

О самоорганизации пор в полимерных пленках с диоксидом титана и микродобавками бемита

Н. М. Антонова

melnik1@rambler.ru

Каменский институт Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института) им. М.И. Платова, пр. К. Маркса 23, г. Каменск-Шахтинский, 347800, Россия

Рассмотрена возможность трансформации и упорядочивания структуры в процессе самоорганизации в композиционных пленочных материалах при добавлении наноразмерных частиц. Показана возможность генерации упорядоченных ячеек-пор в сформированных на фторопластовых подложках пленках, при добавлении наночастиц бемита (AlOOH) в полимерные суспензии натрия — карбоксиметилцеллюлозы с пластификатором глицерином и порошком диоксида титана. Морфологические особенности полученных ячеистых структур изучены методами растровой электронной микроскопии. Кольцевым методом Дю-Нуи определены значения поверхностного натяжения в наполненных суспензиях и исследовано влияние добавок бемита на его величину. Для оценки силы взаимодействия компонентов в системах рассчитаны значения краевого угла смачивания, величины работы адгезии, когезии и энергии смачивания в суспензиях. Изучены особенности самоорганизации в композиционных системах с микрочастицами диоксида титана и наночастицами бемита. Для оценки степени порядка в системе использована величина выборочной энтропии Шеннона. Выявлена корреляция наименьшей вариабельности энтропии Шеннона с формированием сравнительно однородных ячеек. Выборочная энтропия Шеннона принимает в этом случае минимальное значение $H=1,173$, а величина поверхностного натяжения $\sigma = 78,1$ мН/м. Определены сочетания соотношений компонентов в составе системы с наноразмерными частицами бемита и наполнителем диоксидом титана, обеспечивающие генерацию сравнительно однородных пор радиусом ≈ 300 мкм: $C_{\text{Na-КМЦ}}=100,00$ г; $C_{\text{ГЛИЦЕРИНА}}=3,25$ г; $C_{\text{НАПОЛНИТЕЛЯ}}=2,50$ г; $C_{\text{БЕМИТА}}=0,15$ г. Предложен сравнительно простой подход, позволяющий формировать ячеистые композиты при невысоких температурах: $50 \div 60^\circ\text{C}$. Полученные материалы могут использоваться как армирующие элементы, сорбенты, абразивы, подложки для высадки катализаторов.

Ключевые слова: натрий-карбоксиметилцеллюлоза, диоксид титана, суспензия, энтропия, бемит

About self-organizing pores in polymeric films with titanium dioxide and microadding of boehmite

N.M. Antonova

Kamensk institute of the South – Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute) named after M.I. Platov, 23 Karl Marx Avenue, Kamensk-Shakhtinskiy, 347800, Russia

The opportunity was considered of transformation and ordering of a structure in a process of self-organizing in film composites with addition of nanosized particles. The opportunity was shown of generation ordered cells-holes in films generated on fluoroplastic backings with addition of nanoparticles of boehmite (AlOOH) in polymeric suspensions of sodium-carboxymethylcellulose with a plasticiser of glycerin and titanium dioxide's powder. Morphological features of obtained vesicular structures were explored using raster-electron microscopy technique. Values of surface tension were determined using ring method DuNouy in filled suspensions and an influence of addition of boehmite on it's size was investigated. Values of a contact angle, value of work of adhesion, cohesion and energy of wetting in suspensions were calculated. Features of self-organizing were explored in composite systems with microparticles of titanium dioxide and nanoparticles of boehmite. The value of selective Shannon entropy was used for estimation of degree of order. Correlation of minimum variability of Shannon entropy was determined with generation of homogeneous cells by comparison. Selective Shannon entropy assumes a minimum value $H=1,173$ and a value of surface tension $\sigma = 78,1$ mn/m. Combinations of correlations of components were determined consisting of system with nanosized boehmites' particles and a titanium dioxide filling material, which enables generation homogeneous pores by by comparison with radius ≈ 300 μm : $C_{\text{sodium-carboxymethylcellulose}}=100,00$ g; $C_{\text{glycerin}}=3,25$ g; $C_{\text{filling material}}=2,50$ g; $C_{\text{boehmite}}=0,15$ g. The simple approach by comparison was proposed wich

allow to generate vesicular composite materials with low temperature 50-60 degrees. It is possible to use obtained materials as reinforcing element, sorbing agent, abrasive materials, backings for upsetting of contact substance.

