз ТЭОС. Продуктом полного гидролиза молекулы ТЭОС являются 4 молекулы этанола и молекула ортокремниевой кислоты, которая легко сорбируется на поверхности алюминиевой частицы. Адсорбированные на поверхности алюминиевых частиц молекулы ортокремниевой кислоты вступают друг с другом в реакцию поликонденсации и в результате действия основного катализатора образуется разветвленный полимер (рисунок 1).

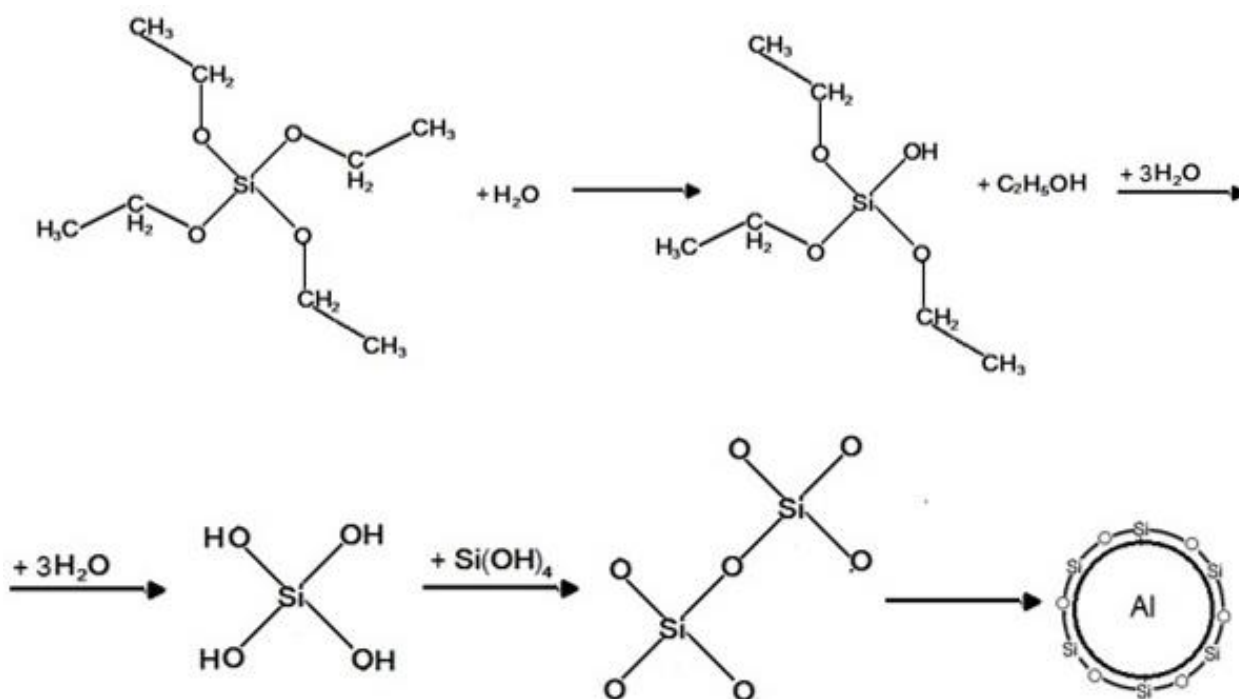


Рисунок 1-Механизм образования на микрочастицах алюминия оболочки из диоксида кремния.

В результате проведенных экспериментов получили неравномерно окрашенные частицы алюминия, с цветом на границе чувствительности визуального восприятия.

Для выяснения причин, пудру после эксперимента исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). На полученных изображениях (рисунок 2) видно, что на поверхности алюминия образовалось неравномерное покрытие, состоящее из сферических субмикронных частиц SiO₂.

