

УДК 544.77; 544.461

Влияние деагломерации Al/AlN на формирование модифицирующего пористого покрытия на полимерных волокнах

А. С. ЛОЖКОМОВЕВ, О. В. БАКИНА, Е. А. ГЛАЗКОВА, А. Н. ИВАНОВ, Н. В. СВАРОВСКАЯ, А. Н. СЕРОВА, М. И. ЛЕРНЕР

*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 2/4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: alekc@sibmail.com*

(Поступила 02.08.11; после доработки 03.10.11)

Аннотация

Методом динамического светорассеяния исследован процесс разрушения агломератов электровзрывного нанопорошка алюминитридной композиции Al/AlN при ультразвуковом диспергировании в изопропиловом спирте. Средний размер исходных агломератов составляет ~5.4 мкм. Показано, что в исследованных условиях диспергирования исходные агломераты разрушаются до частиц с размером ~0.5 мкм. Разрушения до первичных частиц размером 40–80 нм не происходит. Отмечено влияние деагломерации на химическую активность нанопорошка алюминитридной композиции в реакции с водой. Установлено, что размер частиц прекурсора существенно влияет на формирование модифицирующего наноструктурного пористого покрытия на полимерных волокнах и на адсорбционные свойства волокнистого сорбента на его основе.

Ключевые слова: деагломерация, нанопорошок, модифицирование, пористое покрытие, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Использование нанодисперсных порошков в качестве добавок при создании различных функциональных материалов имеет актуальное значение, однако самостоятельное применение наночастиц затруднено. Обладая такими ярко выраженными свойствами, как высокая поверхностная энергия и химическая активность, наночастицы уже в процессе синтеза образуют агломераты с размерами от единиц до десятков микрометров [1, 2]. При этом с уменьшением размера первичных частиц агломерированность нанопорошков усиливается [3]. Вследствие этого наночастицы утрачивают свои индивидуальные свойства, а кроме того, возникают проблемы при создании материалов на их основе, связанные с неравномерным распределением агломератов в объеме или на поверхности полимерных материалов [3, 4].

Особый интерес представляет создание модифицирующих сорбирующих слоев из наночастиц или продуктов их реакции на поверхности полимерных волокон или мембран [3, 5–10]. Эффективность сорбции зависит от количества модифицирующей фазы в сорбционном материале и однородности (сплошности) модифицирующего слоя на поверхности волокон. В свою очередь, структура модифицирующего слоя (толщина, непрерывность) определяется размером агломератов прекурсора и равномерностью их распределения по волокну. Очевидно, что снижение степени агломерированности прекурсора при модифицировании полимерных волокон должно приводить к получению более тонкого равномерного покрытия.

Известны различные методы деагломерации наночастиц, предусматривающие применение капсулирующих полимеров, пассивацию наночастиц путем стабилизации их кол-

лоидных растворов [11–13] и т. д. Однако ввиду сильного взаимодействия между поверхностью частиц и стабилизирующим агентом снижается их активность. В отличие от других технологий диспергирования, ультразвуковая (УЗ) обработка не требует применения дополнительных химических агентов, проста в аппаратном оформлении и позволяет легко перейти от лабораторных исследований к промышленному производству [14, 15].

Цель настоящей работы – изучение влияния длительности ультразвуковой обработки суспензии на размер агломератов взрывного нанопорошка алюмоитридной композиции Al/AlN, макрокинетические параметры его гидролиза, размер частиц образующегося оксигидроксида алюминия и однородности его распределения по поверхности волокон, а также исследование сорбционных свойств модифицированного волокнистого сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали нанопорошок Al/AlN (30 мас. % Al и 67 мас. % AlN) с удельной поверхностью $16 \text{ м}^2/\text{г}$. При электрическом взрыве алюминия в атмосфере азота формируются частицы, представляющие собой алюминиевое ядро с оболочкой из AlN. Поверхность частицы покрыта аморфной оксидной пленкой, расчетная толщина которой составляет 6 \AA ; содержание окисленной фазы составляет $\sim 3 \text{ мас. \%}$ [16]. Размер первичных частиц нанопорошка Al/AlN рассчитывали по микрофотографиям, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM 100 CXII (JEOL).

