

О. М. Гриценко¹, А. В. Гайдук¹, Х. Я. Бедльовська¹, І. Гайдос²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,

²Технічний університет Кошице (Словаччина),
кафедра технології і матеріалів

СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНО ВІДНОВЛЕНОГО НІКЕЛЮ ЯК НАПОВНЮВАЧА ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ

Ó Гриценко О. М., Гайдук А. В., Бедльовська Х. Я., Гайдос І., 2016

Методами сканувальної електронної мікроскопії, седиментаційного та рентгено-структурного аналізу досліджено структурні характеристики порошоків нікелю, отриманих хімічним осадженням з водних розчинів. Доведено можливість одержання порошку металу одночасно з формуванням полімерної матриці на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом. Експериментально встановлено можливість регулювання в широких межах гранулометричного складу та структури нікелевого наповнювача і, відповідно, властивостей композиційних полімерних матеріалів на його основі внаслідок зміни умов здійснення реакції відновлення.

Ключові слова: 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, композиційні гідрогелі, металонаповнені гідрогелі, нікель, наповнення.

O. M. Grytsenko, A. V. Gaiduk, Kh. Ya. Bedlovska, I. Gajdos

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CHEMICALLY REDUCED NICKEL AS FILLER OF POLYMER HYDROGELS

Ó Grytsenko O. M., Gaiduk A. V., Bedlovska Kh. Ya., Gajdos I., 2016

The structural characteristics of nickel powders obtained by chemical precipitation from water solutions were investigated by scanning electronic microscopy, sedimentometric and x-ray analysis. possibility of metal powder obtaining simultaneously with formation of polymer matrix on the basis of co-polymers polyvinylpyrrolidone with 2-hydroxyethylmethacrylate was proved. possibility of regulation in wide ranges of granulometric composition and structure of nickel filler and accordingly the characteristics of composite polymer materials due to reduction reaction conditions variation was experimentally determined.

Key words: 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, composite hydrogels, metal-filled hydrogels, nickel, filling.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими завданнями. Металонаповнені гідрогелі проявляють специфічні властивості, які можуть змінюватись залежно від вмісту вологи, тиску, температури та рН середовища, що відкриває принципово нові можливості їх використання [1, 2]. Найпоширеніші методи отримання таких матеріалів – полімеризаційне наповнення порошками металів та осадження частинок металу безпосередньо в порах полімерної матриці (хімічне відновлення, електроосадження, термічний розклад). Принципово новим методом одержання композиційних металонаповнених полімерних гідрогелевих матеріалів є одержання частинок металу на стадії синтезу полімеру. Цей підхід є особливо привабливим як з практичного, так і з наукового погляду, оскільки дає можливість отримати частинки металу нано – та мікророзмірів одночасно під час формування полімерної матриці, досягти кращого, рівномірного їх розподілу та одержати матеріал з ізотропними властивостями.

Ця робота є одним з етапів розроблення металонаповнених гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП) методом суміщення процесів полімеризації та хімічного відновлення металу.

Вибір нікелю як наповнювача зумовлений особливою до нього зацікавленістю з боку дослідників [3–5]. Одержані нікель-гідрогелеві композити є перспективними як нові матеріали, які характеризуються магнітними, електропровідними та каталітичними властивостями.

Аналіз останніх досліджень. Під час реакцій хімічного відновлення, залежно від умов їх здійснення, не завжди одержується метал у вигляді порошку, що є особливо важливим під час полімеризації з одночасним відновленням. Одержаний порошок не завжди є чистим металом. Так, у випадку відновлення гіпофосфітами одержується сплав нікелю з фосфором, співвідношення яких залежить від рН середовища та умов проведення процесу відновлення [3, 6, 7].

Експериментальні відомості про структурні характеристики відновленого нікелю переважно стосуються одержання різного роду покриттів [6, 8] і практично відсутні відомості про структуру осадженого металу в об'ємі розчину та у полімерній матриці.

Умови відновлення нікелю, безперечно, впливатимуть на склад, структуру, дисперсність порошку, а, отже, на властивості наповненого композиту і технологічний режим його одержання.

Мета роботи – дослідити вплив умов відновлення нікелю на структурні характеристики його порошоків як наповнювачів ГЕМА-ПВП кополімерів та гідрогелів на їх основі.

