

УДК 620.186.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Домарев С.Н., студент магистрант гр. МБЖ-221, I курс

Кашибадзе В.В., аспирант кафедры ТиПХ

Научный руководитель: Павленко В. И., д.т.н., профессор

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
г. Белгород

Введение.

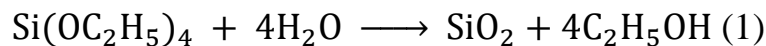
В современном композитном материаловедении значительный интерес представляет применение трековых мембран для создания наноструктурированных (НС) реплик темплатным методом, известным также как «шаблонный» метод. Данный метод, помимо получения НС реплик, может также использоваться для создания композитных материалов. В этом случае после получения реплики не происходит удаление темплата. Наиболее часто процесс создания подобных композитов заключается в электроосаждении наноструктурированных частиц металлов в порах трековой полиимидной мембраны, как матрицы с относительно высокими параметрами термо- и хемостойкости [1-3]. Получение подобных композитов имеет высокую значимость для технологически ёмких областей промышленности, так как размещение некоторого известного и, что не менее важно, контролируемого количества модификатора в полимерной матрице позволяет контролировать свойства подобных композитов.

Сложность создания подобных композитных материалов заключается в относительной дороговизне контроля качества получаемой продукции прямыми методами исследования, такими как сканирующая электронная микроскопия. Однако, по представленным в соответствующих статьях [1, 2] экспериментальным данным можно отметить наличие изменений в микроструктуре поверхности образца, что в теории может влиять на некоторые характеристики поверхности, в том числе на свободную энергию поверхности, изменение которой можно косвенно оценить измерением краевого угла смачивания материала.

В дальнейшем в работе будет рассмотрена методика получения композиционного материала на основе трековых полиимидных мембран, получаемого осаждением продуктов гидролиза тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в среде с кислым и щелочным катализаторами, а также исследование смачиваемости его поверхности полярными и неполярными растворителями для определения свободной энергии поверхности.

Методика проведения эксперимента.

Процесс полного гидролиза ТЭОС принято записывать в виде общего уравнения реакции, представленного в формуле 1:



Однако необходимо отметить, что гидролиз не всегда проходит полностью, и получаемый продукт гидролиза – мезопористый силикагель, как правило имеет сложную разветвлённую структуру, в которой частично сохраняются этильные радикалы и силанольные группы [4]. При нормальных условиях реакция гидролиза тетраэтоксисилана как правило протекает достаточно медленно (около 20-30 часов). Скорость протекания реакции в значительной степени зависит от температуры реакционной среды, чем она выше, тем быстрее протекает реакция. При этом измеримой мерой её протекания является вязкость получаемого геля [4]. Введением в реакционную среду катализаторов можно в значительной степени повысить скорость протекания реакции гидролиза, при том в зависимости от типа катализатора (щелочной или кислый) меняется и структура получаемого материала. Так, в реакционной среде с кислым катализатором возникает линейный полимер, а при использовании щелочного катализатора – разветвлённый кластер [5].

Методика модификации поверхности трековых полиимидных мембран подбиралась исходя из вышеупомянутых положений. Процесс модификации для исследования происходил следующим образом:

1. Чистые полиимидные трековые мембраны на 1 час помещались в среду ТЭОС до установления адсорбционного равновесия;
2. В реакционный объём, в котором размещались мембраны, вводился водный раствор кислого и основного катализатора. Для гидролиза с кислым катализатором использовался раствор уксусной кислоты (до установления $\text{pH} \approx 3$), гидролиз с основным катализатором проводился с добавлением раствора аммиачной воды (до установления $\text{pH} \approx 11$). Определение водородного показателя производилось при помощи бумажных индикаторов (лакмусовая бумага);
3. Гидролиз проводился в одну стадию, при постоянном перемешивании реакционной среды ультразвуковым гомогенизатором. Для ускорения реакции гидролиза температура реакционной смеси поддерживалась на уровне $60 \pm 5^\circ\text{C}$;
4. По завершению гидролиза плёнки извлекались из реакционной смеси и обрабатывались дистиллированной водой для удаления с поверхности мембран остатков непрореагировавших веществ, после чего мембраны в течение суток предварительно просушивались при комнатной температуре ($\approx 20^\circ\text{C}$);
5. По окончании предварительной сушки мембраны были обработаны СВЧ (2450 МГц, 800 Вт) для окончательного удаления остатков жидкой фазы из пор.

Экспериментальные результаты.

Оценка краевого угла смачивания проводилась с использованием прибора Krüss DSA 30 (KrüssGmbH, Германия). Для данных полученных по результатам нескольких измерений проводилась статистическая обработка, результаты которой представлены в таблице 1.

Полученные данные оценивались статистически на наличие грубых промахов согласно ГОСТ Р 8.736-2011 «Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения» [6]. Данный государственный стандарт предписывает применение для оценки выборки критерия Граббса, который рассчитывается по следующей формуле:

$$G_1 = \frac{|x_{\max} - \bar{x}|}{S}, G_2 = \frac{|x_{\min} - \bar{x}|}{S} \quad (2)$$

Где x_{\max} – максимальное значение выборки, x_{\min} – минимальное значение выборки, \bar{x} – среднее значение выборки, S – стандартное отклонение выборки. Всего из выборок было отброшено два значения, в таблице они перечеркнуты.