Диспергирование суспензии Al/AlN (1 мас. %) проводили в термостатируемых условиях при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ на ультразвуковом диспергаторе УЗГ 13-0.1/22; продолжительность эксперимента составляла 5–60 мин, мощность излучения 100 Вт , частота ультразвуковых колебаний 22 кГц . Суспензию готовили в изопропиловом спирте без применения стабилизаторов (дисперсантов), так как присутствие посторонних веществ может влиять на процесс гидролиза нанопорошка алюмоитридной композиции и свойства получаемого сорбци-

онного материала. Распределение агломератов Al/AlN по размерам исследовали методом динамического светорассеяния на дисковой центрифуге CPS DC-24000. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью оригинального программного обеспечения Disc Centrifuge Control System (DCCS).

Химическую активность образцов Al/AlN определяли по реакции взаимодействия с водой согласно методике, описанной в [16]. Исследование морфологии и равномерности распределения частиц наноструктурного оксигидроксида алюминия на волокнах полимерной матрицы проводили методом сканирующей электронной микроскопии на растровых электронных микроскопах EVO 50 (Carl Zeiss) и Philips SEM 515.

Для получения волокнистого сорбента на полимерные волокна из ацетата целлюлозы диаметром 1–3 мкм наносили водную суспензию Al/AlN, обработанную УЗ в течение 45 мин, с последующим гидролизом нанопорошка, образованием и адгезионным закреплением частиц оксигидроксида алюминия

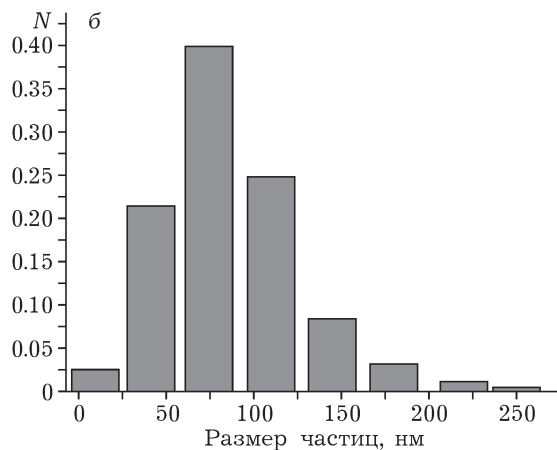
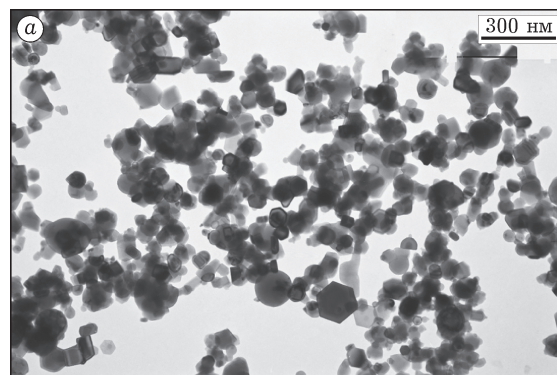


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и среднечисленное распределение частиц по размерам (б) нанопорошка Al/AlN.

на волокнах основы в количестве 24–27 мас. % для всех образцов.

Адсорбционную способность образцов волокнистого сорбента изучали на примере анионного красителя эозина ($C_{20}H_6O_5Br_4K_2$) в динамических условиях [17]. С этой целью через слой материала с площадью рабочей поверхности 13 см^2 пропускали раствор адсорбата с концентрацией 25 мг/л со скоростью $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($0.025 \text{ см}/\text{с}$). Концентрацию красителя в растворах определяли на спектрофотометре Spekol 1300 в кварцевой кювете с длиной оптического пути $d = 10 \text{ мм}$ в максимуме полосы поглощения ($\lambda = 490 \text{ нм}$).

Антимикробную активность волокнистого сорбента изучали в динамических условиях при пропускании загрязненной микроорганизмами модельной воды через образцы материала с площадью рабочей поверхности 13 см^2 . Скорость фильтрования поддерживали на уровне $144 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($0.18 \text{ см}/\text{с}$) на протяжении всего эксперимента. Исследования проводили на примере культуры микроорганизмов *Escherichia coli* 1257 (*E. coli*) по методике, описанной в работах [7, 18]. Концентрация микроорганизмов в модельном растворе составляла $1.3 \cdot 10^5$ колониеобразующих единиц в 1 мл раствора (КОЕ/мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок алюминитридной композиции представлен первичными частицами размером 40–80 нм (рис. 1). В связи с высокой химической активностью УЗ-обработку нанопорошка Al/AlN проводили в среде изопропилового спирта в термостатируемых условиях для предотвращения реакции гидролиза в процессе диспергирования.