Експериментальна частина. Відновлювали йони нікелю у водному розчині за температур 60–90°C. Як окисник використовували сульфат нікелю ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), як відновник – гіпофосфіт натрію ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Окисно-відновну систему одержували додаванням до води у певному співвідношенні сульфату нікелю (0,011-1,1 моль/л), ацетату натрію (20 г/л) та гіпофосфіту натрію (0,024-2,4 моль/л). Величину рН розчину корегували концентрованою оцтовою кислотою та 25 % розчином аміаку. Для підвищення активності відновника до окисно-відновної системи вводили активатор відновлення, зокрема, 2 %-й розчин AgNO_3 . Як матрицю для наповнення металами вибрано рідкоструктуровані полімерні гідрогелі, одержані радикальною полімеризацією метакрилових естерів гліколів у присутності полівінілпіролідону. Для полімеризації використовували: 2-гідроксіетилметакрилат ($\rho_{20}=1079\text{кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$) очищений та перегнаний у вакуумі; полівінілпіролідон з ММ 12 тис.; як ініціатор полімеризації – пероксид бензоїлу (ПБ). Полімеризацію здійснювали у присутності розчинника – води, необхідність присутності якого у вихідній композиції зумовлена розчиненням окисника та відновника.

Седиментаційний аналіз одержаних нікелевих порошоків здійснювали за методикою, описаною у [9]. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-3 у випромінненні $\text{CuK}\alpha$ -лінії аноду та Ni фільтром у відбитих променях. Електронно-мікроскопічні дослідження здійснювали з використанням растрового електронного мікроскопа – мікроаналізатора РЕММА-102-02.

Результати та їх обговорення. Вибір як наповнювача нікелю пояснюється особливим до нього інтересом, оскільки він є хімічно стійким та феромагнетиком. Одержання металогідрогелів на його основі є перспективним для використання як нових матеріалів, які характеризуються магнітними та електропровідними властивостями.

Сьогодні нікель відновлюють з водних розчинів його солей за допомогою гіпофосфіту, борогідриду, боразотних відновників, гідразину [6–8]. У роботі вибрано метод хімічного відновлення гіпофосфітами, оскільки цей метод характеризується високою продуктивністю, технологічністю, можливістю в широких межах регулювати швидкість одержання, склад та властивості порошоків металів, не вимагає складного апаратного оформлення. Крім того, використання нікель-гіпофосфітних розчинів з органічними лігандами дає можливість одержувати метал з найвищою корозійною стійкістю [6].

Під час осадження нікелю з водних розчинів його солей було зазначено, що одержані порошки за величиною частинок характеризуються широким фракційним складом. Поряд з частинками, які осідають за декілька хвилин, присутні фракції, які знаходяться у завислому стані протягом декількох годин, що вказує на полідисперсність таких систем та присутність ультра-

дисперсних частинок металу. У зв'язку з цим першочерговим завданням роботи було знаходження закону розподілу елементів дисперсної фази за розмірами.

Контролювали дисперсність отриманих порошків за допомогою електронної мікроскопії та седиментаційного аналізу. На рис. 1 наведено мікрофотографії порошків нікелю, одержаних за різних температур та рН середовища. Аналізуючи отримані результати, виявлено, що незалежно від умов відновлення одержані частинки характеризуються сферичною формою.

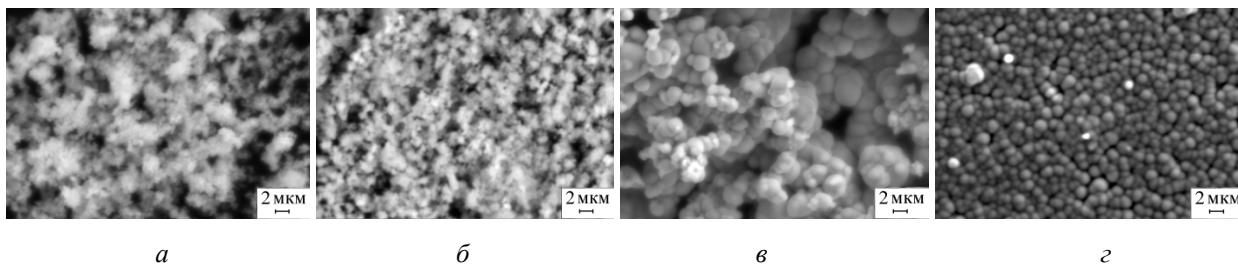


Рис. 1. Мікрофотографії зразків порошків нікелю, одержаних за різних умов синтезу: а – $T=70^{\circ}\text{C}$; $pH=8$; б – $T=80^{\circ}\text{C}$; $pH=8$; в – $T=80^{\circ}\text{C}$; $pH=4,5$; г – $T=90^{\circ}\text{C}$; $pH=4,5$

