

ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ КАК НОСИТЕЛЬ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ.

^{1,2}И. А. Лысак, ¹Г. В. Лысак, ¹Т. Д. Малиновская

¹ Сибирский физико-технический институт,
ФГБОУ ВПО «Томский государственный университет»;

² Институт кибернетики,
ФГБОУ ВПО «Томский политехнический университет»,
г. Томск

Статья посвящена изучению комплекса свойств волокнистого полипропиленового материала, определяющих возможность его использования в качестве носителя для наночастиц. Предложена система методов, позволяющая унифицировать контроль волокнистых носителей.

Ключевые слова: волокнистый носитель, исследование поверхности, металлсодержащие наночастицы, рентгеновская дифракция, СВЧ.

Все большее применение в промышленности находят материалы, получаемые из расплавов/растворов полимеров по технологии аэродинамического формирования, известной в англоязычной литературе под названием melt blowing. Например, для создания композитов, фильтрующих элементов для жидких и газовых сред, адсорбентов для очистки воды от тяжелых и токсичных металлов, сбора нефти и нефтепродуктов, носителей наночастиц различной природы [1, 2].

Суть технологии аэродинамического формирования заключается в интенсивном воздействии потока энергоносителя (воздух, пар, дисперсные системы) на струю расплава/раствора полимера с целью формирования волокнистых материалов. При таком способе получения можно наблюдать целый ансамбль термодинамических и физико-химических процессов, досконально до сих пор не изученных, придающих материалам свойства отличные от свойств материалов, получаемых по традиционным технологиям.

Спектр функциональных волокнистых материалов, получаемых по технологии аэродинамического формирования чрезвычайно широк. Однако потенциал их применения в настоящее время недостаточно реализован. Связано это прежде всего с отсутствием систематического подхода к изучению комплекса свойств волокнистого полипропиленового материала. Так как область применения ма-

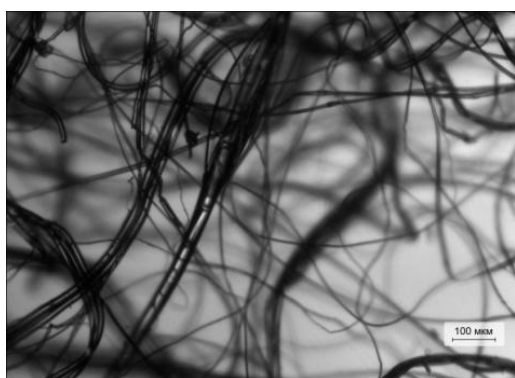
териалов в первую очередь зависит от физико-химических свойств

Целью настоящей работы являлось изучение комплекса свойств волокнистого полипропиленового материала необходимых для использования его, в качестве носителя металлсодержащих наночастиц.

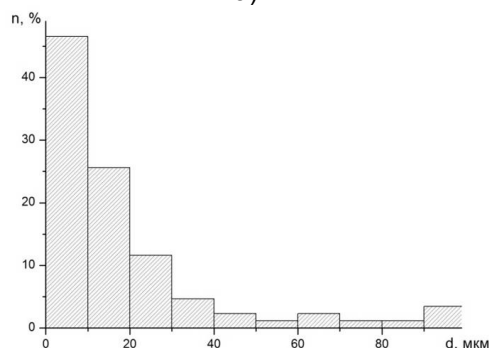
В качестве объекта исследований выбран материал, полученный из расплава полипропилена в результате прямого формирования, непосредственно из массы расплава, при воздействии подогретого воздуха [3]. Рентгеновскую дифракцию (РД) изучали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK α -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0,02° в интервале 2 θ 10-80° при комнатной температуре. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием программы полнопрофильного анализа powder cell 2.4. Сглаживание экспериментальных дифрактограмм произведено по пяти точкам на основе быстрого алгоритма дискретного преобразования Фурье (5p FFT Filter). Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности материалов проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II 3020 Micromeritics (США) методом многоточечного измерения БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Удельную поверхность рассчитывали по изотерме низкотемпературной сорбции паров

азота. Распределение волокон в полипропиленовом материале по размерам определяли, используя оптический металлографический микроскоп GX-71 (Olympus, Япония). Построение гистограмм распределения признаков объектов, проведен с использованием программного обеспечения ImageScore M.

