

УДК 541.64:532.77:546.74

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПОРИСТОЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ¹

© 1997 г. С. В. Стаханова*, Е. С. Трофимчук*, Н. И. Никонорова*, А. В. Ребров**, А. Н. Озерин**, А. Л. Вольнский*, Н. Ф. Бакеев*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119890 Москва, Воробьевы горы

** Государственный научный центр Российской Федерации
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 19.12.95 г.

Принята в печать 05.06.96 г.

Исследованы особенности восстановления никеля в пористой ПП-матрице в условиях повышенной вязкости растворов и одновременного связывания ионов никеля в комплексное соединение с помощью глицеринсодержащих растворов реагентов. В зависимости от типа матрицы размеры слоя металла в композите можно варьировать от 3 до 70 мкм. Композиты, полученные с использованием глицеринсодержащих растворов, отличаются малыми размерами зерен металла и равномерным их распределением внутри слоя.

Метод получения металлосодержащих полимерных композитов предложен в работах [1–3]. В полимерной матрице (ПМ) металл осаждается в виде слоя, состоящего из отдельных зерен размерами от 0.05 до 0.4 мкм, которые в свою очередь являются поликристаллическими образованиями. Варьируя условия проведения реакции, такие как концентрация растворов реагентов, их соотношение, время проведения реакции, температуру, можно целенаправленно регулировать качественный и количественный состав композита, размеры зерен и кристаллитов металла, место расположения слоя металла внутри (или на поверхности) ПМ. В то же время размеры металлического слоя, а также характер распределения зерен металла внутри слоя определяются главным образом параметрами полимерной матрицы — объемной пористостью, размером пор.

Для получения материалов с контролируемым набором теплофизических, электрофизических и механических свойств необходимо научиться регулировать основные характеристики композитов, используя матрицы с фиксированными параметрами пористой структуры. В работе [3] на основе кинетического анализа рассматриваемого процесса было показано, что размеры формирующегося в матрице слоя металла определяются соотношением скоростей диффузионного потока реагентов в глубь ПМ и собственно реакции восстанов-

ления. Этот вывод был подтвержден на примере композитов, полученных при различных температурах, что позволяло в определенной степени изменить соотношение скоростей диффузионной и химической стадий. В настоящей работе поставлена задача варьировать соотношение скоростей стадий процесса, следовательно, и размеров металлического слоя путем увеличения вязкости растворов реагентов и использования комплексных соединений никеля. Экспериментально это можно осуществить, используя для проведения реакции глицеринсодержащие растворы реагентов. Глицерин обладает высокой вязкостью (1450 мПа с при 20°C) и, кроме того, образует с ионами Ni²⁺ комплекс состава [Ni(Gl)₃]²⁺. Вязкость реакционных растворов можно в широких пределах регулировать не только путем варьирования концентрации глицерина, но и изменяя температуру проведения эксперимента.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения никельсодержащих полимерных композитов использовали ПМ двух типов. В качестве исходного материала в обоих случаях применяли промышленную пленку изотропного изотактического ПП толщиной 130 мкм. В первом случае пленку ПП растягивали в *n*-бутаноле до степени удлинения 200% без какой-либо предварительной обработки. Пористая структура ПМ формировалась по механизму классического крейзинга и приобретала все характерные особенности,

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международной соровоской программы науки и образования.

присущие данному виду деформации: высокопористые участки матрицы оказываются разделенными участками блочного неориентированного полимера. Полученная таким образом ПМ имеет объемную пористость 55% и эффективный диаметр пор ~12 мкм. Далее такую матрицу будем обозначать ПМ-1.

Во втором случае пленку ПП для модификации надмолекулярной структуры отжигали на воздухе в течение 3 ч при 140°C. Отожженную пленку растягивали в *n*-бутаноле до степени удлинения 200%. Деформация протекает в этом случае по механизму делокализованного крейзинга, причем полученная ПМ характеризуется равномерным распределением пористости и обладает объемной пористостью 45% и эффективным диаметром пор 6 нм [4]. Введение металла в ПМ осуществляли по методике [1]. Использовали как водно-спиртовые растворы реагентов (соотношение вода : этанол = 4 : 1), так и растворы, содержащие глицерин. В последнем случае для систем вода-этанол-глицерин содержание этанола было постоянным (20 об. %), а содержание глицерина варьировали от 6 до 60 об. %. Значение pH исходных растворов контролировали и поддерживали равным 11.5.

Объемную пористость ПМ вычисляли по методике [4], фиксируя изменение геометрических размеров образцов при замещении *n*-бутанола в объеме пор на глицеринсодержащий раствор данной концентрации.

Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде.