Однак, можна зазначити, що умови відновлення значною мірою впливають на розмір частинок відновленого металу. Так, частинки, одержані у лужному середовищі (рис. 1, а, б), характеризуються розмірами, на порядок меншими порівняно з частинками, синтезованими у кислому середовищі (рис. 1, в, г). Із зростанням температури реакції відновлення розмір частинок зменшується як у лужному, так і у кислому середовищі, причому за високих температур одержується порошок з найменшою полідисперсністю. Як бачимо, не у кожному випадку на основі результатів СЕМ можливо зробити висновок про величину частинок отриманого металу. Особливо це стосується нанодисперсних порошків, одержаних у лужному середовищі. Дослідження розподілу частинок за розмірами є утрудненим, оскільки частинки є агломеровані. Середній розмір частинок, одержаних у лужному середовищі, можна оцінити приблизно в 0,1–0,2 мкм, у кислому – 1–3 мкм.

Сьогодні в літературі існує достатньо експериментальних даних щодо досліджень відновлення металів у присутності водорозчинних полімерів, зокрема ПВП [10, 11].

Переважно полівінілпіролідон використовують у невеликих кількостях як стабілізатор металевих частинок. Під час одержання композитів на основі ГЕМА – ПВП кополімерів полівінілпіролідон виконує роль компонента реакційної суміші, бере участь у реакції кополімеризації та використовується у кількості 10–50 мас.ч. Осадження нікелю в присутності ПВП дало можливість одержати порошок з мінімальною полідисперсністю (рис. 2), хоча діаметр частинок нікелю в цьому випадку є дещо більшим порівняно з порошком, одержаним за його відсутності (рис. 1, а) і становить в середньому 0,5 мкм.

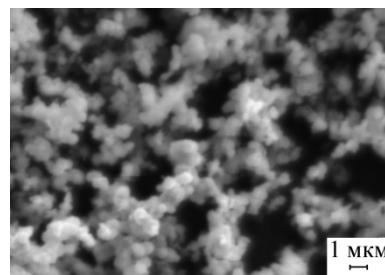


Рис. 2. Мікрофотографія порошку нікелю, одержаного у присутності ПВП

Об'єднання частинок під час хімічного відновлення є характерним для металів [12] і, очевидно, агломерація частинок відбувається вже в процесі синтезу. Утворення агрегатів нікелю може також посилюватись через його магнітні властивості. Об'єднання частинок Ni у агломерати підтверджено на основі даних седиментаційного аналізу. На основі отриманих результатів будували інтегральні та диференційні криві розподілу залежно від умов отримання нікелевих порошків.

Інтегральна крива розподілу характеризує вміст фракції у відсотках від будь-якого даного розміру до максимального розміру частинок у системі. Наочніше уявлення про розподіл частинок за розмірами дає диференційна крива розподілу. Вона являє собою залежність маси частинок (у відсотках від усієї маси речовини), величина частинок яких лежить в інтервалі $d_{n+1} - d_n$.

Отримані результати показують значну залежність фракційного складу та величини металевих частинок від температури (рис. 3). Підвищення температури призводить до утворення

агломератів з більшими розмірами. За низьких (60°C) температур одержують порошки нікелю, у фракційному складі яких переважає фракція з частинками, які характеризуються розміром порядку $0,3\text{--}1,5$ мкм. Розподіл розмірів металевих частинок, отриманих за 70°C та 80°C , має полідисперсний характер.

У випадку відновлення металу в присутності ПВП полідисперсний порошок одержують додаванням до окисно-відновної системи великих кількостей полімеру (рис. 4). За вмісту ПВП 50 г/л у реакційному середовищі одержують порошки з мінімальною полідисперсністю та найменшого діаметра.

