

Особенности формирования наночастиц Al в полимерных суспензиях на основе Na-КМЦ из микрочастиц Al

Антонова Н. М.^{1,†}, Бабичев А.П.²

¹Каменский институт (филиал) Южно – Российского государственного технического университета (НПИ), г. Каменск

²Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону

[†] melnik1@rambler.ru

The characteristics of Al nanoparticle formation from Al microparticles in polymer suspensions based on Na-CMC

N.M. Antonova, A.P. Babichev

Kamensky Institute of the South - Russian State Technical University, Kamensk
Don State Technical University, Rostov-on-Don

Рассчитаны величины энергии активации вязкого течения суспензий с микрочастицами Al размерами менее 40 и 10 мкм в водных растворах полимера натрия – карбоксиметилцеллюлозы. При уменьшении размеров частиц Al энергия активации уменьшается, водородные связи разрушаются, что подтверждено методами ИК – спектроскопии. Показано, что Al –содержащие наночастицы, сформированные в суспензиях, имеют морфологию трубчатых структур размерами до 150 нм и агрегированы в объемные структуры размером до 1,5 мкм.

Ключевые слова: наночастицы алюминия, суспензия, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, энергия активации.

The values of activation energy for viscous flow of suspensions with microparticles of Al having sizes less than 40 and 10 μm in water solutions of Na-carboxymethylcellulose polymer are calculated. With a decrease of the Al particle sizes the activation energy decreases, the hydrogen bonds are broken that is confirmed by the methods of infrared spectroscopy. It is shown that Al containing nanoparticles formed in suspensions have a morphology of tubular structures with sizes about 150 nm and are agglomerated to bulk structures with sizes up to 1.5 μm .

Key words: aluminum nanoparticles, suspension, natrium-carboxymethylcellulose, activation energy.

1. Введение

Материалы, содержащие наночастицы, находят применение во многих областях науки и техники. Модификация защитных покрытий малыми добавками наночастиц приводит к улучшению их физико-механических, барьерных, трибологических свойств. Изучен синтез гибридных наноразмерных материалов на основе стабилизирующих полимерных матриц при взаимодействии водных растворов полисахаридов с ионами металлов [1]. Исследований, касающихся возможности получения металлосодержащих наноразмерных частиц (НРЧ) в водных растворах полимеров, при введении в них непосредственно микрочастиц металлов, крайне мало [2]. Задача получения наночастиц при использовании мелких фракций металлических порошков простыми и дешевыми методами является актуальной.

Ранее нами были получены Al – содержащие НРЧ [3], изготовленные из суспензий водного раствора полимера натрия - карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с частицами порошка алюминия марки АСД-1, микродобавками порошка Со, и изучены особенности их стро-

ения. Порошок Со был выбран в качестве катализатора на основании литературных данных [2]. Методами РФА, РЭМ и ИК - спектроскопии было установлено, что в НРЧ присутствует Al, а полимерная матрица Na-КМЦ сохраняется без кардинальных трансформаций [3]. Полученные композиты содержали как вновь образованные наноструктуры, так и сравнительно крупные микрочастицы исходного порошка Al. Настоящая работа является продолжением проведенных исследований. В ходе предварительных исследований было выявлено, что на однородность полученных НРЧ в значительной мере влияют размер частиц Al, интенсивность межмолекулярных взаимодействий, характеристикой которых является величина энергии активации вязкого течения [4], подвижность структурных элементов в процессе вязкого течения, и как следствие, реологические свойства водных растворов Na-КМЦ. В настоящей работе проведено исследование структурообразования Al-содержащих НРЧ, полученных при взаимодействии полимерной суспензии Na-КМЦ с алюминиевыми порошками АСД-1 (размер частиц $d < 40$ мкм), АСД-6 ($d < 10$ мкм).

Целью работы являлось изучение влияния реологических свойств суспензий на формирование металлоорганических НРЧ, обладающих сравнительно однородной структурой и не содержащих исходных микрочастиц алюминия.

