

УДК 678.8

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ ЗАДАННОЙ ТОЛЩИНЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ

© 2021 г. М. П. Данилаев^{1,*}, С. В. Дробышев¹, М. А. Клабуков¹,
В. А. Куклин^{1,2}, Д. А. Миронова²

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*E-mail: danilaev@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 21.08.2020 г.

Исследован метод, основанный на парофазном подходе к формированию полимерной оболочки на поверхностях субмикронных частиц (СЧ). В основе метода лежат процессы конденсации паров мономера и последующей их полимеризации на поверхностях заряженных и диспергированных СЧ. Данный метод позволяет варьировать толщиной полимерной оболочки от единиц до сотен нанометров. Это достигается за счет выбора соотношения расходов СЧ и мономера в двух смешивающихся двухфазных потоках. Показано, что полимерная оболочка имеет хорошую адгезию к поверхностям СЧ. По всей видимости, это позволит вводить капсулированные частицы с сохранением полимерной оболочки в полимерную матрицу термопластов при температуре их размягчения.

DOI: 10.1134/S1992722321020047

ВВЕДЕНИЕ

Один из перспективных подходов к получению дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДПКМ) с улучшенными требуемыми физико-техническими свойствами основан на использовании субмикронных частиц (СЧ) наполнителя [1–5]. Важным фактором, определяющим повышение, например, механических свойств таких ДПКМ является адгезия СЧ наполнителя к полимерной матрице [5–7]. Выделяют несколько основных подходов к повышению адгезии СЧ наполнителя к полимеру: модификация поверхностей частиц функциональными группами [6, 8], формирование промежуточного слоя на поверхностях СЧ [5, 9]. Отметим, что при использовании второго подхода на конечные свойства ДПКМ могут оказывать влияние, в том числе, свойства материала промежуточного слоя в случае, когда его толщина превышает некоторое пороговое значение [10, 11]. Поэтому при разработке подходов к созданию переходного слоя на поверхностях СЧ наполнителя ДПКМ необходимо обеспечивать его требуемую толщину h . Значение h определяется конкретным типом полимерной матрицы ДПКМ, материалом переходного слоя, способом его формирования, а также типом частиц наполнителя.

В настоящее время разработаны и исследованы разнообразные подходы к формированию

промежуточного, в частности полимерного, слоя на поверхностях СЧ [9, 12–16]. Так, теоретические и экспериментальные аспекты формирования полимерной оболочки на частицах размером более 10–100 мкм и выше в суспензиях и эмульсиях рассмотрены в [12]. В [13] сообщается о капсулировании наночастиц со средним размером 3 нм в водной эмульсии мономера (стирола), но при этом в одной полистирольной капсуле размещалось несколько наночастиц. Известны методы создания полимерных оболочек из паровой фазы мономера [14–16] для крупнодисперсных частиц. Общий недостаток большинства подходов к формированию полимерной оболочки на поверхностях СЧ заключается в отсутствии возможности управления толщиной h . В [5, 9] для варьирования h было предложено использовать кулоновское взаимодействие заряжаемых противоположными по знаку зарядами диспергированными частицами мономера и субмикронных твердых частиц. Однако высокие скорости (10–30 м/с) многофазных газовых потоков приводили к большим потерям модифицированных СЧ, а толщина полимерной оболочки не превышала 4 нм. В то же время использование парофазного метода капсулирования СЧ может оказаться перспективным в части снижения потерь модифицированных частиц, а также возможности регулировать толщины оболочки на их поверхностях [14–16].

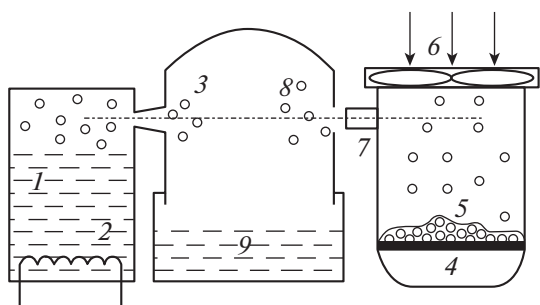


Рис. 1. Схема установки: 1 – мономер, 2 – электрический нагреватель, 3 – пары мономера, 4 – мембрана, 5 – нанопорошок, 6 – вентилятор, 7 – корронатор, 8 – аэрозоль, 9 – дистиллированная вода.