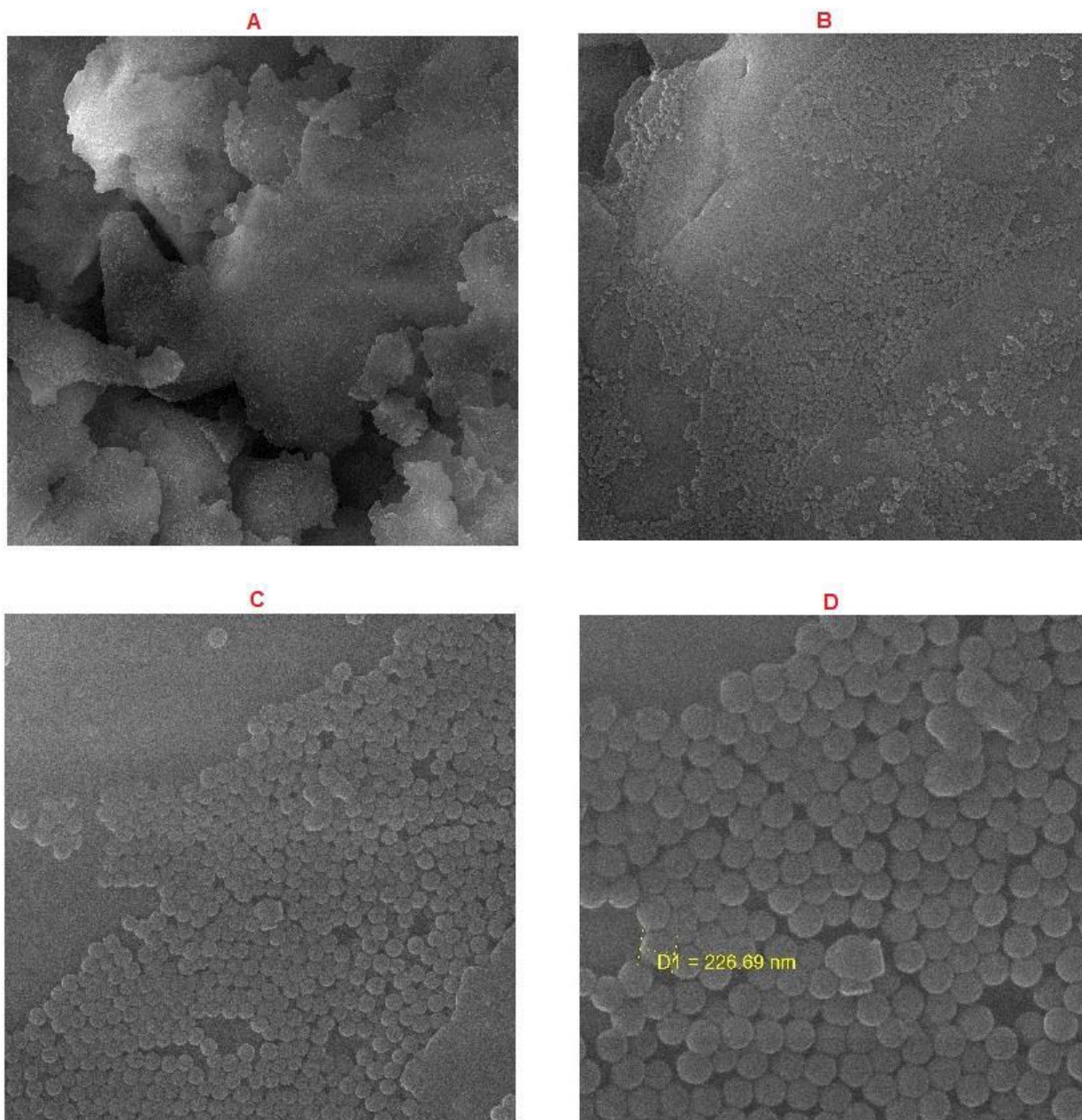


Рисунок 2- Изображения со сканирующего электронного микроскопа частиц алюминиевой пудры, локально покрытой субмикронными частицами SiO₂. Фотография А- увеличение 5 кх, В- увеличение 20 кх, С – увеличение 50 кх, D- увеличение 100 кх.