2. Материалы и методики исследований

Исследовали гелеобразный 2,9 % водный раствор очищенного порошка Na – КМЦ без добавок и суспензии, полученные смешиванием раствора Na – КМЦ с частицами металлических порошков АСД-1, АСД-6. Рассев металлических порошков производился на электростатическом анализаторе ЭЛСА-2. Соотношения компонентов (табл. 1) и температурный режим были выбраны на основании данных, полученных в ходе предварительных исследований. НРЧ получали высушиванием суспензий на фторопластовых подложках при температуре $(70 \pm 1)^\circ \text{C}$ до постоянного веса.

Реологические характеристики суспензий получали на ротационном вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO. Измерения проводили при температурах 298,0 К, 313,0 К и 333,0 К в диапазоне вязкости 6,219 ... 1,212 Па·с.

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) регистрировали на спектрофотометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в интервале $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Морфологию и элементный состав исходных и полученных в эксперименте порошков с НРЧ, исследовали с помощью электронно-сканирующих микроскопов Quanta 200 на оборудовании ЦКП «Нанотехнологии ЮРГТУ (НПИ)» и Hitachi S – 5500 (институт химии ДВО РАН).

3. Результаты и их обсуждение

Полученные ранее НРЧ [3] изготавливались с использованием очищенного порошка Na-КМЦ из целлюлозы Байкальского ЦБК, порошка алюминия АСД – 1 и микродобавок порошка кобальта. Однако, у «мокрого» способа формирования НРЧ в присутствии кобальта имеется существенный недостаток: микродобавки Со, выступающего в роли катализатора, затруднительно распределить в суспензии равномерно. Синтез струк-

турно - однородных наночастиц в таких суспензиях невозможен. Наряду с этим известно, что элементный состав полимерного порошка Na-КМЦ в значительной мере обусловлен исходным природным древесным сырьем, а порошок Na-КМЦ нередко содержит малые количества металлов, в том числе и кобальт. При анализе элементного состава очищенного порошка Na-КМЦ, изготовленного из целлюлозы Байкальского ЦБК, было выявлено, что в образце преобладают углерод, кислород, натрий, хлор и отсутствует кобальт. Поэтому для дальнейших исследований использовался порошок Na-КМЦ, изготовленный из целлюлозы Сяйского ЦБК, имеющий близкий к Байкальской целлюлозе элементный состав, но содержащий дополнительно Со в количестве 0,55 мас. %. Внешнее добавление порошка кобальта при этом не производили.

Для установления интенсивности межмолекулярного взаимодействия в композициях определялись значения кажущейся энергии активации вязкого течения. Зависимость эффективной вязкости в области обратных температур T^{-1} для диапазона $T=298,0\text{--}333,0 \text{ К}$ в полулогарифмической шкале координат приведена на рис. 1. Полученные зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ близки к линейным, поэтому для систем на основе водных растворов Na-КМЦ рассчитаны кажущиеся энергии активации вязкого течения [4] в указанном диапазоне температур по уравнению:

$$\eta = A \cdot e^{\Delta E/RT},$$

где ΔE - кажущаяся энергия активации вязкого течения, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, A - константа. Значения энергии активации представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что в суспензиях с наполнителем АСД-1 значение ΔE значительно больше, а в суспензиях с АСД-6 меньше, чем в водном растворе Na-КМЦ.