Исходные частицы алюминитридной композиции представлены агломератами с преобладающим размером более 5 мкм (рис. 2, кривая 1). В процессе УЗ-обработки суспензии в течение 5–15 мин исходные агломераты разрушаются с образованием крупных осколков размером 1.2–2.3 мкм. Кроме того, в области 0.5 мкм появляется “плечо” (см. рис. 2, кривые 2, 3). Увеличение времени обработки до 30–60 мин приводит к разрушению исходных агломератов и бимодальному

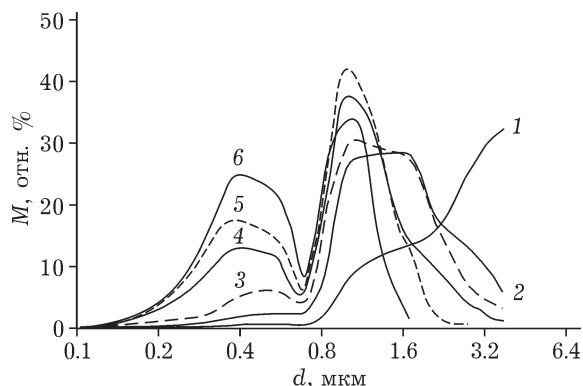


Рис. 2. Среднemasовое распределение исходных (1) и обработанных ультразвуком (2–6) частиц Al/AlN. Продолжительность УЗ-обработки, мин: 5 (2), 15 (3), 30 (4), 45 (5), 60 (6).

распределению частиц с максимумами 1.2 и 0.5 мкм. При этом возрастает массовая доля частиц с размером 0.5 мкм (см. рис. 2, кривые 4–6). При УЗ-обработке суспензии в течение 60 мин снижается массовая доля агломератов с размером 1.2 мкм и, соответственно, возрастает доля частиц с размером 0.3–0.6 мкм (см. рис. 2, кривая 6). Следует отметить, что дальнейшее увеличение продолжительности УЗ-воздействия не приводит к заметному изменению характера распределения частиц и разрушению агломератов до размеров первичных частиц (40–80 нм).

Уменьшение размера агломератов в процессе УЗ-диспергирования суспензии Al/AlN способствует росту химической активности и изменению макрокинетических параметров гидролиза нанопорошка. Известно [16], что Al/AlN взаимодействует с водой при комнатной температуре, а при 50–60 °С реакция протекает бурно с высоким газо- и тепловыделением. Реакции гидролиза предшествует индукционный период, в течение которого происходит гидратация и растворение оксидной пленки, не наблюдается заметного изменения величины pH. Видно (рис. 3, а), что кинетические кривые изменения pH реакционной смеси имеют типичную для топохимических процессов S-образную форму, а дифференциальные кривые проходят через два максимума (см. рис. 3, б), что связано с особенностями строения и гидролиза частиц Al/AlN. Гидролиз Al/AlN протекает в две макрокинетические стадии: на первой стадии идет гидролиз оболочки AlN, сопровождающийся выделением аммиака и повышением pH сис-

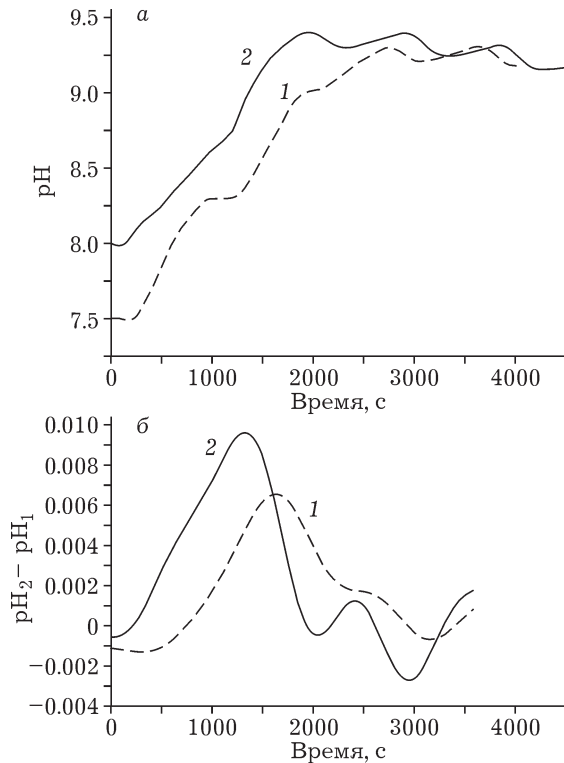


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые изменения рН при гидролизе нанопорошка Al/AlN: 1 – исходный, 2 – обработанный ультразвуком.