Структурные исследования полученных композитов выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi-S520" с использованием методики хрупких сколов. На основании электронных микрофотографий определяли толщину слоя металла *h* и диаметр поликристаллических частиц металла *d*.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН. Средние размеры кристаллитов *B* рассчитывали по формуле $B = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, где *k* – приборная константа, λ – длина волны (Å), β – полуширина пика на полувысоте (радианы), θ – угол отражения.

Объемная пористость ПМ в различных средах

Тип ПМ	Пористость, об. %				
	<i>n</i> -бутанол	вода : этанол (4 : 1)	глицерин : вода : этанол (1 : 3 : 1)	глицерин : вода : этанол (2 : 2 : 1)	глицерин : вода : этанол (3 : 1 : 1)
ПМ-1	55	49	50.5	43	44
ПМ-2	46	41	44.5	44	44

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим изменения, к которым приводит введение глицерина в реакционные растворы. Прежде всего, поскольку глицерин не является физически активной средой по отношению к ПП [5], замещение ААС в объеме пор ПМ на растворы, содержащие глицерин, приводит к уменьшению объемной пористости матрицы (таблица). В случае ПМ-2 изменение пористости незначительно, и в дальнейшем им пренебрегали. Поскольку для ПМ-1 при содержании глицерина в растворах 40 об. % и более пористость существенно уменьшалась, для получения композитов на основе ПМ-1 использовали только растворы с содержанием глицерина 6 и 20 об. %.

На рис. 1 приведены микрофотографии образцов композитов на основе ПМ-1 (рис. 1а) и ПМ-2 (рис. 1б), полученных с использованием водно-спиртовых растворов реагентов при одинаковых условиях эксперимента (концентрациях растворов реагентов, времени, температуры реакции). ПМ-1 обладает более высокими значениями объемной пористости и диаметра пор по сравнению с ПМ-2, и, следовательно, скорость диффузионных потоков реагентов к фронту реакции в ней выше. В полном соответствии с выводами работы [3] размер металлического слоя в ПМ-1 больше, чем в ПМ-2. В первом случае он составляет 40–50 мкм, во втором – только 7–8 мкм. В обоих случаях заметно неравномерное распределение зерен металла: их количество уменьшается при продвижении от середины к границам слоя.

К каким же изменениям кинетики рассматриваемого процесса и, как следствие, морфологии композитов должно привести использование глицериновых растворов? С одной стороны, повышение вязкости среды вызовет замедление диффузионной стадии процесса. Этому же способствует связывание Ni^{2+} в объемный комплексный ион. Однако при образовании глицерината резко понижается равновесная концентрация ионов Ni^{2+} , не связанных в комплекс, что должно замедлять химическую стадию процесса. Таким образом, при добавлении в реакционные растворы глицерина появятся две противоборствующие тенденции: одна – к расширению металлического слоя вследствие замедления химической стадии, другая – к

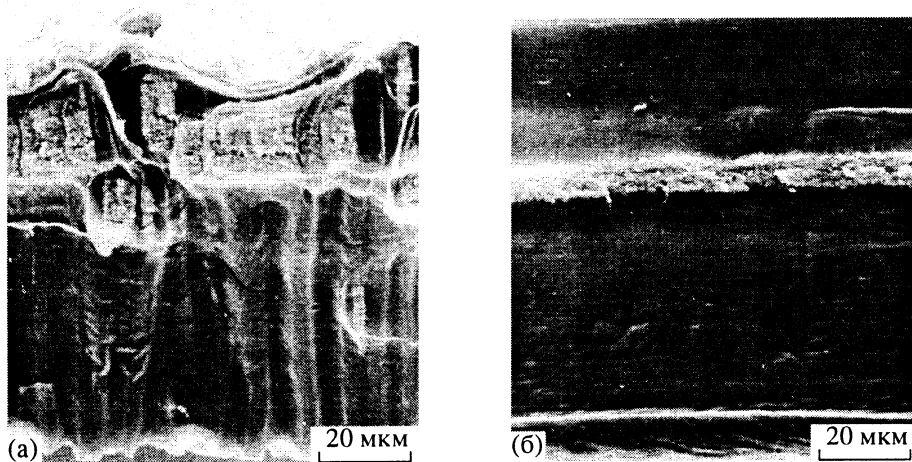


Рис. 1. Микрофотографии образцов никельсодержащих композитов, полученных в одинаковых условиях на основе ПМ-1 (а) и ПМ-2 (б) с использованием водно-спиртовых растворов реагентов, время реакции 1 ч.