При анализе ИК – спектров основное внимание уделено анализу интенсивностей полос в области валентных колебаний ОН – групп ($3200 - 3800 \text{ см}^{-1}$). Из рис. 2-3 видно, что в области $3400 - 3800 \text{ см}^{-1}$ ИК – спектры практически идентичны. В спектрах порошка Na-КМЦ и порошков с НРЧ присутствует полоса поглощения в области $3350\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой полосы для порошка с НРЧ из состава 2 (3290 см^{-1}) значительно

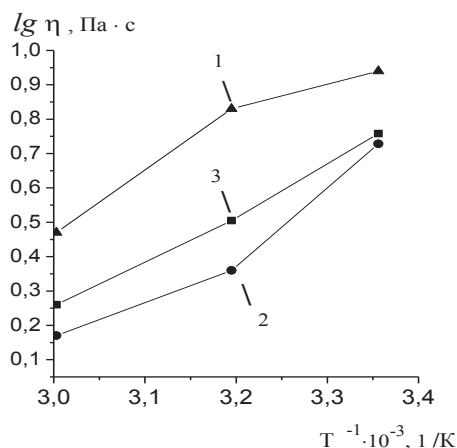


Рис. 1. Изменение вязкости суспензий в режиме нагрева ($\omega=30 \text{ об/мин}$).

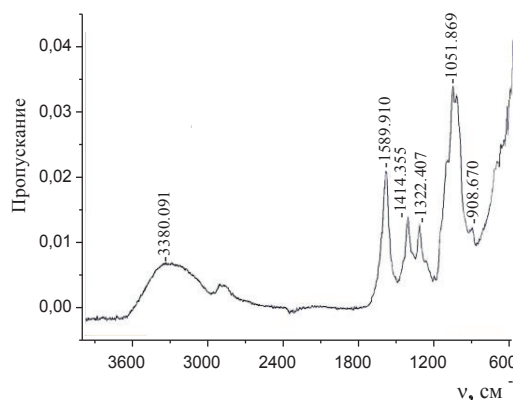


Рис. 2. ИК-спектр порошка Na-КМЦ.

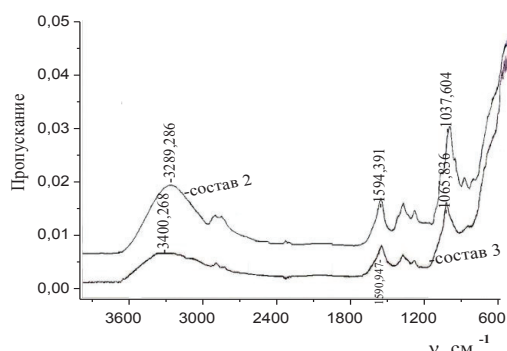
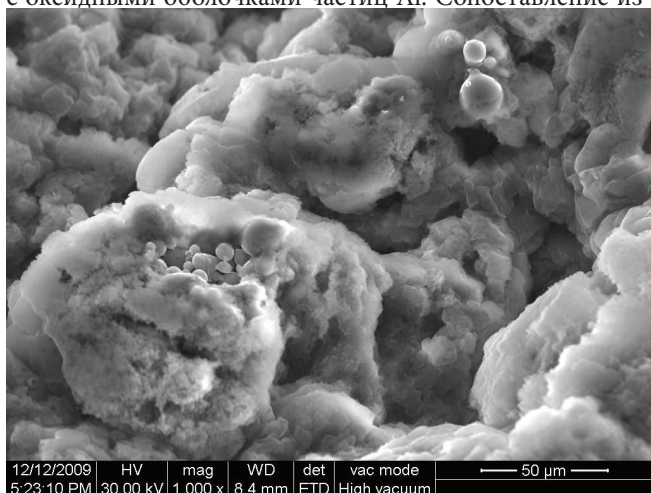


Рис. 3. ИК-спектры порошков НРЧ.