темы. На второй стадии алюминиевое ядро взаимодействует с водой с выделением водорода [16]. Уменьшение среднего размера агломератов при УЗ-обработке в течение 60 мин приводит к сокращению индукционного периода с 6,7 мин для исходного порошка до 0,2 мин для частиц со средним размером 0,5–1,2 мкм, при этом скорость реакции возрастает (см. рис. 3, б).

Агломерированный и обработанный ультразвуком нанопорошок Al/AlN использовали в качестве прекурсора для модифицирования волокон полимерного нетканого материала. Электронно-микроскопические исследования образцов модифицированного волокнистого сорбента показали, что при гидролизе исходного агломерированного порошка Al/AlN в присутствии волокнистой подложки образуются частицы оксигидроксида алюминия размером 10–15 мкм (рис. 4, а, б), которые расположены в межволоконном поровом пространстве полимерного материала. Ультразвуковая обработка суспензии Al/AlN в течение

5 мин приводит к разрушению исходных агломератов, что способствует уменьшению размера продуктов гидролиза до 1–5 мкм (см. рис. 4, в). Диспергирование суспензии прекурсора в течение 30 мин приводит к образованию модифицирующего пористого покрытия на полимерных волокнах, средний размер частиц которого уменьшается до 0,2–1,0 мкм (см. рис. 4, г), а при 45 мин диспергирования – до 0,2–0,5 мкм (см. рис. 4, д, е). Кроме того, наблюдаются участки равномерного пористого покрытия полимерных волокон наноразмерными частицами оксигидроксида алюминия (см. рис. 4, е).

Таким образом, в процессе нанесения на волокнистую подложку УЗ-обработанной водной суспензии Al/AlN частицы нанопорошка покрывают полимерные волокна относительно однородным слоем, а образующийся в процессе гидролиза оксигидроксид алюминия формирует более мелкие агломераты, иммобилизованные на волокнах. Деагломерация прекурсора способствует уменьшению размера частиц оксигидроксида алюминия до 0,2–0,5 мкм и образованию равномерного пористого покрытия на полимерных волокнах.

Для изучения сорбционных свойств модифицированного материала исследовали динамическую адсорбцию эозина и тестовой культуры микроорганизмов *E. coli*. Показано, что уменьшение размеров частиц модифицирующего покрытия при равномерном его распределении по поверхности полимерных волокон приводит к увеличению сорбционной емкости по эозину с 6 до 25 мг/г и продолжительности защитного действия от 5 до 12 мин (рис. 5). Учитывая небольшой размер молекул красителя, высокую удельную поверхность и пористость продуктов гидролиза, можно предположить, что увеличение времени защитного действия обусловлено кинетическим фактором. При формировании относительно тонкого равномерного модифицирующего слоя из оксигидроксида алюминия существенно возрастает количество легкодоступных поверхностных центров адсорбции по сравнению с крупными агломератами, диффузия молекул красителя внутрь которых затруднена и лимитирует скорость адсорбции.

Эффективность сорбции бактерий *E. coli* образцами волокнистого сорбента, получен-