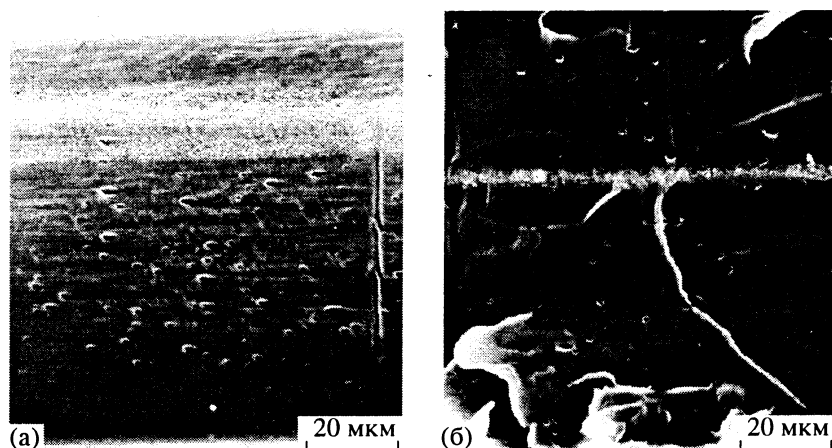


Рис. 2. Микрофотографии образцов никельсодержащих композитов, полученных на основе ПМ-2 с использованием глицеринсодержащих растворов реагентов при содержании глицерина 20 (а) и 60 об. % (б).

уменьшению его размеров, связанная с замедлением процессов диффузии.

Проследим изменения в морфологии металлического слоя при увеличении содержания глицерина в реакционных растворах на примере ПМ-2 (рис. 2). Размеры слоя металла в композите, полученном при содержании глицерина 5.5 об. %, составляют 15–20 мкм (рис. 2а), т.е. в 2–3 раза больше, чем в композите, полученном в тех же условиях, но с использованием водно-спиртовых растворов. Действительно, в этом случае преобладает тенденция к расширению металлического слоя, поскольку при столь небольшом содержании глицерина вязкость растворов изменяется незначительно (рис. 3). В то же время глицерина достаточно для связывания ионов Ni^{2+} в комплекс (соотношение мольных концентраций Ni^{2+} и глицерина составляет 1 : 3). При дальнейшем увеличении содержа-

ния глицерина в реакционных растворах размеры металлического слоя уменьшаются. При содержании 40 об. % глицерина размеры слоя металла составляют 4–5 мкм, при содержании глицерина 60 об. % – 2–3 мкм (рис. 2б). Как видно из рис. 3, вязкость растворов начинает существенно возрастать именно в этой области концентраций. В то же время глицеринаты являются достаточно устойчивыми комплексами с константами устойчивости от 10^6 до 10^{15} [6]. Расчеты показывают, что концентрация не связанных в комплекс ионов металла при константах устойчивости такого порядка весьма невелика уже при концентрации глицерина ~6 об. % и не изменяется существенно при дальнейшем повышении содержания лиганда. Таким образом, уменьшение размеров металлического слоя при увеличении концентрации глицерина в реакционных растворах обусловлено ростом

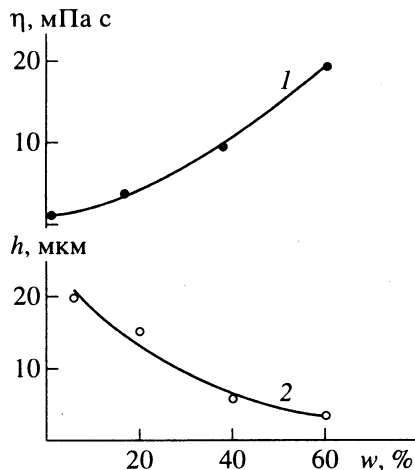


Рис. 3. Зависимость вязкости реакционных растворов (1) и размеров металлического слоя (2) от объемной концентрации глицерина w .



Рис. 4. Микрофотография образца никельсодержащего композита, полученного на основе ПМ-1 при содержании глицерина в растворах 20 об. %.

их вязкости, и, как следствие, переходом процесса в диффузионную область.

Аналогичные тенденции можно проследить и на примере ПМ-1. Как отмечалось выше, в случае ПМ-1 удалось исследовать только композиты, полученные при содержании глицерина в растворах 5.5 и 20 об. %. В обоих случаях металл оказывается равномерно распределенным по всему объему пористой части ПМ-1 (рис. 4). Таким образом, тенденция к увеличению размеров металлического слоя вследствие замедления кинетической стадии, при использовании ПМ-1, обладающей более высокими значениями объемной пористости и диаметра пор по сравнению с ПМ-2, приводит к распространению реакционной области на все поперечное сечение ПМ. Это позволяет получать композиты с равномерным распределением металлических частиц по всему объему пористой части ПМ.