Цель данной работы – определение условий, позволяющих получать полимерную оболочку с использованием парофазного метода и одновременно варьировать ее толщиной h на поверхностях каждой из субмикронных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основе предлагаемого способа формирования полимерной оболочки на поверхностях каждой из СЧ лежит парофазный подход к ее получению [14–16], реализуемый в многофазном газовом потоке. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для исследования возможности капсулирования СЧ по схеме (рис. 1) использовали частицы Al_2O_3 (смесь δ и θ , диапазон размеров 40–190 нм, производитель “Plasmotherm”, Product № PL1344281); в качестве материала для формирования оболочки – стирол (ГОСТ 10003-90 ПАО “Нежникамскнефтехим”).

Мономер 1 нагревали электрическим нагревателем 2, что позволило создать поток пара 3 с температурой, близкой к температуре кипения мономера. Расход γ_M мономера варьировали в диапазоне 35–100 мг/с с погрешностью $\sim 10\%$ путем изменения электрической мощности, подводимой к нагревательному элементу 2.

За счет колебаний мембраны 4 (использовался динамик 10ГД-30Б), на которую помещали агломераты СЧ 5, в камере устройства формирования двухфазного потока создавалось пылевое облако [18]. Вентилятором 6 создавался двухфазный воздушный поток с агломератами СЧ при температуре $\sim 24 \pm 2^\circ C$. Частицы, проходя через корронатор 7, заряжались и диспергировались в поле униполярного коронного разряда [9]. Пары мономера 3 тормозились на встречном потоке аэрозоли 8. Расход $\gamma_{\text{ч}}$ субмикронных частиц регулировался в диапазоне 0–30 мг/с с погрешностью $\sim 10\%$ путем изменения электрической мощности в диапазоне $0-25 \pm 0.1$ Вт, подводимой к мембране 4. Среднюю скорость двухфазного потока СЧ определя-

ли с помощью чашечного измерителя МС-13 (погрешность ± 0.35 м/с) на расстоянии 0.2 м от выходного отверстия устройства 4, она составила ~ 1 м/с.

Субмикронные размеры и наличие заряда способствовали конденсации паров мономера на поверхности частиц [19–23]. В отличие от известных способов реализации парофазного подхода к капсулированию дисперсных частиц полимером осаждение мономера на поверхности каждой из СЧ в предлагаемом способе осуществлялось при атмосферном давлении, а давление паров мономера было существенно ниже давления насыщенного пара. В этом случае пары мономера конденсируются на поверхностях относительно «холодных» СЧ, которые являются центрами конденсации. Наличие заряда на поверхностях частиц способствует увеличению сечения конденсации паров мономера на их поверхностях [20, 23]. Объемной конденсацией в условиях ненасыщенного пара можно пренебречь [18, 19]. Субмикронные частицы с мономером, конденсированным на их поверхностях, осаждались в дистиллированную воду 9, нагретую до температуры $90 \pm 5^\circ C$. Полимеризацию мономера на поверхностях частиц осуществляли при постоянном перемешивании в водной суспензии в течение не менее 2 ч. Изменение толщины полистирольной оболочки на частицах в образцах I осуществляли путем изменения соотношения расходов СЧ и мономера стирола $\gamma_{\text{ч}}/\gamma_M$ в диапазоне $\sim 0.1-0.65$.

Толщину полистирольной оболочки на поверхностях СЧ определяли по различию в размерах капсулированных и не капсулированных частиц корунда (Al_2O_3). Для повышения достоверности определения размеров частиц и, соответственно, оценки толщины полистирольной оболочки измерение размеров частиц осуществляли несколькими методами: методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с последующей статистической обработкой полученного изображения, а также методом динамического рассеяния света (ДРС). Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA Cross Beam с ЭДВ Inca X-Max 80 мм². Статистическая обработка микрофотографий позволила получить гистограмму распределения частиц по геометрическим размерам. Измерение размеров частиц методом ДРС осуществляли на приборе ZetaSizerNano (Malvern Instruments, UK): определяли гидродинамический диаметр частиц по ДРС под углом 173° в пластиковых кюветках DTS 0012 с обработкой результатов измерений с помощью программы DTS (Dispersion Technology Software 7.01). Источник излучения – гелий-неоновый лазер с выходной мощностью 10 мВт и длиной волны