Перспективный в качестве носителя полимерный материал имеет широкое распределение волокон по размерам (рис. 1), в материале присутствуют волокна как миллиметрового, так и нанометрового размера, однако наибольшее количество волокон имеют размер в диапазоне 10–100 мкм.



а)



б)

Рисунок 1 – Анализ волокнистого материала методом оптической микроскопии: а – микрофотография волокнистого материала; б – распределение волокон по размерам

В результате анализа серии микрофотографий рассчитаны основные статистические показатели распределения диаметров волокон: медиана составила $d_m = 18,2$ мкм, мода = 9,1 мкм, среднее арифметическое, $\bar{x} = 20,5$ мкм, дисперсия $\sigma = 346,72$ мкм, то есть при значительном разбросе диаметров волокон наибольшее их число имеет размер около 10 мкм. Удельная площадь поверхности полипропиленового волокнистого материала

(ПВМ) согласно многоточечному анализу методом БЭТ составляет $4 \pm 1,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористостью полипропиленовый волокнистый материал не обладает.

Известно, что при высокотемпературном процессинге расплава полипропилен подвергается интенсивной термодеструкции. Ее следствием является образование в материале структурных дефектов, в том числе не характерных для исходного полимера непредельных и кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроперекисные, карбонильные, эфирные и др. При температуре около 300°C возможно более жесткое окисление волокна до кислотных карбоксильных групп [4]. Однако для понимания адсорбционной активности и избирательности полимерных материалов необходимо знание протолитических свойств поверхности волокна, природы и количества активных центров.

Методом потенциометрического титрования ПВМ в воде и водно-ДМФА среде определены природа протолитических центров, их полная обменная ёмкость и значение pK_a . Установлено, что поверхностные кислотные центры ПВМ представлены карбоксильными группами, которые в ионизированном состоянии способны образовывать хелатные комплексы с ионами металлов. Исследуемый материал имеет низкую ёмкость по этим кислотным центрам ($E_B = 0,012$ ммоль/г и $pK_a = 8,34$), которая на несколько порядков меньше, чем у известных синтетических сорбентов. [5]. Количество кислотно-основных центров Бренстеда составляет

$$n_B = \frac{E_B}{A_{ПВМ}} N_A \cdot 10^{-18} = \frac{0,012}{4} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-18} = 1,8 \frac{1}{\text{нм}^2} \quad (1)$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ПВМ, благодаря наличию на своей поверхности карбоксильных групп, позволяет модифицировать его поверхность способом, при котором сначала на волокнистый полимерный материал наносят активный компонент, полученный при гидролизе солей металлов (олова, титана). Активный компонент стабилизируется на поверхности носителя за счет связывания в комплексы карбоксильной группой катионов металлов в нейтральных и щелочных средах, а также водородных связей между водородом гидроксила карбоксильной группы и кислородом, находящимся на поверхности наночастиц при низких значениях pH. придавая ей тем самым уникальные свойства, например, фотокаталитические или бактерицидные.

Для изучения надмолекулярной структуры и влияния на нее условий модифицирования наночастицами [6], методами термического и рентгенофазового анализа (РФА) была исследована образцы исходного материала и после воздействия поля СВЧ излучения фиксированной мощности. Дифрактограмма исходного полипропиленового волокнистого носителя представлена на рис. 2, а.