Таблица 1

Значение краевого угла смачивания для образцов трековой полиимидной мембраны

Мембрана	Чистая трековая полиимидная мембрана		Трековая полиимидная мембрана, кислый гидролиз ТЭОС		Трековая полиимидная мембрана, щелочной гидролиз ТЭОС	
	Вода	Дийодометан	Вода	Дийодометан	Вода	Дийодометан
Краевой угол смачивания, °	62,6	36,4	80,6	40,1	64,7	42,2
	65,3	39,0	82,7	41,6	65,9	44,3
	68,1	40,0	84,8	49,7	66,6	45,7
	75,8	41,7	86,2	50,6	68,8	46,2
	77,8	47,0	89,9	55,7	82,5	57,9
КУС _{ср} , °	69,91	40,83	84,84	47,54	66,51	44,61
SE _{КУС} , °	2,96	1,77	1,58	2,93	0,87	0,89
Δ _{КУСр} , °	8,22	4,91	4,40	8,13	2,76	2,85
Δ _{КУС} , °	8,22	4,91	4,40	8,13	2,76	2,85

Для определения стандартной ошибки среднего применялась следующая формула:

$$SE_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Где S_x – стандартное отклонение выборки, n – число данных в выборке. Для оценки суммарной погрешности определения величины краевого угла приборная погрешность для расчёта принималась $\Delta_{КУСр} = 0,001^\circ$, а погрешность разброса была рассчитана как произведение стандартной ошибки среднего на коэффициент Стьюдента, взятый из таблицы представленной в ГОСТ Р 8.736-2011[6]. Суммарная погрешность рассчитывалась как корень из суммы квадратов погрешности разброса и приборной.

Достоверное значение краевого угла смачивания полярными растворителями для исследуемых образцов находятся в следующих пределах: чистая трековая полиимидная мембрана – $69,91 \pm 8,22^\circ$, трековая полиимидная мембрана обработанная продуктами кислого гидролиза ТЭОС – $84,84 \pm 4,40^\circ$, трековая полиимидная мембрана обработанная продуктами щелочного гидролиза ТЭОС – $66,51 \pm 2,76^\circ$.

Значение краевого угла смачивания неполярными растворителями: чистая трековая полиимидная мембрана – $40,83 \pm 4,91^\circ$, трековая полиимидная мембрана обработанная продуктами кислого гидролиза ТЭОС – $47,54 \pm 8,13^\circ$, трековая полиимидная мембрана обработанная продуктами щелочного гидролиза ТЭОС – $44,61 \pm 2,58^\circ$. Дальнейшие расчёты проводились для вышеуказанных пределов вариации параметра краевого угла смачивания.

Для оценки удельной свободной энергии поверхности (СЭП) и её полярной и дисперсионной составляющих применялся метод ОВРК (Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле), успешно применяющийся для исследования свойств полимерных материалов [7]. Согласно данному методу между параметрами свободной энергии поверхности, краевого угла смачивания и параметрами поверхностного натяжения жидкости существует линейная функциональная зависимость типа $f(x)=kx+b$. В приведённой ниже формулы (4) вышеупомянутой зависимости несложно отметить, что искомые параметры дисперсной и полярной составляющих СЭП являются в уравнении прямой коэффициентами интерцептора (смещения прямой) и slope (наклона прямой) соответственно. Искомый параметр свободной энергии поверхности является суммой дисперсной и полярной составляющих:

$$\frac{\sigma_{\text{ж}} \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_{\text{ж}}^D}} = \sqrt{\sigma_{\text{ТВ}}^P} \cdot \frac{\sqrt{\sigma_{\text{ж}}^P}}{\sqrt{\sigma_{\text{ж}}^D}} + \sqrt{\sigma_{\text{ТВ}}^D} \quad (4)$$

Где $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение жидкости, мДж/м²; θ – краевой угол смачивания; $\sigma_{\text{ж}}^D$ – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения жидкости, мДж/м²; $\sigma_{\text{ж}}^P$ – полярная составляющая поверхностного натяжения жидкости, мДж/м²; $\sigma_{\text{ТВ}}^P$ – полярная составляющая СЭП, мДж/м²; $\sigma_{\text{ТВ}}^D$ – дисперсная составляющая СЭП, мДж/м².

Данные, полученные в результате расчёта представлены в таблице 2. Исходя из них стоит отметить значительное снижение свободной поверхностной энергии у образцов трековой полиимидной (ПИ) мембраны при кислотном гидролизе кремнеземистого наполнителя. Примечательным является и тот факт, что численно свободная поверхностная энергия у образцов чистой трековой ПИ мембраны и обработанной продуктами щелочного гидролиза ТЭОС совпадает, однако происходит перераспределение её полярной и дисперсной составляющих, что также может свидетельствовать о некоторой степени модифицирования поверхности.