Это известный процесс, описанный во множестве статей. Таким образом, вместо сплошного монослоя SiO₂ на поверхности микрочастиц алюминия присутствует локальное покрытие из сферических частиц диоксида кремния. Это может быть связано с неправильной формой частиц пудры. Исследователи, проводившие эксперименты по нанесению на металлы оболочки из диоксида кремния, использовали субмикронные сферические

частицы. Кроме того, могли повлиять жировые добавки, наносимые на алюминиевую пудру в процессе производства, которые не удалось полностью отмыть при процедуре обезжиривания. Вследствие неполного покрытия микрочастиц алюминия оболочкой на основе диоксида кремния, прививка системы APTES + FITC тоже прошла неравномерно, с меньшей плотностью, чем ожидаемая, из-за этого окрашивание получилось слабовыраженным.

В разделе 2.2 описаны эксперименты по анодированию алюминиевой пудры, квантово-химические расчеты предложенных для окрашивания оксидной пленки зеленых катионных красителей и анализ полученных результатов.

Наиболее распространенным методом нанесения окрашенных покрытий на алюминий является анодирование и последующая пропитка анодной оксидной пленки органическими красителями или осаждение в поры анодной пленки неорганических красителей. Поэтому для алюминиевых частиц была исследована возможность анодирования и окрашивания органическими красителями.

Известно, что окрашивание анодного оксида алюминия органическими красителями основано на явлении адсорбции красителей в порах оксидной пленки. Так как частичный электростатический заряд поверхности оксида алюминия отрицательный, то были подобраны катионные красители и проведены квантово-химические расчеты энергии адсорбции красителей на поверхности анодного оксида алюминия.

Оптимизация геометрии молекул красителей проводилась методом DFT B3LYP в базисах 3-21G и 6-31G(d,p). Для оптимизации геометрии выбран метод теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного потенциала Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP), так как неэмпирические расчеты крупных молекул в большом базисе часто дают более точные результаты, чем полуэмпирические методы. Это связано с тем, что в неэмпирических методах рассчитываются все необходимые двухэлектронные интегралы, а в полуэмпирических методах вводятся приближения,

позволяющие рассматривать только валентные атомные орбитали, благодаря чему количество рассчитываемых интегралов значительно сокращается. Кроме того, в полуэмпирических методах одноэлектронные интегралы и интегралы перекрывания оцениваются исходя из экспериментальных данных. Оптимизация геометрии молекулы предваряет все остальные расчеты, так как в ходе этого расчета происходит многократное вычисление волновой функции и энергии молекулы с целью поиска минимума полной энергии молекулы. При оптимизации может быть получен не глобальный минимум энергии, а локальный минимум поверхности потенциальной энергии молекулы, поэтому рассчитывались также колебательные спектры молекул. Отсутствие отрицательных частот в рассчитанных колебательных спектрах молекул красителей позволяет сделать вывод, что найден истинный минимум на поверхности потенциальной энергии, что подтверждается литературными данными.

Расчеты энергии адсорбции молекул красителя на единице поверхности анодного оксида алюминия проведены на базе ПО Hyperchem 7.0 полуэмпирическим методом ZINDO/1, который применяется для расчета, в том числе и энергии адсорбции, в молекулярных системах, содержащих атомы металлов.

Оптимизировать геометрию и рассчитать свойства единицы реакционной поверхности анодного оксида алюминия удалось методом ZINDO/1(рисунок 3). Полученная геометрия подтверждается литературными данными.

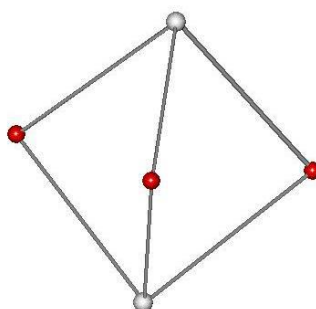


Рисунок 3- Оптимизированная геометрия единицы поверхности АОА.

При оптимизации геометрии единицы поверхности анодного оксида алюминия методом DFT в различных базисах геометрические характеристики (длины связей, величины валентных углов) оказались завышены. На этом основании молекулярные свойства молекул красителей при фиксированной геометрии были вычислены методом ZINDO/1 с учетом электронной корреляции.