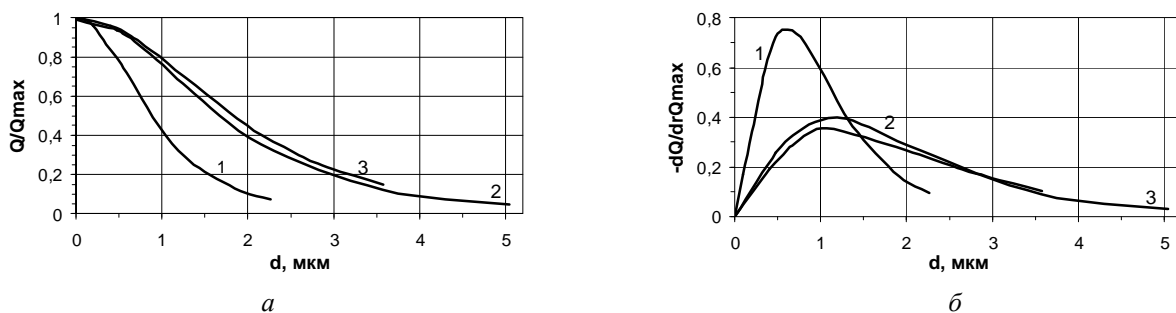


Рис. 3. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві розподілу частинок нікелю за розмірами залежно від температури відновлення ($\text{pH}=8$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л)
1 – 60°C ; 2 – 70°C ; 3 – 80°C

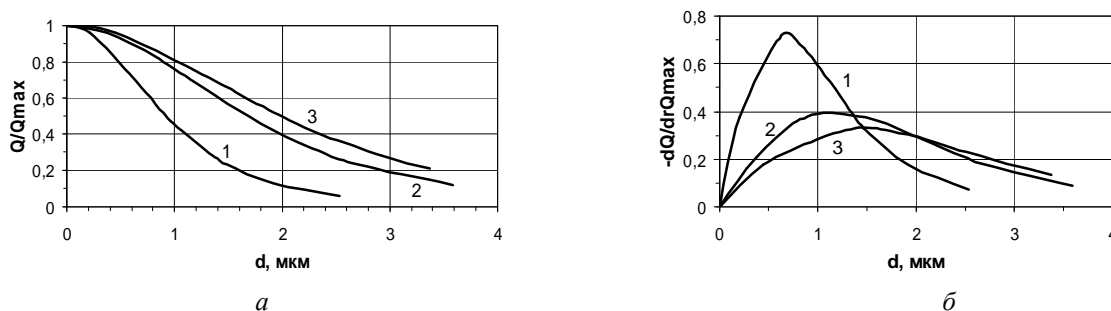


Рис. 4. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві розподілу частинок нікелю за розмірами залежно від вмісту ПВП ($\text{pH}=8$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л): 1 – 50 г/л; 2 – 100 г/л; 3 – 200 г/л

Експериментально встановлено, що додавання до окисно-відновної системи розчину нітрату срібла дає можливість отримати порошки з розміром частинок в інтервалі $0,3\text{--}1,5$ мкм, водночас використання як активатора колоїдного розчину частинок нікелю одержують полідисперсні порошки (рис. 5).

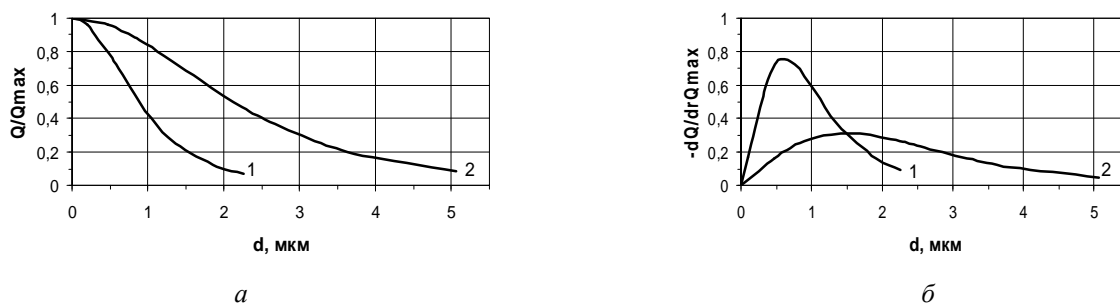
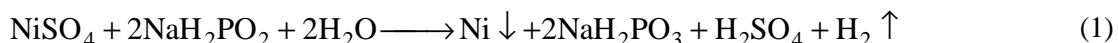