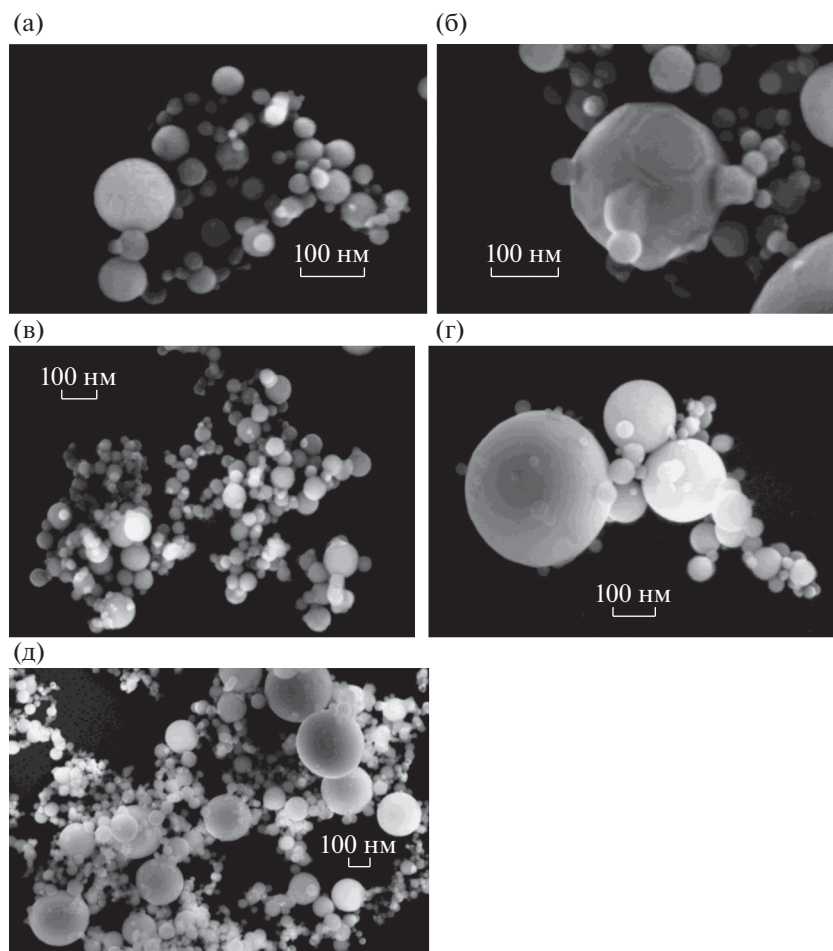


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц: а, б – образец I, в, г – образец II; д – исходные частицы корунда.

633 нм. Погрешность определения размера частиц составила $\sim 2\%$.

С целью уточнения эффективности предложенного способа формирования полимерной оболочки на поверхностях СЧ были получены образцы II капсулированных полистиролом частиц (Al_2O_3) способом, предложенным в [13], реализующим полимеризацию стирола на поверхностях дисперсных частиц в водной суспензии при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены типовые микрофотографии частиц образцов I, II и исходных частиц Al_2O_3 . Частицы в образце I были получены при следующих условиях: $\gamma_{\text{ч}}/\gamma_{\text{м}} \approx 0.43$; $\gamma_{\text{ч}} \approx 15$ мг/с.

Оценку размеров частиц осуществляли путем статистической обработки полученных микрофотографий с помощью программы ImageJ. Статистику проводили не менее чем по трем микрофо-

тографиям, используя выборку в 800–1200 частиц. Как показали исследования, для данных условий эксперимента увеличение объема выборки более 500 не приводит к существенному изменению результатов. Результаты статистической обработки микроскопических исследований приведены на рис. 3а, где показаны огибающие гистограммы распределения частиц по размерам.

По смещению максимумов гистограмм определяли изменение размеров частиц после формирования на их поверхностях полимерной оболочки. Среднее значение геометрических размеров частиц составило: для образца I – 53.1 нм, для образца II – 46.1 нм, для исходных частиц корунда – 44.6 нм. Таким образом, среднее значение толщины оболочки полистирола на поверхностях СЧ корунда составляет: для образца I – 8.5 нм, для образца II – 1.5 нм.

