

Влияние бемита на смачиваемость и поверхностную энергию суспензий карбоксиметилцеллюлозы с порошком алюминия при формировании пористых пленок

А.И. Симонов, А.Д. Хохлова

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск*

Аннотация: Изучено влияние микродобавок наноразмерного бемита на поверхностные свойства суспензий полимера карбоксиметилцеллюлозы с микрочастицами алюминия. Выявлено, что при повышении содержания бемита от 0,10 г до 0,20 г в суспензиях величина поверхностного натяжения жидких систем возрастает на 8 мН/м. Краевой угол смачивания жидким составом поверхности фторопласта также возрастает: от 62 ° до 85 °. Показано, что на низкоэнергетической поверхности-фторопласте наночастицы бемита выполняют роль порообразователя, приводящего к генерации упорядоченных ячеек на поверхности формируемых из суспензий пленок. Методами оптической и электронной микроскопии изучена морфология исходных порошков и формируемых пленок с ячейками. Установлено, что близкие по размеру упорядоченные ячейки размерами 500÷1000 мкм формируются при содержании бемита в базовом составе 0,15 г.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, порошок алюминия, наноразмерный бемит, суспензия, поверхностное натяжение, угол смачивания, пора.

Введение

Пористые композиты являются основой для создания умных функциональных материалов с синергетическими свойствами. Добавки наночастиц с гидрофильными или гидрофобными свойствами, обладающие высокой удельной площадью поверхности и высокой поверхностной энергией, могут реализовывать сложные многоуровневые структуры в материалах [1], задавая новые функциональные свойства формируемых изделий. Значительную роль в этом случае играет способность микродобавок равномерно диспергироваться и хорошо совмещаться с базовыми составами исходных материалов. В качестве модифицирующей добавки при разработке новых функциональных материалов широко используются наночастицы бемита. Бемит обладает рядом полезных свойств, обеспечивающих заданные разработчиком характеристики материалов. В работе [2] авторы сообщают,

что наноразмерный бемит ($AlOOH$) обладает высокими гидрофильными свойствами, и диспергируется в поливиниловом спирте, с последующим получением вспененного полистирола. Авторы отмечают так же хорошую диспергируемость бемита в водорастворимых полимерах при получении огнестойких покрытий. Определяющая роль бемита как огнестойкой добавки в покрытиях обосновывается в работе [3]. Возможности применения бемита широки, от компонента в композициях бетона до добавки в металлических сплавах.

В работе [4] обоснована роль бемита в качестве порообразователя в биополимерных покрытиях. Такие покрытия представляют большой интерес, поскольку могут быть использованы как базовые композитные каркасы, в которых ячейки-поры можно заполнять различными функциональными добавками для получения новых строительных материалов. Структура формируемых из суспензий композиционных покрытий в значительной мере зависит от поверхностных свойств суспензий. В настоящей работе рассматривается роль наноразмерного бемита в формировании покрытий с упорядоченной ячеистой структурой.

Цель работы – установить влияние содержания бемита на поверхностные свойства суспензий с порошком алюминия для формирования покрытий с регулярной пористой структурой.

Материалы и методики исследований

Базовые составы получали смешиванием водного раствора очищенной КМЦ (степень полимеризации 400), с пластификатором глицерином и порошком алюминия (размер частиц < 40 мкм). Изготавливали раствор по методике, изложенной в работе [4]: к 100 г раствора КМЦ (2,75 %) добавляли 3,25 г глицерина 2,50 г порошка алюминия. Модифицирующими добавками служили наночастицы бемита (размер < 600 нм), полученные в КТИ

(филиале) ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова, в соответствии с методикой [5]. На диаграмме рис. 1 а показаны использованные в опытах микродобавки бемита. Из полученных суспензий с микродобавками на фторопластовых подложках формировали пленки методом налива при температуре $(40\pm 1)^{\circ}\text{C}$.