Keywords: sodium-carboxymethylcellulose, диоксид титана, suspension, entropy, nanoparticles, boehmite

Введение

Изменение топологии поверхности полимеров, трансформация структуры, возникающая за счет самоорганизации мицеллярных растворов, позволяют создавать микропористые материалы и вызывают большой интерес исследователей [1—2]. Ранее нами были получены [3] композиционные пленочные материалы с упорядоченными ячейками размерами 250÷900 мкм из суспензий полимера натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na — КМЦ) с металлическим наполнителем — порошком алюминия марки АСД-1 и микродобавками наноразмерных частиц (НРЧ) алюминия и бемита. Образование и морфологические особенности НРЧ были описаны в работах [4—5]. Композиционные пленочные материалы, обладающие сравнительно упорядоченной структурой, сформированной в процессе самоорганизации металлонаполненной системы, представляют несомненный интерес и могут служить базовой основой для создания материалов с комплексом свойств, задаваемом на наноструктурном уровне. Большой интерес вызвал вопрос: насколько такой тип самоорганизации воспроизводим при использовании других видов наполнителей? Данная работа является продолжением исследований выполненных ранее [3—5].

Целью работы является выявление общих закономерностей в процессе самоорганизации ячеек-пор в пленочных структурах, формируемых из полимерных суспензий Na — КМЦ с дисперсным наполнителем — порошком диоксида титана и микродобавками наноразмерных частиц алюминия и бемита (AlOOH).

Материалы и методы исследований

Для получения образцов брали составы, полученные смешиванием гелеобразного 2,75% водного раствора очищенной Na — КМЦ с пластификатором глицерином, частицами порошка диоксида титана Ti —Pure Rutile R-706. Использовалась натрий — карбоксиметилцеллюлоза со степенью полимеризации СП=400 и степенью замещения СЗ=1,000. Микродобавками являлись композиционные наноразмерные структуры, содержащие алюминий, экранированный полимером Na-КМЦ и волокна бемита. Морфологию исходных порошков и полученных в эксперименте ячеистых структур исследовали с помощью электронно-сканирующих микроскопах Hitachi S — 5500 (Институт химии Дальневосточного отделения РАН), VEGA II LMU (Центр коллективного пользования «Южный федеральный университет»), и цифровом USB микроскопе DIGIMicro 800X. В эксперименте использованы соотношения компонентов, предложенные в работе [3]. Они представ-

Таблица 1. Состав суспензий для изготовления образцов

Table 1. The compound of suspensions for prototypes' producing

Номер состава	Состав: раствор Na-КМЦ+глицерин+ TiO ₂ , г	AlOOH, г
Number of the compound	Compound: solution Na CMC+ glycerin+ TiO ₂ , g	AlOOH, g
1	100,00+3,25+2,50	+0,10
2		+0,13
3		+0,15
4		+0,17
5		+0,20

ленные в табл.1. На рис.1 приведено СЭМ изображение НРЧ алюминия с волокнами бемита. Формирование образцов производили на фторопластовых подложках при температуре T=(55±1)°C. Диапазон содержания микродобавок НРЧ (0,10÷0,20 г) был определен в предварительных экспериментах и позволял получать пленки с генерацией довольно упорядоченных пор. Кольцевым методом Дю-Нуи [6] при температурах T=(25±1)°C и (55±1)°C определяли поверхностное натяжение σ суспензий. В качестве эталонной жидкости использовали дистиллированную воду. Величину краевого угла смачивания θ фторопластовой подложки суспензией определяли методом фотографирования «сидячей капли» [6] при температуре T=(25±1)°C. На основании полученных значений θ и σ была рассчитана энергия смачивания [7—8]:

$$W_e = \sigma_l \cdot \cos \theta$$

Работу адгезии рассчитывали по уравнению Дюпре — Юнга [9]:

$$W_a = \sigma_l (1 + \cos \theta)$$

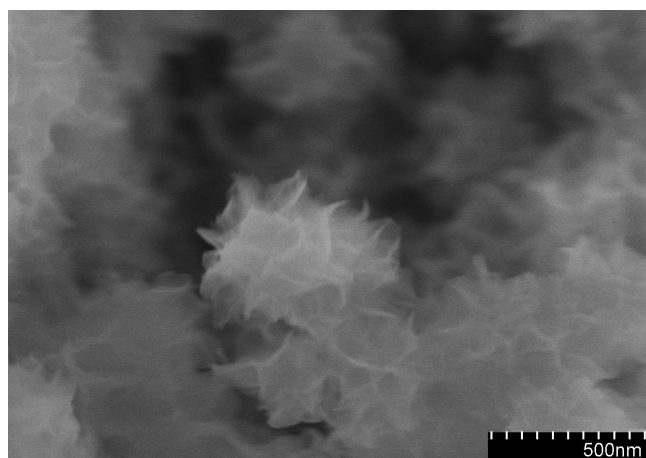


Рис. 1. Микрофотография исходного порошка с наночастицами Al и бемита.