Результаты измерений гидродинамического диаметра $d_{\text{гд}}$ частиц, определенные методом ДРС, приведены на рис. 3б. Среднее значение $d_{\text{гд}}$ частиц составило: для образца I – 173.0 ± 0.3 нм, для образца II и исходных частиц корунда – 149.8 ± 0.3 и

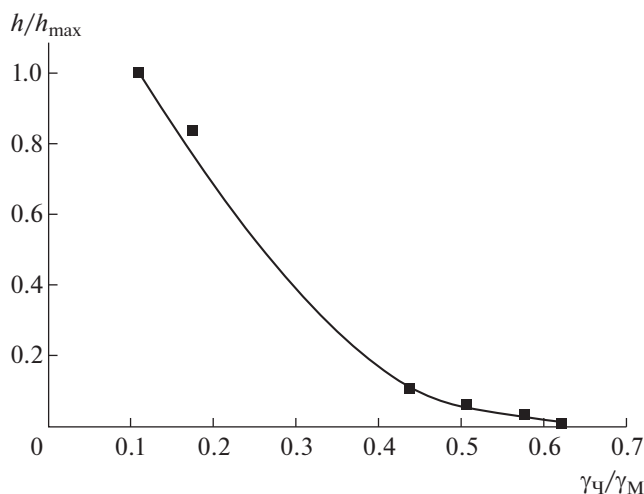
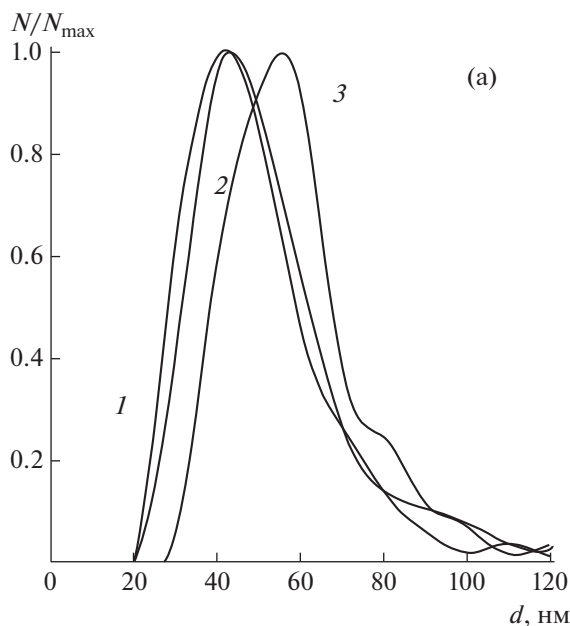


Рис. 4. Зависимость толщины полистирольной оболочки от соотношения расходов субмикронных частиц корунда к расходу мономера: $h_{max} \sim 100$ нм.

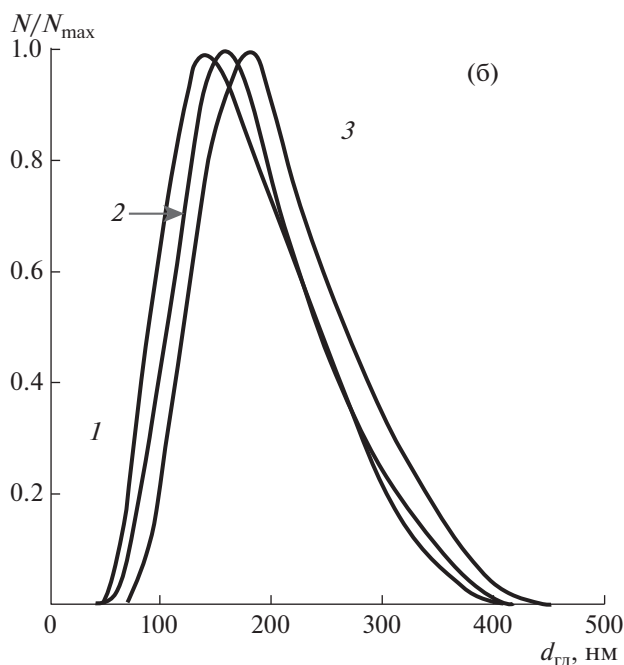


Рис. 3. Функции распределения частиц по размерам: а – по СЭМ-изображению, б – методом динамического рассеяния света; 1 – исходные частицы Al_2O_3 , 2 – образец II по технологии [13], 3 – образец I.