Для расчета были взяты красители: Метиловый зеленый, Метиленовый зеленый и Янус зеленый В. В программе были построены модели адсорбционных систем: краситель + молекула оксида алюминия (рисунок 4). Расчет показал, что среди выбранных красителей на поверхности анодированного алюминия будет сорбироваться только катион Метилового зеленого, энергия адсорбции которого составила 39428 ккал/моль.

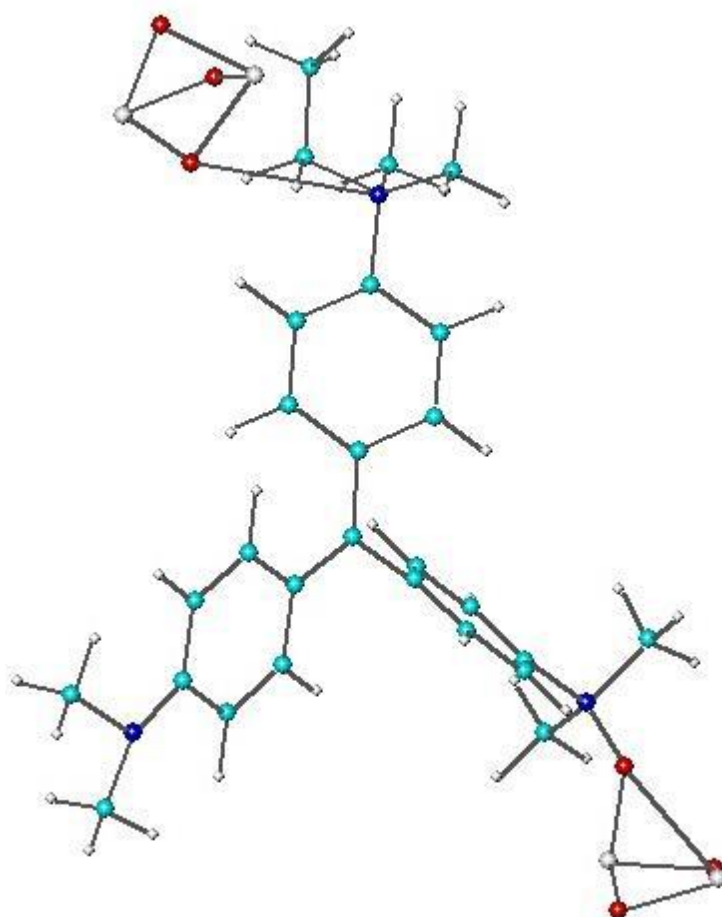


Рисунок 4 – Адсорбционная система «Молекулы оксида алюминия- катион красителя Метиловый зеленый».

Были проведены эксперименты по анодированию частиц алюминиевой пудры. Применялась пигментная алюминиевая пудра марки ПАП-2.

После анодирования пудру промыли и поместили на 1 час в раствор красителя Метиловый зеленый при температуре 70°C. На 200 мл воды взяли 0,2г красителя. После окрашивания алюминиевую пудру осадили из раствора на центрифуге и слили раствор красителя. Визуально пудра приобрела зеленый оттенок, но после однократной промывки в воде весь краситель перешел в воду. Это могло произойти из-за неполной очистки поверхности микрочастиц от жировых добавок.

В разделе 2.3 описан разработанный метод нанесения окрашенных покрытий на микрочастицы алюминия на основе тристеарина.

В соответствии с ГОСТ 5494-95 алюминиевую пудру на производстве покрывают стеарином и этот жировой слой имеет очень хорошую адгезию к частицам алюминия и даже многоступенчатая система отмывки не позволяет полностью очистить алюминиевую пудру. В связи с этим было принято решение попробовать нанести окрашенный стеарин на частицы алюминия и таким образом создать зеленый пигмент.

Тристеарин можно окрасить жирорастворимыми красителями. Зеленые жирорастворимые красители относятся к классу антрахиноновых, но они дороги, поэтому в целях удешевления технологии производства зеленого пигмента был выбран смесевой жирорастворимый краситель, состоящий из триарилметанового красителя (Синий Блестящий FCF) и азокрасителя (Тартразин). Молекулы, входящие в состав используемого красителя, полярны и относятся к группе кислотных красителей.