Оценивали особенности смачивания изготовленными суспензиями фторопластовых подложек. В предварительных экспериментах было показано, что пористые пленки с упорядоченной структурой формируются наиболее эффективно на гидрофобных поверхностях – фторопласте, лаковых поверхностях, гидрофобном стекле. Определяли краевой угол смачивания (КУС) суспензиями поверхности фторопласта методом «сидячей капли» [6]. Поверхностное натяжение суспензий оценивали методом Дю-Нуи при температуре $(23\pm 1)^{\circ}\text{C}$, расчет энергетических характеристик жидких систем осуществляли с помощью программного модуля, предложенного в работе [7]. Сформированные пленки исследовали с помощью оптической и растровой микроскопии. Использовали микроскопы - для металлографии ADFU300 КТИ (филиала) ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова), растровые - Hitachi S – 5500 (институт химии ДВО РАН) и Quanta 200 (ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова).

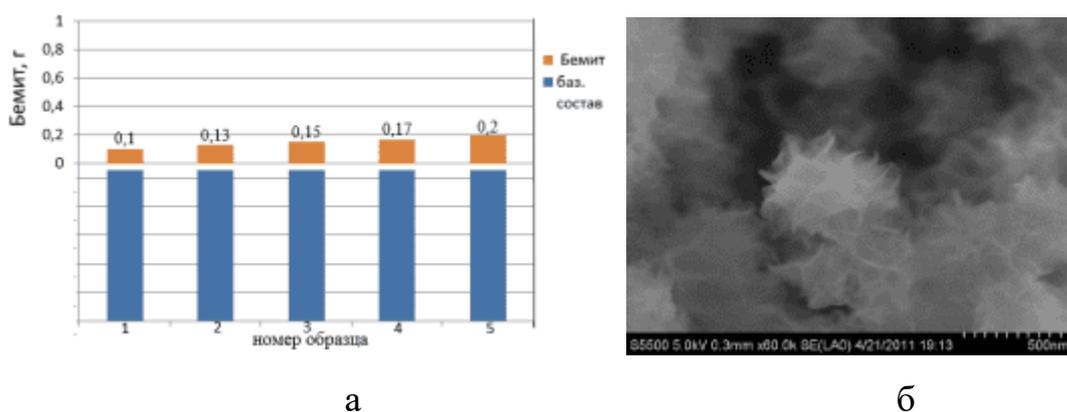


Рис. 1. Добавки наночастиц бемита, введенные в базовый состав КМЦ+глицерин+алюминий –(а), изображение наночастиц бемита –(б)

При содержании бемита, близкого к граничным значениям (0,10 г и 0,20 г) на фторопластовых подложках образовывались структуры с открытыми порами, образующими ячейки близкого размера (радиус 400÷500 мкм). Для микродобавок бемита, в окрестности центра исследования (содержание 0,15 г), ячеистые структуры достигали радиуса $R=300$ мкм.

Результаты эксперимента по определению поверхностных свойств суспензий приведены на рис. 4. При увеличении содержания наночастиц бемита в суспензии поверхностное натяжение растет близко к линейному закону. Метод «сидячей» капли относится к качественным методам исследования жидких систем, однако он объективно отражает динамику изменения угла θ .

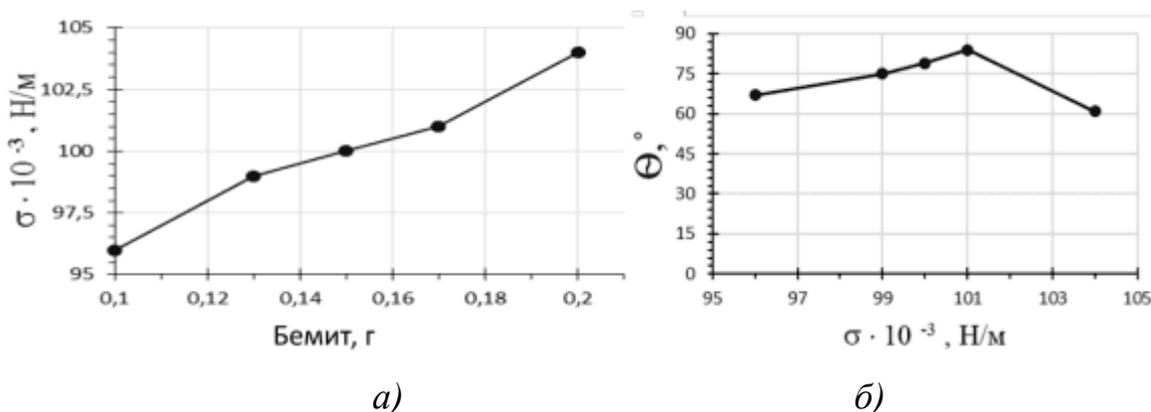


Рис. 4. Взаимосвязь с поверхностным натяжением суспензий: содержания бемита –(а); краевого угла смачивания – (б)