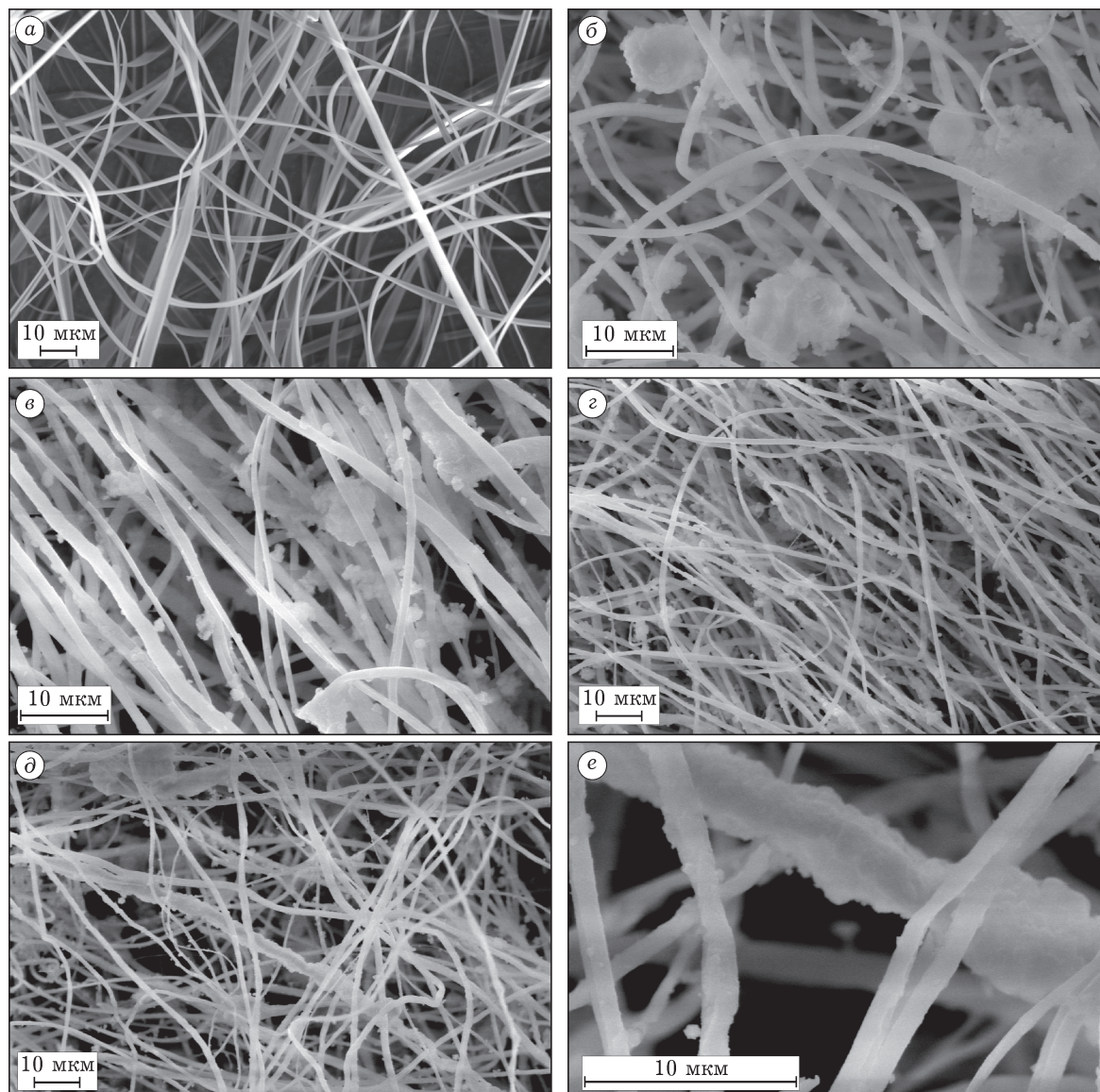


Рис. 4. СЭМ-изображения исходных полимерных (а) и модифицированных волокон без УЗ-обработки суспензии (б) и с обработкой в течение 5 (в), 30 (г) и 45 мин (д, е).

ного без ультразвуковой обработки прекурсора, составляла 100 % при нагрузке на фильтр 10^7 КОЕ/см². Далее при пропускании модельной загрязненной воды в фильтрате наблюдались единичные проскоки микроорганизмов. В то же время образцы волокнистого сорбента с равномерным пористым покрытием полимерных волокон выдерживали нагрузку более 10^{10} КОЕ/см² при 100 % эффективности сорбции микроорганизмов. Дальнейшее увеличение микробиологической нагрузки привело к заполнению порового пространства сорбционного материала биологической массой, повышению динамического сопротивле-

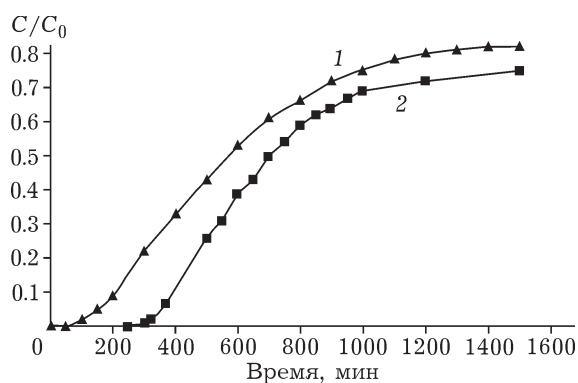


Рис. 5. Динамические кривые адсорбции эозина волокнистым сорбентом, модифицированным частицами с размерами 10–15 мкм (1) и равномерным пористым покрытием (2). С₀, С – исходная и текущая концентрации эозина соответственно.

ния и к значительному снижению скорости фильтрования.