В программе Hyperchem 7.0 полуэмпирическим методом AM1 были получены карты электростатических потенциалов молекул красителей и тристеарина, на основании которых была подтверждена возможность окрашивания тристеарина данным смесевым красителем.

В результате получили четыре окрашенных образца (рисунок 5), которые представляют собой зеленую пасту с различным содержанием алюминиевой пудры (от 0,3 до 0,6 г).

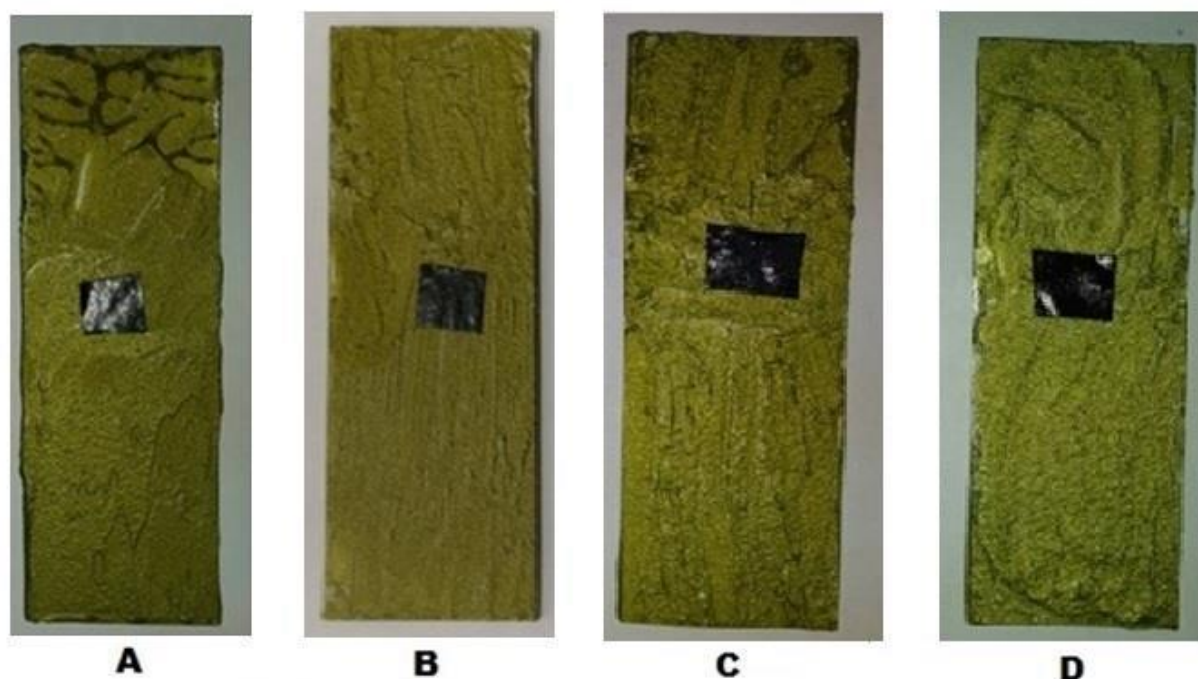


Рисунок 5 - Образец А содержит 0,3 г алюминиевой пудры; в образце В 0,4 г; в образце С 0,5 г пудры; в образце D 0,6 г пудры.

Полученные пасты нанесли на предметные стекла. Такой формат образцов был выбран для удобства дальнейшего тестирования. Как видно из рисунка, образцы имеют выраженный зелёный цвет. Однако визуальное восприятие не может служить объективной характеристикой, поэтому были проведены исследования образцов с помощью спектрофотометра для получения объективных характеристик в видимом диапазоне. Измерили спектры диффузного отражения полученных образцов окрашенных частиц алюминия в диапазоне 450-1100 нм. Спектры показали, что введение в образец дополнительного количества алюминиевой пудры практически не изменяет его зрительное восприятие.

С помощью тепловизора была исследована способность образцов А-D уменьшать температуру покрытого ими объекта, рассеивая попадающее излучение.