Интересно было добиться равномерного распределения зерен металла в композите на основе ПМ-2. Приблизиться к достижению этой цели удалось, повысив температуру до 37–38°C при содержании глицерина в растворах 40 об. %. Такое увеличение температуры снизило вязкость используемого раствора с 8.04 до 3.1 мПа·с, что способствовало расширению реакционной области. В то же время более резкий рост температуры нежелателен, поскольку это в целом приводит к уменьшению размеров реакционной области и, главное, — к увеличению количества побочных продуктов вследствие усиления гидролиза восстановителя. Повышая температуру реакции, можно фактически исключить влияние увеличения вязкости при добавлении глицерина в реакционные растворы и выделить лишь влияние глицерина как лиганда на ход рассматриваемого процесса. Дейст-

вительно, как видно на рис. 5, размер металлического слоя в этом случае достигает 30–35 мкм, т.е. практически половины толщины полимерной матрицы.

Обращает на себя внимание тот факт, что даже при достижении предельного содержания никеля в композите размер зерен металла при использовании глицеринсодержащих растворов не превышает 0.15–0.20 мкм. Однако в этих же условиях в композитах, полученных с использованием водно-спиртовых растворов, формируются частицы металла диаметром ~0.4 мкм. В то же время в первом случае, как определено с помощью РСА, образуются кристаллиты большего размера — ~40 нм, хотя при использовании водно-спиртовых

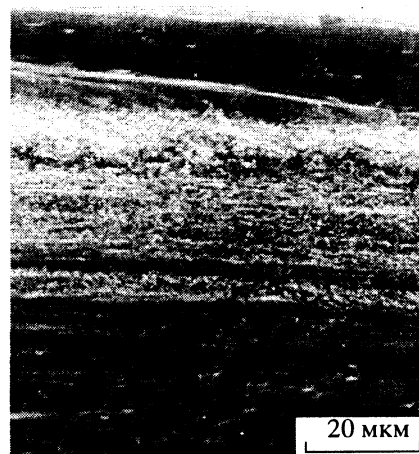


Рис. 5. Микрофотография образца никельсодержащего композита, полученного на основе ПМ-2 при содержании глицерина в растворах 40 об. % и температуре 38°C.

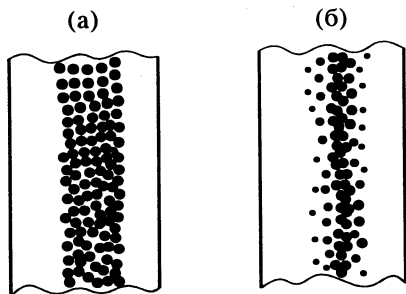


Рис. 6. Модельные схемы композитов, полученных в одинаковых условиях с использованием глицеринсодержащих растворов реагентов (а) и с использованием водно-спиртовых растворов (б).

растворов их размер не превышал 10–13 нм. Другой характерной особенностью композитов, полученных использованием глицеринсодержащих растворов, является более равномерное распределение зерен металла внутри слоя, чем это имеет место при использовании водно-спиртовых растворов. Анализ микрофотографий таких образцов по методике [3], не позволяет выявить максимума ни по количеству частиц, ни по их размеру. Структуру таких композитов можно представить в виде модельной схемы, приведенной на рис. 6а. На рис. 6б показана модельная схема композитов, получающихся в аналогичных условиях при использовании водно-спиртовых реакционных растворов.

Таким образом, введение глицерина в реакционные растворы соли никеля и борогидрида натрия позволяет в широких пределах регулировать

соотношение диффузионной и кинетической стадий процесса получения металлосодержащих полимерных композитов методом противоточной диффузии путем одновременного связывания ионов никеля в комплекс и повышения вязкости среды. В зависимости от типа используемой матрицы размеры слоя металла можно варьировать от 3 до 70 мкм. Характерной особенностью композитов, полученных с использованием глицеринсодержащих растворов, являются более высокие размеры кристаллитов металла и меньшие размеры поликристаллических зерен, чем при использовании водно-спиртовых растворов, а также равномерное распределение зерен металла в слое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 123.
2. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.
3. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
4. Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Яршева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.
5. Вольнский А.Л., Аржаков М.С., Карачевцева И.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 85.
6. Неволин Ф.В. Химия и технология производства глицерина. М.: Гостехиздат, 1954.

The Effect of Viscosity of Solutions and Complexation on Reduction of Nickel in Porous Polypropylene Matrix

S. V. Stakhanova*, E. S. Trofimchuk*, N. I. Nikonorova*, A. V. Rebrov**,
A. N. Ozerin**, A. L. Volynskii*, and N. F. Bakeev*

* Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119890 Russia

** State Research Center "Karpov Institute of Physical Chemistry,"
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Under conditions of increased viscosity of glycerol-containing solutions of reagents and simultaneous binding of nickel ions into a complex compound, specific features of the reduction of nickel in porous PP matrix were studied. Depending on the type of matrix, the thickness of metallic layer in the composite was varied from 3 to 70 μm . The composites prepared on the basis of glycerol-containing solutions were characterized by small dimensions of metallic grains and uniform distribution within the metallic layer.