Таким образом, УЗ-обработка суспензии порошка приводит к разрушению агломератов и уменьшению среднего размера частиц, что влияет на макрокинетические параметры реакции гидролиза Al/AlN. Деагломерация прекурсора позволяет получать волокнистый сорбент с равномерным распределением наночастиц оксигидроксида алюминия на поверхности полимерных волокон, что обеспечивает повышение его адсорбционной способности.

ВЫВОДЫ

1. Результаты проведенного исследования показывают, что получаемый методом электрического взрыва нанопорошок Al/AlN представлен в основном агломератами размером более 5 мкм. Деагломерация порошка Al/AlN ультразвуком в течение 60 мин приводит к последовательному разлому (дроблению) исходных агломератов на фракции со средним размером частиц 1.2 и 0.5 мкм. Интенсивное разрушение исходных агломератов наблюдается в первые 30 мин УЗ-воздействия, дальнейшая обработка ультразвуком приводит к незначительному уменьшению доли фракции 1.2 мкм и увеличению доли фракции 0.5 мкм. Следует отметить, что в исследуемых условиях диспергирования не происходит разрушения агломератов до первичных частиц с размером 40–80 нм.

2. Физико-химические свойства Al/AlN и продуктов его гидролиза в большой степени определяются агломерированностью исходного нанопорошка. Деагломерация нанопорошка приводит к изменению его химической активности, возрастанию скорости гидролиза Al/AlN и уменьшению размера частиц продуктов с 10–15 до 0.2–0.5 мкм. Деагломерация обеспечивает равномерное распределение частиц прекурсора, а, следовательно, и продуктов гидролиза на поверхности волокон в виде пористого покрытия в процессе модифицирования полимерных волокон.

3. Формирование равномерного пористого покрытия толщиной 0.2–0.5 мкм на поверхности полимерных волокон увеличивает доступность поверхностных центров, что приводит к возрастанию сорбционной емкости материала по эозину до 25 мг/г, для бактерий *E. coli* – до 10^{10} КОЕ/см².

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы V.37.3 и ГК 14.527.12.0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Галахов А. В. // Новые огнеупоры. 2009. № 9. С. 20–25.
- 2 Лернер М. И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов. Saarbrucker, Germany: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. 332 с.
- 3 Лернер М. И., Сваровская Н. В., Псахье С. Г., Бакина О. В. // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 9. С. 6–18.
- 4 Давтян С. П., Берлин А. А., Шик К. З., Тоноян А. О., Роговина С. З. // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 7–8. С. 124–131.
- 5 Лернер М. И., Бакина О. В., Глазкова Е. А., Ложкомоев А. С., Сваровская Н. В., Псахье С. Г. // Нанотехника. 2009. Т. 20, № 4. С. 53–56.
- 6 Яворовский Н. А., Шиян Л. Н., Савельев Г. Г., Галанов А. И. // Нанотехника. 2008. Т. 15, № 3. С. 40–44.
- 7 Лернер М. И., Бакина О. В., Глазкова Е. А., Ложкомоев А. С., Сваровская Н. В., Псахье С. Г. // Перспективные материалы. 2011. № 3. С. 53–58.
- 8 Лернер М. И., Бакина О. В., Глазкова Е. А., Сваровская Н. В., Серова А. Н., Псахье С. Г. // Экология и пром-сть России. 2010. Сентябрь. С. 4–7.
- 9 Пат. 2397781 РФ, 2010.
- 10 Пат. 2349368 РФ, 2009.
- 11 Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K., Matsuyama H. // J. Nanopart. Res. 2003. Vol. 5. P. 87–95.
- 12 Zhengping Liu, Lixia Pei, Hongbing Ji, Xingdong Yao. // Chin. J. Chem. Eng. 2008. Vol. 16, No. 3. P. 384–388.
- 13 Чиганова Г. А. Получение дисперсных систем с фракционными агрегатами наночастиц серебра // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии. 2008. Т. 1, № 2. С. 155–161.
- 14 Руденький С. О. // Наук. вісті Нац. техн. ун-ту України “Київ. політехн. ін-т”. 2008. № 5. P. 78–82.
- 15 Хмелев В. Н., Попова О. В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. 160 с.
- 16 Глазкова Е. А., Бакина О. В., Домашенко В. В., Ложкомоев А. С., Сваровская Н. В., Лернер М. И. // Нанотехника. 2010. Т. 24, № 4. С. 51–56.
- 17 Ложкомоев А. С., Савельев Г. Г., Сваровская Н. В., Лернер М. И. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, Вып. 4. С. 588–593.
- 18 МУК 4.2.1018–01. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. Методические указания.