142.3 ± 0.3 нм соответственно. Расчет $d_{гд}$ частиц осуществляли по уравнению Стокса–Эйнштейна в приближении сферических частиц с использованием результатов измерений коэффициента диффузии методом ДРС. Статистическую обработку данных проводили с использованием t -критерия Стьюдента по результатам не менее 10 независимых измерений каждого из образцов. Отличие гидродинамических размеров СЧ от их

геометрических размеров определяется наличием пограничного слоя жидкости, соизмеримого с размерами таких частиц, исследуемых методом ДРС [24, 29]. Сопоставительный анализ результатов измерений размеров частиц, полученных двумя методами, позволил определить отношение α среднего гидродинамического диаметра частиц к среднему диаметру частиц, полученному методом СЭМ: 3.26. Отметим, что по данным, например, [24] для каждого вида частиц изменение условий эксперимента, а также функции распределения частиц по размерам в образцах приводит лишь к незначительному изменению этого отношения. Оценку толщины полимерной оболочки h при различных соотношениях γ_{ch}/γ_M осуществляли методом ДРС с учетом полученного коэффициента α . Зависимость толщины полимерной оболочки от соотношения γ_{ch}/γ_M представлена на рис. 4.

Таким образом, предлагаемый способ формирования полимерной оболочки на поверхностях СЧ позволяет варьировать ее толщину в достаточно больших пределах.

Адгезия полимерной оболочки к поверхностям СЧ является важным аспектом при практическом использовании капсулированных частиц в качестве наполнителя ДПКМ. Введение таких частиц в матрицу термопласта осуществляется в диапазоне температур, в котором полимерная оболочка может размягчаться. Это может привести не только к уменьшению ее толщины, но и к тому, что полимерная оболочка будет полностью “сходить” с поверхностей частиц. Частично избежать этого возможно благодаря хорошей адгезии полимерной оболочки к поверхности частицы, например, за счет образования химических свя-

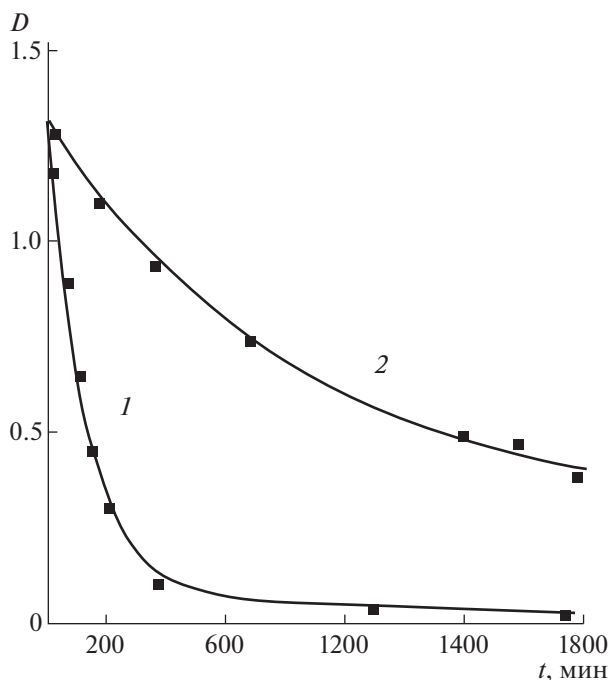


Рис. 5. Изменение оптической плотности D суспензий при осаждении частиц: 1 – частицы с оболочкой (образец I), 2 – исходные частицы корунда.

зей между молекулами полимера оболочки и атомами на поверхностях СЧ. Инициировать образование химической связи можно с помощью активации СЧ в электрическом поле [8], например, как в рассматриваемом случае, в поле униполярного коронного разряда.

Оценку адгезии полимера оболочки к поверхностям СЧ проводили качественно методом фотометрии [22] по изменению оптической плотности (рис. 5) суспензии двух образцов (образец I и исходные частицы корунда) частиц в этилацетате, являющимся одним из сильнейших растворителей полистирола [25, 26]. До проведения измерений суспензию капсулированных полистиролом СЧ в этилацетате выдерживали в ультразвуковой (УЗ) ванне в течение 10 мин. Мощность УЗ-воздействия составляла ~ 50 Вт. Отметим, что полистирольные оболочки должны “сойти” с поверхности СЧ при их низкой адгезии к поверхностям частиц и раствориться в этилацетате после УЗ-воздействия. При сильной адгезии, например, за счет образования химических связей оболочка на поверхности СЧ может частично остаться. Так, в экспериментах по “набуханию” полимера [27, 28] в растворителе в случае наличия между полимерными молекулами поперечных химических связей растворения полимера не происходит, что исключает разделение макромолекул и переход их в раствор. Различие кривых (рис. 5) можно объяснить разными значениями средних масс частиц