Эксперимент проводился с помощью тепловизионной камеры и ПО IRBIS3, предназначенного для управления тепловизионной камерой и анализа термографических изображений.

На основании полученных данных об изменении видимой в тепловизоре температуры образца и значений массовых концентраций алюминиевой пудры в образце построили график зависимости изменения температуры поверхности образца от содержания алюминия в составе (рисунок 6).

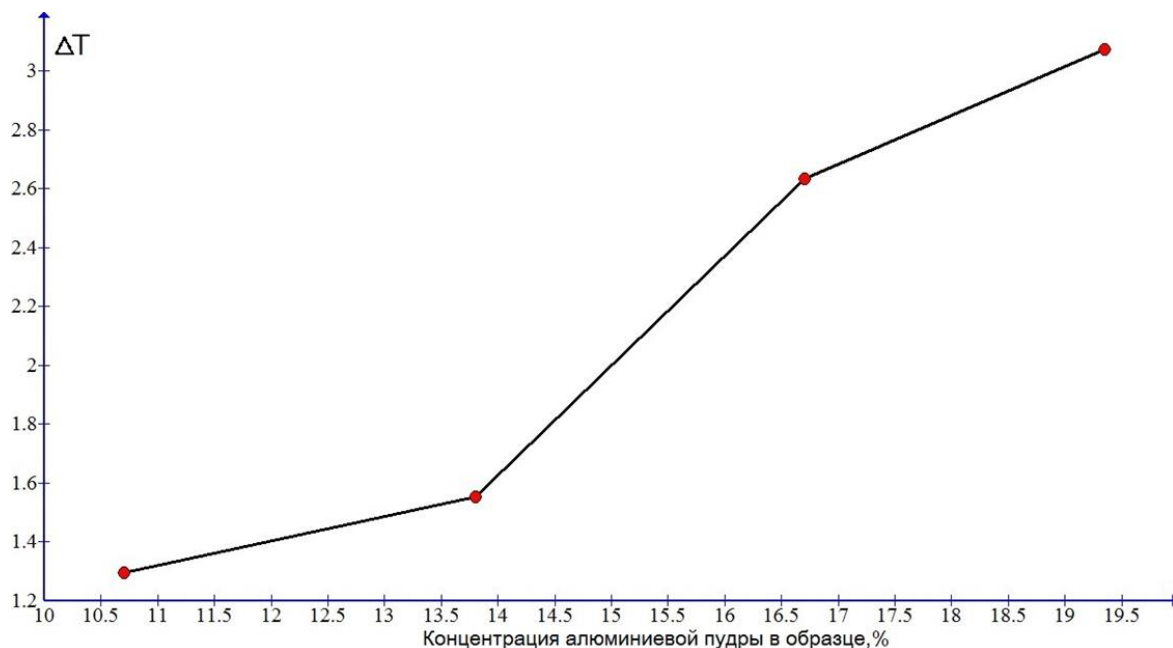


Рисунок 6- График зависимости уменьшения наблюдаемой в тепловизоре температуры образца от содержания алюминиевой пудры в его составе.

По значению ΔT можно сделать вывод о том, как изменяется наблюдаемая температура образца в тепловизоре в зависимости от количества алюминиевой пудры и, соответственно, его излучающая способность.

Представленный график показывает, что с увеличением массовой концентрации пудры в образце уменьшается его наблюдаемая в тепловизоре температура и, следовательно, излучающая способность.

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы опробованы рассмотренные в литературном обзоре методы нанесения окрашенных покрытий на частицы алюминия и разработан собственный метод окрашивания микрочастиц алюминия.

Преимущества разработанного метода получения окрашивающего пигмента на основе алюминия для энергосберегающих красок:

- 1) Позволяет получать предложенный пигмент на заводах, производящих алюминиевую порошковую продукцию;
- 2) Не требует изменения существующих технологических схем производства алюминиевой пудры;
- 3) Минимальное количество необходимых дополнительных материалов для получения нового класса продукции;
- 4) Возможность использования дешевых красителей для создания окрашивающего пигмента.