Поверхностное натяжение систем возрастает почти линейно с увеличением содержания в системах бемита на 8 мН/м. Фторопласт относится к гидрофобным, низкоэнергетическим материалам. Смачиваемость поверхности жидким составом ухудшается (КУС меняется от 62 ° до 85 °), натяжение растет (от $\sigma=96$ мН/м до $\sigma=101$ мН/м). Исключением является угол смачивания $\theta=60$ ° для суспензии состава 5 ($\sigma=104$ мН/м). Возможной причиной такого отклонения может служить максимальное в эксперименте

содержание наночастиц бемита. Аутогезионное взаимодействие в суспензии становится сопоставимым с адгезионным взаимодействием исследуемой жидкости с фторопластовой подложкой, вносят вклад наноразмерные эффекты за счет развитой поверхности наночастиц.

У сформированных образцов цифровыми методами определяли поверхностную пористость. Использовали программный модуль, разработанный в КТИ (филиале) ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова. Пример расчета для образца номер 3 приведен на рисунке 5. Пористость сформированных образцов меняется в пределах от 50 % до 80 %.

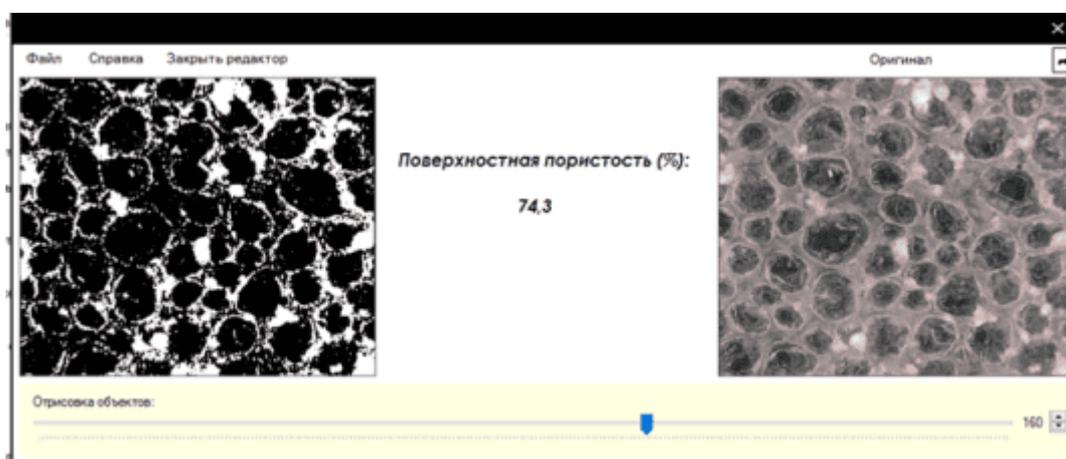


Рис. 5. Пример расчета поверхностной пористости покрытия (состав 3)

В настоящее время существуют различные методы синтеза пористых биокомпозитных каркасов - литье растворителя, выщелачивание частиц, термически индуцированное разделение фаз, лиофилизация, вспенивание газа, и другие методы [8, 9]. Все они экономически и технологически затратны. Изготовленные в ходе работы пористые пленки просты в изготовлении и формировались при относительно невысокой температуре $(40 \pm 1)^{\circ} \text{C}$. Увеличение прочности строительных композитов при добавлении бемита обосновывается в работе [10]. Таким образом, модификация полимерных растворов КМЦ, наполненных порошком алюминия,

наночастицами бемита приводит к возрастанию поверхностного натяжения и краевого угла смачивания поверхности фторопласта жидких систем. Наночастицы бемита играют в системах роль порообразователя, приводящего к генерации открытых пор радиусами 250÷500 мкм. Наиболее упорядоченные структуры формируются при содержании бемита в суспензии 0,15 г. Физико-химические аспекты смачивания требуют дальнейшего изучения.