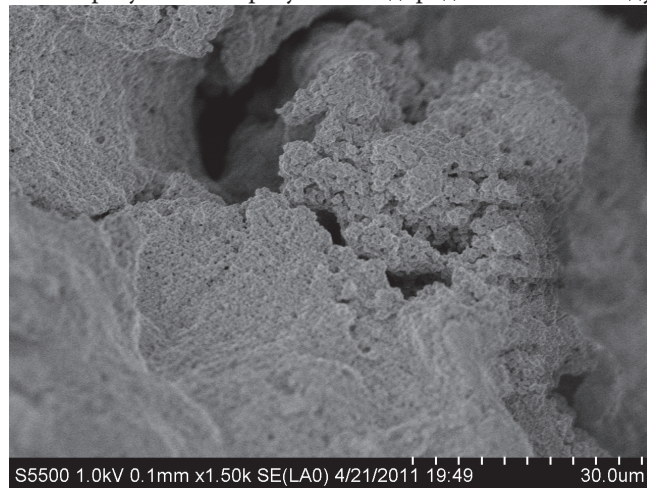
выше, а для состава 3 – ниже, чем у исходного порошка Na-КМЦ. Полоса поглощения в области 1590 см^{-1} , присутствующая во всех спектрах, соответствует группе $\text{C}=\text{O}$ при внутримолекулярной водородной связи, на что указывает широкая полоса поглощения в области $3350\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы 1590 см^{-1} по сравнению со спектром Na-КМЦ в обоих случаях уменьшается, что свидетельствует о нарушении внутримолекулярных водородных связей непосредственно между макромолекулами полимера в суспензиях с металлическими наполнителями [5]. Эти полосы характеризуют участие гидроксильных групп макромолекул во взаимодействии с оксидными оболочками частиц Al. Сопоставление из-

менений величин ΔE и данных ИК - спектроскопии позволяет сделать вывод, что в суспензии с крупной фракцией порошка алюминия (менее 40 мкм) превалируют водородные связи, участвующие во взаимодействии с оксидными оболочками алюминия и макромолекул полимера между собой. В НРЧ - порошке, изготовленном из суспензии с более мелкой фракцией алюминия (менее 10 мкм) таких связей значительно меньше.

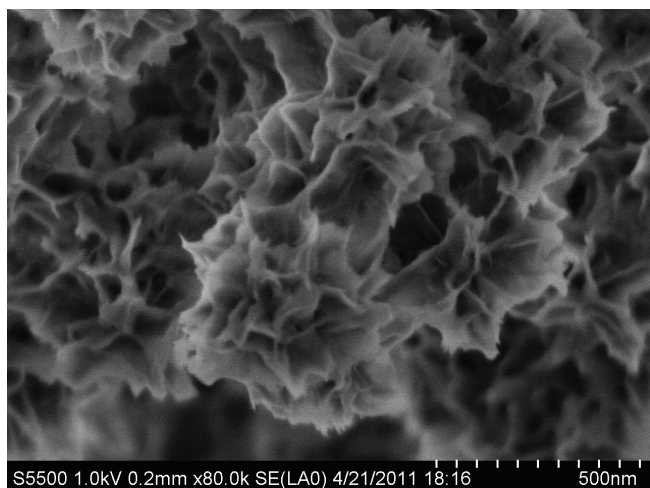
Механизм образования НРЧ в суспензии может быть следующим. Растворы Na-КМЦ представляют собой ассоциаты стержнеобразных макромолекул со свернутыми в клубки макромолекулами. Рост температуры приводит к разворачиванию клубковых макромолекул и увеличению активных звеньев, доступных для возможных связей с соседними макромолекулами и растворителем водой. Микрочастицы Al, взаимодействуя с Na-КМЦ, изменяют молекулярную подвижность цепей и увеличивают структурированность раствора. Специфика реологического процесса обусловлена химическим строением макромолекул полимера, определяющим поведение полианионных макромолекул Na-КМЦ в водных системах и их взаимное отталкивание [6]. Жесткоцепные по своей конформационной структуре макромолекулы Na-КМЦ, отталкиваясь, образуют в суспензии полимерную матрицу с распределенными микрочастицами алюминия. В результате образуются водородные связи между