Fig. 1. A photomicrograph of source powder with nanoparticles of Al and boehmite.

Для оценки силы взаимодействия компонентов в суспензиях вычисляли работу когезии. Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии составляет:

$$W_k = 2\sigma_1$$

Результаты и их обсуждение

В соответствии с табл.1 изготовили образцы — пленки. При равных исходных условиях эксперимента, на поверхности пленок формировались открытые поры — ячейки, размер которых изменялся в зависимости от содержания наноразмерных добавок в составе. Наибольшей упорядоченностью и меньшим разбросом размеров ячеек отличалась поверхность образца состава 3. На рис.2 приведено изображение полученной на фторопластовой подложке пленки с порошком диоксида титана. Изображение поры представлено на рис.3.

Самоорганизация системы — явление, непосредственно связанное с понятием энтропии. В прикладных задачах оценка энтропии позволяет выявить динамику структурных изменений в исследуемых объектах. Суще-

ствующие подходы к оценке этой величины калориметрическими методами трудоемки, методы ИК — спектроскопии, как правило, ориентированы на изотермические режимы при температуре $T=298K$ [10], что также приводит к определенным ограничениям.

Анализ ряда работ [11—13] показал, что для оценки степени порядка в системе можно использовать величину так называемой выборочной энтропии Шеннона [13], оценить которую в нашем случае можно путем анализа полученных изображений поверхностей пленок с ячейками — порами. Для расчета выборочной энтропии H используют формулу Шеннона:

$$H = - \sum_{i=1}^n p_i \cdot \log_2 p_i$$

где p_i — статистический вес (вероятность) i -го числа ячеек, имеющих размер радиуса R_i из выборки суммы всех размеров радиусов ячеек на исследуемой поверхности изображения. Микроскопические изображения поверхностей пленок составов 1—5 были подвергнуты такому анализу.

В табл.2 приведены рассчитанные значения выборочной энтропии H для исследуемых составов.

Таблица 2. Значения выборочной энтропии H для составов с порошком диоксида титана

Table 2. Values of sample Shannon entropy for compounds with titanium dioxide

Номер состава / Number of the compound	1	2	3	4	5
H	1,523	1,262	1,173	1,479	1,336

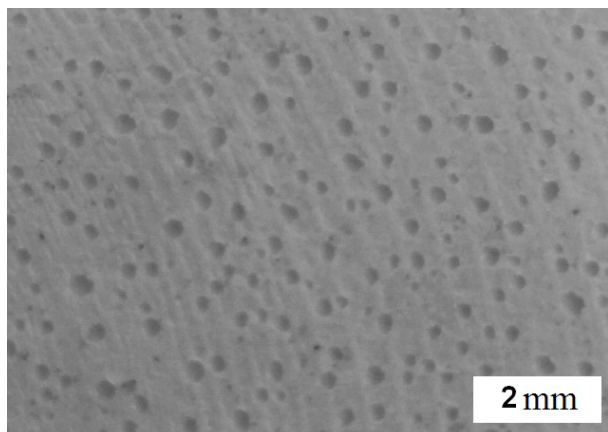


Рис. 2. Микрофотографии структур с ячейками, полученных при наполнении композитов порошком диоксида титана из состава 3.
Fig. 2. Photomicrographs of vesicular structures obtained by filling composition materials with titanium dioxide's powder from the compound number 3.