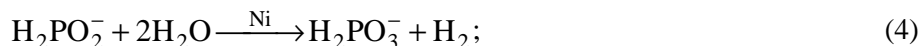
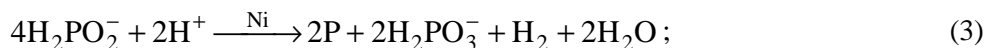
Рис. 5. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві розподілу частинок нікелю за розмірами залежно від природи активатора ($\text{pH}=8$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л):
1 – AgNO_3 ; 2 – гідрозоль Ni

Процес хімічного осадження нікелю гіпофосфітами представляє собою окисно-відновну реакцію, продуктом якої є металічний нікель [6]:

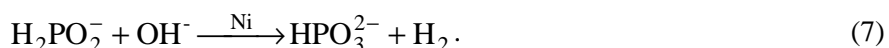
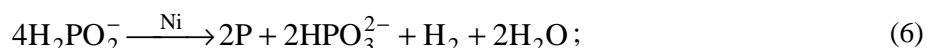


Процес може відбуватися як у кислому, так і у лужному середовищі. Залежно від природи середовища на каталітичній поверхні металу можуть відбуватися такі процеси:

– у кислому середовищі:



– у лужному:



Як бачимо, як у кислому, так і у лужному середовищі під час відновлення нікелю одночасно відновлюється і фосфор. Присутність фосфору, а саме його вміст, значно впливає на властивості відновленого нікелю, а отже, і на властивості полімерних композитів на його основі. Відомо, що фосфор погіршує електропровідні та магнітні властивості нікелю, однак покращує стійкість його до окиснення [7]. Встановлено [6], що вміст фосфору у продукті Ni-P залежить від умов здійснення процесу відновлення і коливається від 3 до 25 %, високий вміст фосфору одержують, як правило, з кислих розчинів.

Вміст фосфору в отриманих зразках порошоків нікелю аналізували на основі результатів енергодисперсійного аналізу. На рис. 6 зображено енергодисперсійні рентгенівські спектри порошоків нікелю, синтезованих за різних рН розчинів. В спектрах присутні лінії, характерні для нікелю та фосфору.

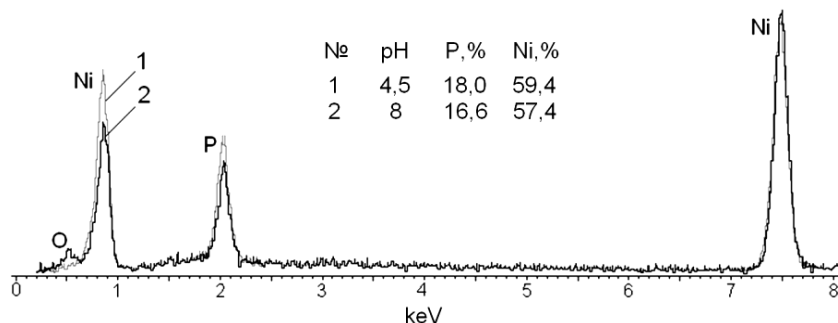


Рис. 6. Енергодисперсійні рентгенівські спектри порошоків нікелю ($T=90^\circ\text{C}$)

Порошки, одержані у кислому середовищі, значно відрізняються за своїм складом від порошоків, одержаних у лужному середовищі. Підтверджено, що вміст фосфору у порошках, одержаних з кислих розчинів, є значно вищим ніж у порошках, синтезованих у лужному середовищі. Одночасно в структурі нікелю, відновленого у лужних розчинах, присутній кисень, що свідчить про наявність на поверхні частинок оксиду нікелю.

Вплив температури на вміст фосфору у нікелевих порошках зображено на рис. 7. Для порошоків, одержаних у кислому середовищі, зростання температури відновлення призводить до зменшення вмісту фосфору, у лужному середовищі вплив температури є протилежним.