двух образцов. Это возможно в случае, если часть полимерной оболочки на частицах образца I растворяется в этилацетате, а часть остается на поверхностях СЧ [26, 27], что косвенно свидетельствует о хорошей адгезии полистирольной оболочки к поверхности СЧ оксида алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлена возможность формирования полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц в парофазной среде мономера при атмосферном давлении. Механизм основан на том, что субмикронные заряженные частицы являются центрами конденсации мономера. Предложенный метод формирования полимерной оболочки с использованием предварительной активации СЧ в поле коронного униполярного разряда позволяет получить хорошую адгезию полимерной оболочки к поверхностям СЧ оксида алюминия. Поэтому, по всей видимости, возможно введение капсулированных таким образом частиц с сохранением полимерной оболочки в полимерную матрицу при температуре ее размягчения. Изменение соотношения расходов $\gamma_{\text{ч}}/\gamma_{\text{м}}$ СЧ и мономера позволяет варьировать толщину полистирольной оболочки на поверхностях СЧ, что подтверждено на примере частиц Al_2O_3 : толщина полистирольной оболочки изменялась в экспериментах от единиц до ~ 100 нм.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020, номер темы fzsu-2020-0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2019. V. 14. № 3–4. P. 91.
2. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
3. Мордкович В., Арутюнов И., Заглядова С. и др. // *Наноиндустрия*. 2009. № 1. С. 20.
4. Лавров Н.А., Киёмов Ш.Н., Крыжановский В.К. // *Пластические массы*. 2019. № 1–2. С. 37.
5. Bogomolova O.Y., Biktagirova I.R., Danilaev M.P. et al. // *Mech. Compos. Mater.* 2017. V. 53. № 1. P. 117.
6. *Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fiber Fillers* / Ed. Vikas Mittal. Wiley & VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. <https://doi.org/10.1002/9783527670260>
7. Amirchakhmaghi S., Alavi Nia A., Azizpour G. et al. // *Mech. Compos. Mater.* 2015. V. 51. № 3. P. 347.
8. Amir Pakdel, Yoshio Bando, Dmitri Golberg // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 10. P. 10631.
9. Danilaev M.P., Bogomolova O.Y., Bogoslov E.A. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2014. V. 9. № 11–12. P. 645.
10. Черноус Д.А., Шилько С.В., Панин С.В. // *Физическая мезомеханика*. 2010. Т. 13. № 4. С. 85.

11. Астафуров С.В., Шилько Е.В., Овчаренко В.Е. и др. // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 3. С. 53.
12. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. 216 с.
13. Chiara Taddei, Lucia Sansone, Giovanni Ausanio et al. // Colloid. Polym. Sci. 2019. V. 297. № 6. P. 861.
14. Alcaire M., Aparicio F.J., Obrero J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. № 36. P. 1903535.
15. Hai Vo Xua, Jeong Hun Kimb, Sangtae Kima et al. // Nano Energy. 2019. V. 62. № 8. P. 144.
16. Брук М.А., Чуйко К.К., Курников С.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 2307.
17. Богомолова О.Ю., Данилаев М.П. // Научно-технический вестник Поволжья. 2016. № 3. С. 25.
18. Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Карамов Ф.А. и др. // Научно-технический вестник Поволжья. 2019. № 3. С. 74.
19. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник в 3-х томах. Т. 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под ред. Черного Г.Г., Лосева С.А. М.: Изд-во МГУ, 1995. 350 с.
20. Лушиников А.А., Загайнов В.А., Любовцева Ю.С. и др. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2014. Т. 50. № 2. С. 175.
21. Амелин А.М. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1966. 294 с.
22. Богослов Е.А., Данилаев М.П., Дробышев С.В. и др. // Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22. № 2. С. 44.
23. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
24. Лизунова А.А., Ефимов А.А., Уразов М.Н. и др. // Стандартные образцы. 2013. № 3. С. 16.
25. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев Б.Я., Файдель Г.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975. 288 с.
26. Платэ Н.А. Избранные труды. В 2 томах. Т. 1. Химия полимеров. М.: Наука, 2009. 344 с.
27. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1990. 304 с.
28. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Efimov M.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. № 3. P. 332.
29. Верецагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М.М. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.