Выборочная энтропия Шеннона является специфической характеристикой, функцией состояния системы, количественно характеризующей меру неопределенности значений параметров системы и ведет себя противоположно энтропии в термодинамическом смысле. Наименьшая вариабельность (состав 3), свидетельствует об относительной стабильности в системе, возрастание значения H означает интенсивность и нестабильность процесса генерации ячеек. Однородные поры в системе генерируются при реализации сочетания компонентов в композиции состава 3. При меньших и больших коли-

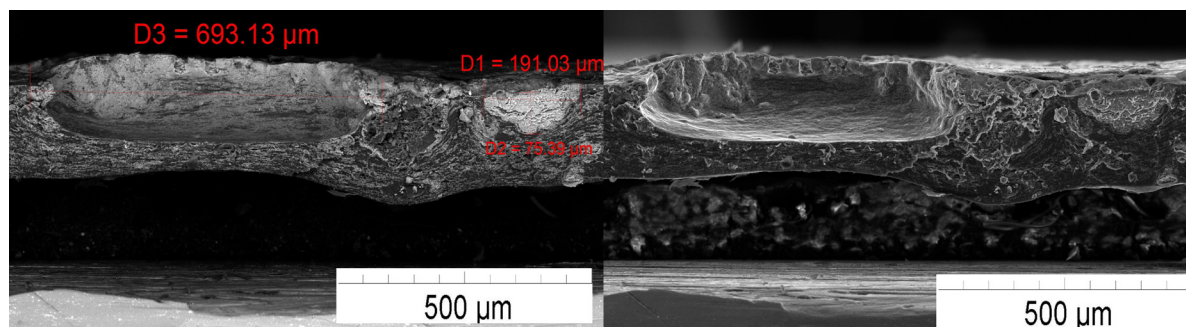


Рис. 3. Изображение поры в полимерной пленке, наполненной диоксидом титана и НРЧ.
Fig. 3. A picture of a pore in a polymer film filled with titanium dioxide and NSP.

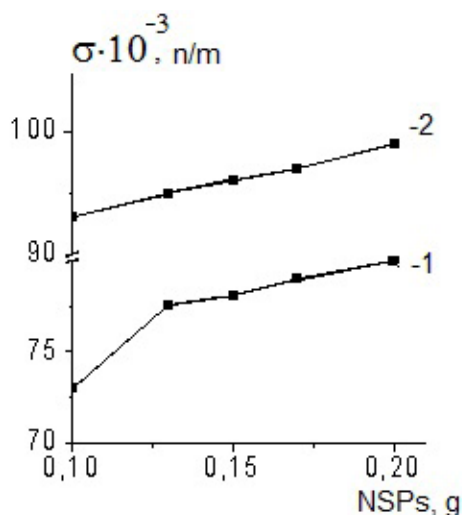


Рис. 4. Влияние содержания наноразмерных (НРЧ) частиц Al и бемита на величину поверхностного натяжения в суспензиях, наполненных порошком TiO_2 ($T=25^\circ\text{C}$ – кривая 2, $T=55^\circ\text{C}$ – кривая 1).

Fig. 4. The influence of content of Al nanosize particles (NSPs) and boehmite on value of surface tension in suspensions filled with powder TiO_2 ($T=25^\circ\text{C}$ – graph 2, $T=55^\circ\text{C}$ – graph 1).

чествах микродобавок наноразмерных частиц алюминия и бемита разброс размеров пор нарастает.

На рис.4 показано влияние содержания НРЧ в суспензиях с TiO_2 на величину поверхностного натяжения σ . Поверхностное натяжение суспензий возрастает почти линейно при $T=25^\circ\text{C}$ и величины его выше, чем при $T=55^\circ\text{C}$. Это вполне закономерно. Растворы Na-КМЦ представляют собой ассоциаты стержнеобразных макромолекул со свернутыми в клубки макромолекулами. Последние, в свою очередь, выполняют роль вторичной межмолекулярной сетки. Увеличение температуры приводит частично к деструкции цепей макромолекул, частично — к облегчению процесса разворачивания макромолекул. Облегчает подвижность надмолекулярных структур и наличие пластификатора — глицерина. Располагаясь между макромолекулами, низкомолекулярное вещество глицерин образует мономолекулярные слои граничной смазки, ослабляющие межмолекулярные связи, и, как следствие, поверхностное натяжение. Отклонения от линейной зависимости для величины σ наблюдаются при $T=55^\circ\text{C}$ в диапазоне значений содержания СНРЧ $=0,13 \div 0,17$ г и для композиции с TiO_2 представляет своеобразную «полочку» со сравнительно близкими значениями: $78 \div 79$ мН/м. Таким образом, минимальное значение выборочной энтропии Шеннона ($H=1,173$) и величина поверхностного натяжения $\sigma=78,1$ мН/м определяют соотношения компонентов в суспензии (состав 3), когда начинают преимущественно генерироваться поры, имеющие радиус $R_n \approx 300$ мкм.