Таблица 2

Расчитанные параметры СЭП для образцов трековой полиимидной мембраны

Характеристика	Свободная энергия поверхности, мДж/м ²		
	Чистая трековая ПИ мембрана	Трековая ПИ мембрана, кислый гидролиз	Трековая ПИ мембрана, щелочной гидролиз
Общая ($\sigma_{ТВ}$)	46,36±0,35	38,02±0,16	46,75±0,04
Полярная составляющая ($\sigma_{ТВ}^P$)	7,26±0,31	2,57±0,02	9,56±0,02
Дисперсионная составляющая ($\sigma_{ТВ}^D$)	39,11±0,04	35,44±0,14	37,19±0,02

На рисунке 1 представлены характерные изображения лежащей капли полярного (дистиллированная вода) и неполярного (дийодометан) растворителей. Исходя из всех представленных данных видно, что после обработки трековой полиимидной мембраны продуктами гидролиза ТЭОС в кислой среде её поверхность становится относительно более гидрофобной, о чём свидетельствует увеличение краевого угла смачивания и уменьшение свободной энергии поверхности.

Для образцов трековой полиимидной мембраны обработанных продуктами гидролиза ТЭОС в среде со щелочным катализатором подобных изменений не фиксируется. Полученные данные в значительной степени характеризуются аналогичными данными для чистой трековой полиимидной мембраны.

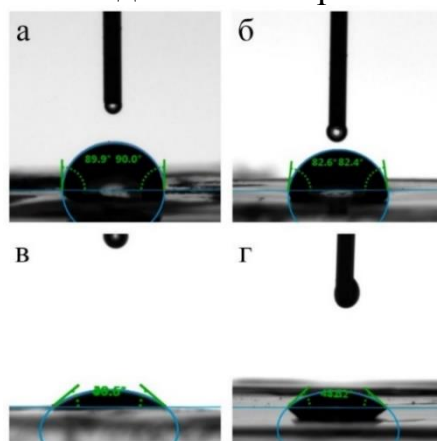


Рисунок 1. Характерные изображения лежащей капли на поверхности обработанной трековой полиимидной мембраны.

Кислый катализатор гидролиза: а – вода, в – дийодометан; Щелочной катализатор гидролиза: б – вода, г – дийодометан.

Исходя из устойчивого характера изменений и значительно различающихся величин краевого угла смачивания и рассчитанной свободной энергии поверхности для чистых мембран и обработанных продуктами гидролиза ТЭОС в различных средах можно судить о наличии изменений в микроструктуре поверхности. Наиболее вероятно, что данные изменения вызваны оседанием на поверхности плёнки кремнеземистого наполнителя.

Вывод.

В современном композитном материаловедении значительный интерес представляет использование трековых мембран для создания наноструктурированных реплик и композиционных полимерных материалов темплатным методом. Электроосаждением металлов, а также осаждением продуктов гидролиза алкоксидов в порах трековой полиимидной мембраны возможно создание полимерных композитов с применением различных полимерных матриц при относительно высоком уровне контроля распределения небольшого количества функционального наполнителя в объеме материала.

Изученные в работе свойства обработанной трековой полиимидной мембраны позволяют судить об изменении структуры поверхности и оседании некоторого количества кремнеземистого наполнителя на поверхности материала и в порах мембраны. По полученным данным можно отметить преимущества применения кислого катализатора реакции гидролиза ТЭОС по сравнению с основным, так как для данных образцов отмечается значительно большее изменение параметров краевого угла смачивания и свободной энергии поверхности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10064 (продление), <https://rscf.ru/project/19-79-10064/> с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Список литературы

1. Multilayer coatings based on polyimide track membranes and nanodispersed lead / Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Manaev V.A., Kuprieva O.V., Kashibadze N.V., Samoilova E.S. // Progress in Organic Coatings – 2020. – №138.
2. Preparation of Ag/Cu Janus nanowires: Electrodeposition in track- etched polymer templates/ Zhu X.R., Wang C.M., Fu Q.B., Jiao Z., Wang W.D., Qin G.Y., Xue J.M.// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2015. – №356.
3. Изучение структуры и оптической плотности полиимидных трековых (ядерных) мембран/ Черкашина Н. И., Павленко З.В., Манаев В.А., Самойлова Е.С., Сидельников Р.В. //Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – №. 3. – С. 97-105.
4. Fabrication of monodispersed Au SiO₂ nanoparticles with highly stable silica layers by ultrasound-assisted Stober method / Montañó-Priede J. L. et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121. – №. 17. – С. 9543-9551.
5. Исследование влияния типа катализатора на процессы гелеобразования золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана/ Фарус О. А. //Вестник евразийской науки. – 2015. – Т. 7. – №. 4 (29). – С. 102.
6. ГОСТ Р 8.736-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения»/ Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов – 2023. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200089016> (дата обращения: 24.03.2023).

7. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей / Миронюк А. В., Придатко А. В., Сиволапов П. В., Свидерский В. А. // ВЕЖПТ – 2014. – №6 (67). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-otsenki-smachivaniya-polimernyh-poverhnostey> (дата обращения: 26.03.2023).