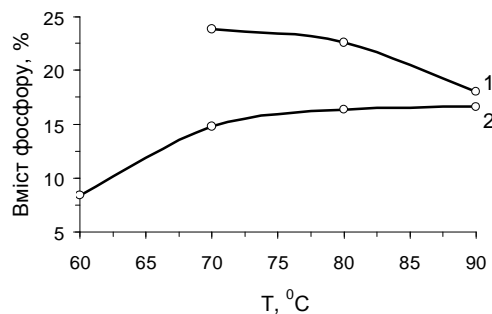


Рис. 7. Вплив температури на вміст фосфору у нікелевих порошках:
1 – pH=4,5; 2 – pH=8

Дані рентгеноструктурного аналізу дали змогу ідентифікувати фазу нікелю в отриманих порошках (рис. 8). Структура нікелю значно залежить від умов відновлення, що можна спостерігати за зміною профілю характерних ліній на його дифрактограмах. Так, нікель, відновлений у кислому середовищі, а, відповідно, з найбільшим вмістом фосфору, характеризується аморфною структурою, про що свідчить наявність лише аморфного гало. Зменшення у структурі нікелевого порошку фосфору сприяє утворенню кристалічної фази, що підтверджується появою на дифрактограмі відповідних піків ($2\Theta = 44, 51, 76, 93$ кутових градусів).

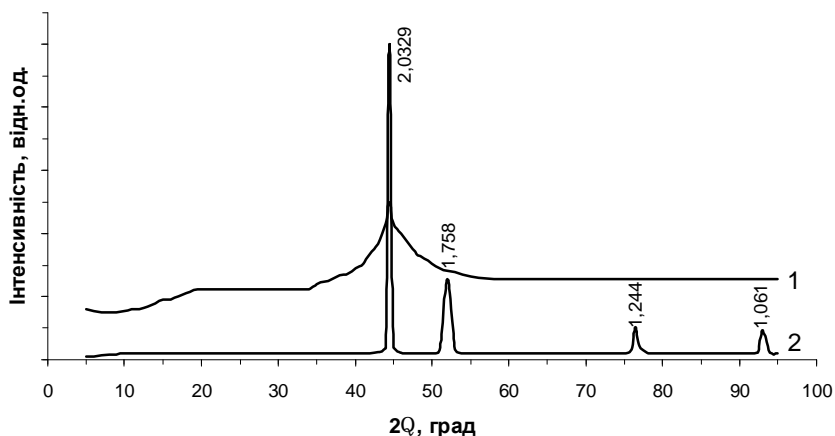


Рис. 8. Дифрактограми порошків нікелю, отриманих при різних рН:
1 – рН=4,5; 2 – рН=8

Використовуючи отримані результати, методом суміщення процесів полімеризації та відновлення металу було синтезовано нікельнаповнені композити на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Доказом присутності металів у зразках синтезованих полімерів вже є їх забарвлення, яке залежно від складу композиції та вмісту окисно-відновної системи змінюється від темно-сірого до чорного, а також прояв магнітних властивостей.

Для дослідження мікроструктури одержаних матеріалів та встановлення розмірів відновлених металічних частинок під час полімеризації було отримано електронно-мікроскопічні фотографії зламів зразків (рис. 9). Фотографії підтверджують пористу структуру кополімерів ГЕМА з ПВП, одержаних з одночасним відновленням металів (рис. 9, а). Розмір пор сухого зразка становить 25–50 мкм. Частинки металу присутні як на поверхні, так і у стінках пор, що є додатковим доказом одночасного відновлення металу та формування сітки полімеру.

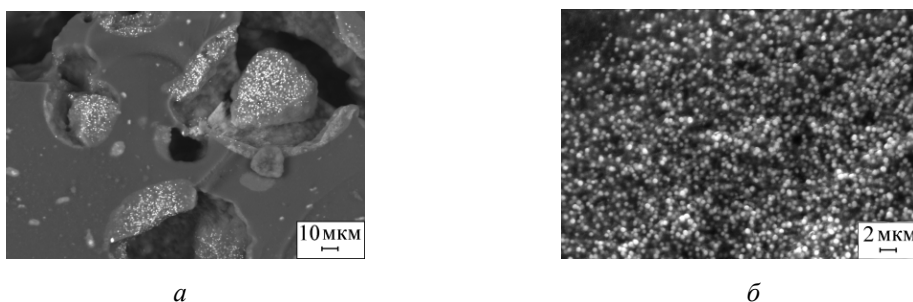


Рис.9. Електронно-мікроскопічні фотографії зламу (а) та поверхні пори (б) зразка композиційного ГЕМА-ПВП кополімеру, наповненого нікелем

Слід зазначити характерну рівномірність металічного покриття, гомогенність розподілу частинок металу на поверхні пор та монодисперсність одержаних частинок (рис. 9, б). Розмір частинок нікелю становить 0,5–0,7 мкм. Тому можна стверджувати, що під час відновлення нікелю з одночасним синтезом полімеру стабілізатором частинок металу, крім ПВП є також і утворювана полімерна матриця.