В табл.3 приведены результаты определения значений краевого угла смачивания составов 1—5 на фторопластовой подложке при $T=25^\circ\text{C}$. Получить аналогичные результаты при $T=55^\circ\text{C}$ не представлялось возможным, так как при малых размерах капель исследуемых сус-

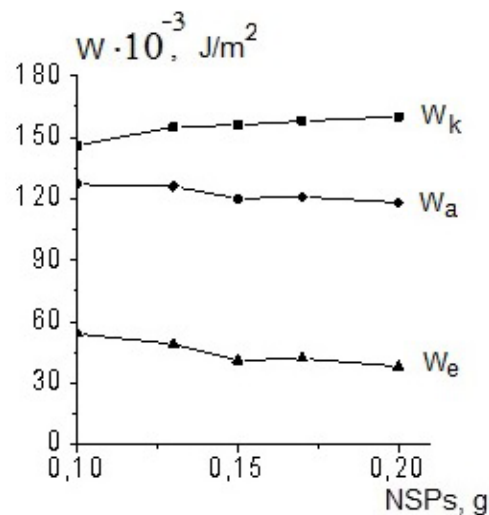


Рис. 5. Влияние содержания наноразмерных частиц Al и бемита на работу когезии (W_k), адгезии (W_a), энергии смачивания (W_e) при $T=25^\circ\text{C}$ в суспензиях, наполненных порошком TiO_2 .

Fig. 5. The influence of the content of nanoparticles of Al and boehmite on working of the cohesion (W_k), adhesion (W_a), energy of wetting (W_e) at temperature of 25°C in suspensions filled with TiO_2 powder.

Таблица 3. Значения краевого угла смачивания для суспензий с порошком диоксида титана

Table 3. Values of the wetting angle for suspensions with titanium dioxide's powder

Номер состава / Number of the compound	1	2	3	4	5
$\theta, ^\circ$	42	51	58	58	62

пензий (около 1 мм) быстрый процесс испарения воды из суспензии не позволял получить корректные результаты. На рис.5 показано влияние содержания НРЧ в суспензиях с TiO_2 на работу когезии W_k , адгезии W_a , энергии смачивания W_e при $T=25^\circ\text{C}$ на поверхности фторопласта. Для изобарно-изотермического процесса, если поверхность фаз постоянна [14], изменение поверхностной свободной энергии Гиббса ΔG системы определяется изменением поверхностного натяжения. Поэтому изменение величины натяжения, а, следовательно, свободной энергии Гиббса обусловлено увеличением содержания наноразмерных добавок в суспензиях. На фторопластовой олеофобной поверхности когезионные взаимодействия в суспензии преобладают над адгезионными взаимодействиями с подложкой (рис.5). Смачивание становится хуже, убыль свободной энергии уменьшается, возрастают поверхностное натяжение жидкости и свободная поверхностная энергия. При прочих равных условиях исследуемые составы отличаются только различным содержанием НРЧ. По мере роста содержания НРЧ в композитах с диоксидом титана образуются более крупные микроячейки: при минимальном содержании НРЧ — радиусом $r=200$ мкм, при максимальной энергии достаточно для генерации ячеек двух типов: радиусами $r=200 \div 300$ мкм и $r=500 \div 700$ мкм.

Заключение

Минимальное значение выборочной энтропии Шеннона определяет сочетание соотношений компонентов в составе металлонаполненной системы с наноразмерными частицами алюминия и бемита, при котором генерируются сравнительно однородные ячейки-поры:

$C_{\text{Na}} = 100,00$ г; $C_{\text{глицерина}} = 3,25$ г; $C_{\text{наполнителя}} = 2,50$ г; $C_{\text{НРЧ}} = 0,15$ г.

Радиус пор в этом случае достигает $R_p \approx 300$ мкм.

Благодарности. Автор выражает благодарность за выполнение микрофотографий сотруднику института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, к.х.н. В.Г. Курявому, руководителю направления электронной микроскопии ООО «Интерлаб» Е.В. Кремеру, ведущему инженеру В.И. Сидоренко, руководителю Центра коллективного пользования «Южног федерального университета Ю.В. Попову.