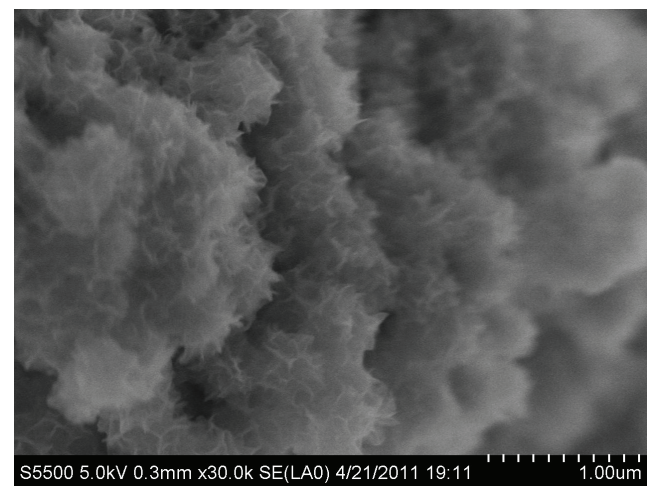
а)



б)



в)



г)

Рис. 4. Микрофотографии НРЧ: а) -из состава 2; б, в, г) –из состава 3.

активными гидроксильными группами макромолекул и гидроксокомплексами алюминия. В работе [3] было показано, что наряду с возникновением дополнительных водородных связей имеет место проникновение H_2O непосредственно к поверхности активного металла. Этому способствуют дефекты оксидной оболочки микрочастиц алюминия. На таких участках происходит своеобразное «вытравливание» частицы. РЭМ-анализ мелкой фракции порошка алюминия (менее 10 мкм) показал наличие частиц, размеры которых менее 0,1 мкм. Диффузионные затруднения в этом случае минимальны, и доминирует химико-механический эффект: разрыв оболочки приводит к проникновению H_2O непосредственно к поверхности активного металла и возникновению НРЧ, образованных алюминием, экранированным натрий - карбоксиметилцеллюзной оболочкой [3]. В суспензии с микрочастицами алюминия размерами менее 40 мкм превалируют взаимодействия посредством водородных связей. Таким образом, полученные структуры содержат исходные сравнительно крупные частицы Al (рис. 4 а) при применении крупной фракции (до 40 мкм) и практически не содержат исходных микрочастиц Al (рис. 4 б) при применении мелкой фракции (до 10 мкм) порошка алюминия. Детальное рассмотрение изображений структур, полученных из фракции размерами менее 10 мкм (рис. 4 в) показывает, что полученные наноразмерные частицы состоят из трубчатых структур. Базальтовое (внутри слоев) пространство трубок составляет 50÷150 нм, толщина стенки трубки - 3÷10 нм. Трубки собраны в обособленные рыхлые клубки размерами 0,3 мкм, а клубки, в свою очередь, в объемные агломераты до 1,5 мкм (рис. 4 г).

4. Выводы

1. Показана возможность получения наноразмерных алюминий – содержащих структур путем введения микрочастиц Al в водный раствор Na-КМЦ. Агломераты

полученных частиц достигают величины 1,5 мкм и состоят из трубчатых структур размерами до 150÷160 нм.

2. Установлено, что значение энергии активации вязкого течения суспензий с микрочастицами алюминия размерами до 40 мкм возрастает за счет водородных связей, доступных для взаимодействия в ОН - группах водного раствора полимера. При уменьшении размеров частиц Al до 10 мкм энергия активации уменьшается, водородные связи частично разрушаются, что подтверждено методами ИК – спектроскопии.

Литература

1. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой. Рос. хим.журн. 2002, Т. XLVI, № 5, С. 64-73.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
3. Антонова Н.М., Бабичев А.П., Дорофеев В.Ю. Особенности формирования структуры Al-содержащих нанокомпозитов при взаимодействии порошка АСД-6 с полимерной суспензией. Коррозия: материалы, защита. 2011, № 9, С. 40-44.
4. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996, 432 с.
5. Белаи Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 590 с.
6. Петропавловский Г.А. Гидрофильные и частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания целлюлозы. Л.: Наука, 1988, 298 с.