Висновки. Результати дослідження дали можливість встановити вплив умов процесу відновлення нікелю з сульфату гіпофосфітом натрію на структурні характеристики одержаних порошків. Встановлено, що частинки відновленого металу мають чітко виражену сферичну форму, діаметр яких залежно від рН середовища становить 0,1–1 мкм. Частинки менших розмірів формуються у лужному середовищі та за вищих температур. Виявлено, що після відновлення частинки металу здатні об'єднуватись в агломерати з розмірами 0,5–3 мкм. Величина таких утворень зростає із зростанням температури. Використання у розчинах для відновлення як стабілізатора полівінілпіролідону дає можливість одержувати порошки монодисперсного складу. Підтверджено вплив рН на вміст фосфору у синтезованих порошках. Показано, що нікель, відновлений у кислому середовищі з високим вмістом фосфору, має аморфну структуру. Метал, синтезований у лужному середовищі, є кристалічним.

На основі отриманих експериментальних даних обґрунтовано оптимальні умови хімічного відновлення нікелю та одержано композиційні металонаповнені матеріали, які відзначаються гомогенністю структури та монодисперсністю відновлених частинок металу, розмір яких становить 0,5–0,7 мкм.

1. Schexnailder, P. *Nanocomposite polymer hydrogels* [Text] / P. Schexnailder, G. Schmidt // *Colloid and Polymer Science*. – 2009. – Vol. 287, Issue 1. – P. 1–11.
2. Nicolais, L. *Metal-Polymer Nanocomposites* [Text] / L. Nicolais, G. Carotenuto. – John Wiley & Sons, 2004. – 320 p.
3. Семко Л. С. *Перетворення в наноструктурних порошках нікелю і нанокмполімері нікель/декстран* [Текст] / Л. С. Семко, О. І. Кручек, Л. С. Дзюбенко, П. П. Горбик, О. І. Оранська // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 137–146.
4. Изаак Т. И. *Формирование пористых никельсодержащих полиакрилатных нанокмполімеров* [Текст] / Т. И. Изаак, О. В. Бабкина, Г. В. Лямина, В. А. Светличный // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82, No. 12. – С. 2341–2347.
5. Changa, Z. *In situ coating of microreactor inner wall with nickel nano-particles prepared by γ -irradiation in magnetic field* [Text] / Z. Changa, G. Liu, Z. Zhang // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – P. 445–449.
6. Свиридов В. В. *Химическое осаждение металлов из водных растворов* [Текст] / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. – Минск: Университетское, 1987. – 267 с.
7. Яворський, В. Т. *Електрохімічне наплення металевих, конверсійних та композиційних покриттів* [Текст] / В.Т. Яворський, О. І. Кунтий, М. С. Хома. – Львів: Львівська політехніка, 2000. – 216 с.
8. Вансовская К. М. *Металлические покрытия, нанесенные химическим способом* [Текст] / К. М. Вансовская. – Л.: Машиностроение, 1985. – 103 с.
9. Чумак В. Л. *Оброблення результатів седиментаційного аналізу з використанням методу Ньютона* [Текст] / В. Л. Чумак, М. Р. Максимюк, О. І. Косенко // *Вісник НАУ*. – 2010. – № 4. – С.153–160.
10. Manish Kumar. *Fabrication of Langmuir-Blodgett film from Polyvinylpyrrolidone stabilized NiCo alloy nanoparticles* [Text] / Manish Kumar, Anjali Pathak, Mandeep Singh, M.L. Singla // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 519, Issue 4. – P. 1445–1451.
11. Rodriguez, G. *Synthesis and Characterization of Metallic Nanoparticles Stabilized with Polyvinylpyrrolidone* [Text] / G. Rodriguez, G. Gonzalez, P. Silva // *Microscopy and Microanalysis*. – 2005. – Vol. 11. – P. 1944–1945.
12. Дзидзигури Э. Л. *Закономерности формирования дисперсности нанопорошков металлов в процессе восстановления* [Текст] / Э. Л. Дзидзигури, В. В. Левина, Е. Н. Сидорова, Д. В. Кузнецов // *Физика металлов и материаловедение*. – 2001. – Т. 91, № 6. – С. 51–57.