Заключение

Изучено влияние микродобавок наночастиц бемита на поверхностные свойства суспензий на основе водного раствора карбоксиметилцеллюлозы с порошком алюминия. Установлено, что величина поверхностного натяжения суспензий с порошком алюминия при добавлении наночастиц бемита возрастает, краевой угол смачивания суспензиями поверхности фторопласта увеличивается. Выявлено, что наночастицы бемита играют в наполненных порошком алюминия системах на основе карбоксиметилцеллюлозы роль порообразователя.

Рассмотренные покрытия могут служить базовыми композитными каркасами для заполнения сгенерированных пор различными функциональными добавками и создания новых строительных материалов.

Литература

1. Wang C., Wang J., Li Q., Xu S., Yang J. A review on recent development of foam Ceramics prepared by particle-stabilized foaming technique // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024. V.330. pp. 103198.
2. Hamdani-Devarenes S., Hage R. El., Dumazert L., Sonnier R., Ferry L., Lopez-Cuesta J.M., Bert C. Water-based flame retardant coating using nano-

boehmite for expanded polystyrene (EPS) foam // *Progress in Organic Coatings*. 2016. V. 99. pp. 32-46.

3. Monti M., Camino G. Thermal and combustion behavior of polyethersulfone-boehmite nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. V. 98(9). pp. 1838-1846.

4. Антонова Н. М., Андреев Е. В., Лисниченко И. А. Формирование материалов с управляемой пористостью при модификации биополимера Na-КМЦ высокодисперсными частицами AlOOH для получения функциональных покрытий // *Инженерный вестник Дона*. 2017. № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4541.

5. Антонова Н. М., Болдырев Ф. М., Забияка И. Ю. Морфология и структура высокодисперсного композита на основе бемита, полученного из водных растворов Na-КМЦ с порошком алюминия // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2018. № 10. С. 37-44. DOI 10.1134/S0207352818100050.

6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.

7. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 413 с.

8. Ninan N., Muthiah M., I.K. Park, Elaine A., Thomas S., Grohens Y. Pectin/carboxymethyl cellulose/microfibrillated cellulose composite scaffolds for tissue engineering // *Carbohydrate polymers*. 2013. V. 98(1). pp. 877-885.

9. Coimbra P., Ferreira P., Sousa H.C., Batista P., Rodrigues M.A., Correia I.J., Gil M.H. Preparation and chemical and biological characterization of a pectin/chitosan polyelectrolyte complex scaffold for possible bone tissue engineering applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011. V. 48(1). pp. 112-118.

10. Леонова Д.А. Совершенствование технологии тампонажа закрепных пустот. // Инженерный вестник Дона. 2023. № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2023/8244.

References

1. Wang C., Wang J., Li Q., Xu S., Yang J. Advances in Colloid and Interface Science. 2024. V.330. pp. 103198.
2. Hamdani-Devarenes S., Hage R. El., Dumazert L., Sonnier R., Ferry L., Lopez-Cuesta J.M., Bert C. Progress in Organic Coatings. 2016. V. 99. pp. 32-46.
3. Monti M., Camino G. Polymer Degradation and Stability. V. 98(9). pp. 1838-1846.
4. Antonova N. M., Andreev E. V., Lisnichenko I. A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2017. № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4541.
5. Antonova N. M., Boldyrev F. M., Zabijaka I. Ju. Poverhnost. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija, 2018. № 10. pp. 37-44. DOI 10.1134/S0207352818100050.
6. Frolov Yu. G. Kurs kolloidnoj khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy [A course in colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems]. M.: Chemistry, 1988. 464 p.
7. Zimon A.D. Adgeziya zhidkosti i smachivanie. [Adhesion of liquid and wetting]. M.: Chemistry, 1974. 413 p.
8. Ninan N., Muthiah M., I.K. Park, Elain A., Thomas S., Grohens Y. Carbohydrate polymers. 2013. V. 98(1). pp. 877-885.
9. Coimbra P., Ferreira P., Sousa H.C., Batista P., Rodrigues M.A., Correia I.J., Gil M.H. International Journal of Biological Macromolecules. 2011. V. 48(1). pp. 112-118.
10. Leonova D. A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2023. № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2023/8244.

Дата поступления: 22.04.2025

Дата публикации: 25.05.2025