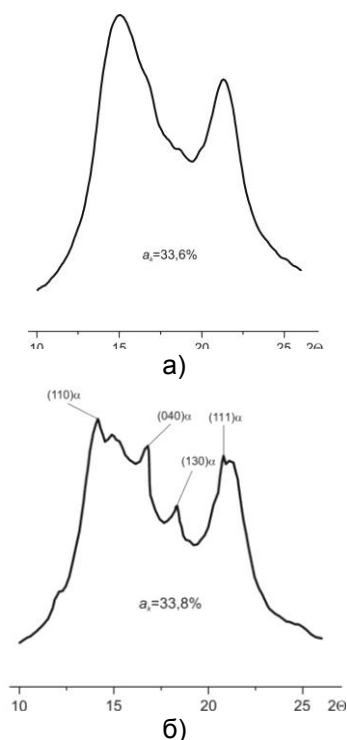


Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ полипропиленового волокнистого носителя: а – до фиксированного СВЧ электромагнитного воздействия; б – после фиксированного СВЧ электромагнитного воздействия

По данным РФА надмолекулярная структура исходного полипропиленового материала представлена на 33 % смектической мезоморфной формой, которая легко идентифицируется по наличию двух широких пиков, расположенных на 5,99 и 4,19 Å.

Так как значение тангенса угла диэлектрических потерь полипропилена составляет $3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$, то он не подвержен микроволновому нагреву. Однако на поверхности волокнистого носителя имеются молекулы воды, движение которых при воздействии поля СВЧ излучения фиксированной мощности приобретает определенную ориентацию, что вызывает нагрев полипропиленовых волокон. В результате этого часть неустойчивой смек-

тической мезоморфной формы трансформируется в наиболее термодинамически устойчивую α -кристаллическую моноклинную (рис. 2,б).

Отсутствие термодинамически неустойчивой смектической структуры позволяет получить волокнистый материал со стабильными эксплуатационными характеристиками при температурах до 160°C.

Таким образом, можно констатировать, что полипропиленовый волокнистый материал, получаемый по технологии аэродинамического формирования:

- представлен, в основном, волокнами с поперечным размером 10 мкм и обладает раз-²витой удельной поверхностью 4 м²/г;

- содержит на своей поверхности незначительное количество карбоксильных групп, что определяет возможность модифицирования его поверхности металлосодержащими наночастицами;

- при модифицировании материала инновационными методами, с использованием СВЧ воздействия, надмолекулярная структура полипропилена преобразуется в более устойчивую α -кристаллическую моноклинную в результате нетеплового воздействия СВЧ.

Таким образом, использование технологии прямого аэродинамического формирования перспективно для производства носителей активных наночастиц. Модифицирование таких материалов не только придает им новые свойства, но и улучшает эксплуатационные свойства носителя. Все это открывает новые горизонты использования нанотехнологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pinchuk L.S., Goldade V.A., Makarevich A.V., Kestelman V.N. Melt Blowing: equipment, technology, and polymer fibrous materials. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2002, 212 p.
2. Perepelkin K.E. Structure and structural mechanics of polymer fibres: current concepts // Fibre Chemistry, January 2009, Volume 41, Issue 1, pp 9-21
3. Лысак И.А., Лысак Г.В. Расчет поля скоростей воздушного потока в кольцевом сопле волоконнообразователя melt blowing с использованием пакета comsol. Ползуновский альманах №1 2013 г. Изд-во АГТУ им. И.И. Ползунова. с. 27-29
4. Фридман М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. – М: Химия, 1982. – 432 с.
5. Лысак И.А., Лысак Г.В., Малиновская Т.Д., Скворцова Л.Н., Потекаев А.И. Исследование кислотнo-основных свойств поверхности полимер-

**ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО
ФОРМИРОВАНИЯ КАК НОСИТЕЛЬ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ.**

ных волокнистых материалов. Журнал «Письма о материалах» т.3 2013, с. 300-303

6. Малиновская Т.Д., Лысак И.А., Лысак Г.В. Бактерицидная система «Наночастицы серебра - полипропиленовый волокнистый носитель»: получение и свойства. Журнал «Нанотехника» №1(33) 2013, с. 69 – 72

Лысак Илья Александрович – к.т.н., с.н.с. СФТИ ТГУ, доцент ИК ТПУ тел.: (3822) 705-087, e-mail: elijahlysak@gmail.com; Лысак Галина Владиле- новна – к.х.н., с.н.с. СФТИ; Малиновская Татьяна Дмитриевна – д.х.н., профессор, в.н.с. СФТИ.