Acknowledgements. The author accords a thank for the execution of photomicrographs to the member of Institute of Chemistry FEB RAS, PhD V.G. Kuryavomu, discipline head of electron microscopy LLC «Interlab» E. V. Kremer, the advanced engineer V.I. Sidorenko, head of Center of multiaccess «Southern Federal University» U. V. Popov.

Литература/References

1. D. V. Novikov, A. N. Krasovsky. Fractal grid of nanoglobule of gelatin. Solid state physics. **54** (11), 2183—2186 (2012). (in Russian) [Д. В. Новиков, А. Н. Красовский. Физика твердого тела. **54** (11), 2183—2186 (2012).]
2. D. V. Novikov, I. S. Kurindin, V. Buko'sek, G. K. Elyashevich. Texture of surface and percolation effects in microcellular directed films of polyolefin. Solid state physics. **54** (11), 2176—2182 (2012). (in Russian) [Д. В. Новиков, И. С. Куриндин, В. Буко'сек, Г. К. Ельяшевич. Физика твердого тела. **54** (11), 2176—2182 (2012).]
3. N. M. Antonova, O. S. Ovchinnikov, A. P. Babichev. Research of influence of nanopartcles of al and nanofibres of boehmite on generation cells in composite materials based of sodium carboxymethylcellulose polymer. Nanoengineering. **3**, 17—22 (2014). (in Russian) [Н. М. Антонова, О. С. Овчинников, А. П. Баби́чев. Нанотехнологии. **3**, 17—22 (2014).]
4. N. M. Antonova, A. P. Babichev, V. Yu. Dorofeev. Regularities of a formation of the structure of al-containing nanocomposites upon Interaction of ASD-6 Powder with Polymer Suspension. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. **49** (7), 868—872 (2013).
5. N. M. Antonova. Electron microscope investigation of aluminium-comprising nanoparticles. World Journal of Engineering. **11** (3), 209—212 (2014).
6. Laboratory works and tasks on colloid chemistry, ed. by J. G. Frolov, A. S. Grodsky. Moscow Chemistry (1986) 216 p. (in Russian) [Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. Химия (1988) 464 с.]
7. A. A. Berlin, V. E. Basin. Basis of adhesion of polymers. Moscow Chemistry (1969) p. 319. (in Russian) [А. А. Берлин, В. Е. Басин. Основы адгезии полимеров. М. Химия (1969) 319 с.]
8. A. D. Zimon. Adhesion of liquids and moistenings Moscow. Chemistry (1974) 416 p. (in Russian) [А. Д. Зимон. Адгезия жидкости и смачивание. М. Химия, (1974) 416 с.]
9. J. G. Frolov. Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. Moscow. Chemistry (1988) 464 p. (in Russian) [Д. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва. Химия, (1988) 464 с.]
10. O. A. Raevsky, A. F. Solotnov, V. P. Solovyev. Electron-donating and electrophilic functions of физиологически physiological acting and model compounds. / Journal of common chemistry. **57** (6), 1241—1248 (1987). (in Russian) [О. А. Раевский, А. Ф. Солотнов, В. П. Соловьев. Электронодонорные и электроноакцепторные функции физиологически активных и модельных соединений. Журнал общей химии. **157** (6), 1241—1248 (1987).]
11. O. Zaiman Models of chaos. Theoretical physics of homogeneous disordered systems. Moscow World (1982) 529 p. (in Russian) [Дж. Займан. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. М. Мир (1982) 529 с.]
12. D. V. Novikov, A. N. Krasovsky. Correlation of density-density on gelatin surface. Solid state physics. **54** (8), 1582—1585 (2012). (in Russian) [Д. В. Новиков, А. Н. Красовский. Корреляции плотность-плотность на поверхности желатина. Физика твердого тела. **54** (8), 1582—1585 (2012).]
13. O. V. Chumak. Entropy and fractals in data analysis. Moscow. Izhevsk. Research center Regular and chaotic dynamics (2011) 164 p. (in Russian) [О. В. Чумак. Энтропии и фракталы в анализе данных. М. Ижевск НИЦ Регулярная и хаотическая динамика. (2011) 164 с.]
14. A. D. Zimon, A. N. Pavlov. Colloid chemistry of nanoparticles. Moscow. Scientific world (2012) 224 p. (in Russian) [А. Д. Зимон, А. Н. Павлов. Коллоидная химия наночастиц. М. Научный мир (2012) 224 с.]