

Модификация поверхности стеклянных микросфер комплексом поли-N-винилпирролидона с частицами кобальта

Modification of the surface of glass microspheres by a complex of poly-N-vinylpyrrolidone with cobalt particles

А.Е. МИХАЙЛЮК¹, А.С. ОЗЕРИН², И.А. НОВАКОВ³

A.E. MIKHAILYUK¹, A.S. OZERIN², I.A. NOVAKOV³

¹ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

² Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

¹ The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

² Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Alla.bagi@mail.ru

Изучено влияние поли-N-винилпирролидона на размерные характеристики, морфологию, состав частиц, полученных восстановлением ионов кобальта в водных растворах, и распределение частиц по поверхности стеклянных микросфер. Восстановление ионов кобальта в отсутствие поли-N-винилпирролидона приводит к образованию частиц размером 200 нм на поверхности стеклянных микросфер. Использование поли-N-винилпирролидона позволило получить частицы размером от 30 до 300 нм, при этом наблюдается более локальное размещение частиц на поверхности стеклянных микросфер. Получаемые частицы представляют собой смесь металлического кобальта и оксидов кобальта.

Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, ионы кобальта, наночастицы, стеклянные микросферы

The effect of poly-N-vinylpyrrolidone on the size characteristics, morphology, composition of particles obtained by the reduction of cobalt ions in aqueous solutions, and the distribution of particles over the surface of glass microspheres has been studied. The reduction of cobalt ions in the absence of poly-N-vinylpyrrolidone leads to the formation of particles with a size of 200 nm on the surface of glass microspheres. The use of poly-N-vinylpyrrolidone made it possible to obtain particles ranging in size from 30 to 300 nm, with a more localized distribution of particles on the surface of glass microspheres. The resulting particles are a mixture of metallic cobalt and cobalt oxides.

Keywords: poly-N-vinylpyrrolidone, cobalt ions, nanoparticles, glass microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-28-30

Получению и исследованию свойств композитов на основе полимеров и наноразмерных частиц кобальта уделяется большое внимание, что связано с широкими возможностями их применения [1]. Использование водорастворимых полимеров в процессе восстановления ионов кобальта приводит к получению наноразмерных частиц. Однако природа водорастворимого полимера влияет не только на размер частиц, но и на их физическую (например, агрегация) и химическую (окисление, гидролиз) устойчивость [2]. В работе [2] было показано, что большей стабильностью обладают частицы кобальта, полученные восстановлением ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона.

В процессе получения частиц металлов добавление в реакционную массу наполнителя (носитель) может привести к адсорбции частиц на поверхности носителя, то есть модификации его поверхности [3, 4]. Стеклянные микросферы были выбраны в качестве носителя за их возможность обеспечивать высокую прочность, низкое водопоглощение, малую теплопроводность, высокую химическую стойкость [5, 6]. Модифицированные стеклянные микросферы представляют собой перспективный наполнитель для новых конструкционных материалов. Хорошая адгезия полых стеклянных микросфер к полимерным связующим позволяет создавать композиты на их основе с уникальным комплексом свойств [7, 8].

Поэтому целью работы являлось проведение модификации поверхности стеклянных микросфер кобальтсодержащими частицами, полученными восстановлением ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона.

Экспериментальная часть

В работе использовали поли-N-винилпирролидон (молекулярная масса 360 000, Sigma-Aldrich), $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-

Aldrich), NaBH_4 (99%, Sigma-Aldrich), полые алюмосиликатные микросферы фракционным составом 20–100 мкм и толщиной стенки 5–10% от диаметра.

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

Восстановление ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона или без него проводили при комнатной температуре, внося 2,5 мл свежеприготовленного раствора боргидрида натрия концентрацией 0,1 моль/л в интенсивно перемешивающийся раствор объёмом 25 мл, содержащий 0,002 осново-моль/л полимера, 0,005 моль/л сульфата кобальта и 0,1 г стеклянных микросфер. После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения водорода. Полученный осадок, содержащий модифицированные микросферы, отделяли от растворителя декантацией, высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток.

Изучение формы, состава и определение размеров частиц, полученных на поверхности стеклянных микросфер, проводили с использованием растрового электронного микроскопа Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме низкого вакуума.

Обсуждение результатов

Для сравнительного анализа процесса модификации поверхности стеклянных микросфер кобальтсодержащими частицами, получаемыми восстановлением ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона или без него, предварительно были изучены исходные стеклянные микросферы методом растровой

электронной микроскопии (рис. 1). Размер микросфер составляет 10–140 мкм, на поверхности присутствуют углубления размером 0,5–3,0 мкм. В процессе восстановления ионов кобальта могут образовываться не только металлические частицы кобальта, но и частицы оксидов и гидроксидов кобальта. Для анализа химического состава образующихся частиц на поверхности микросфер был определен поверхностный состав представленных микросфер до модификации, на рис. 2 даны усредненные показатели в точках 1–4.

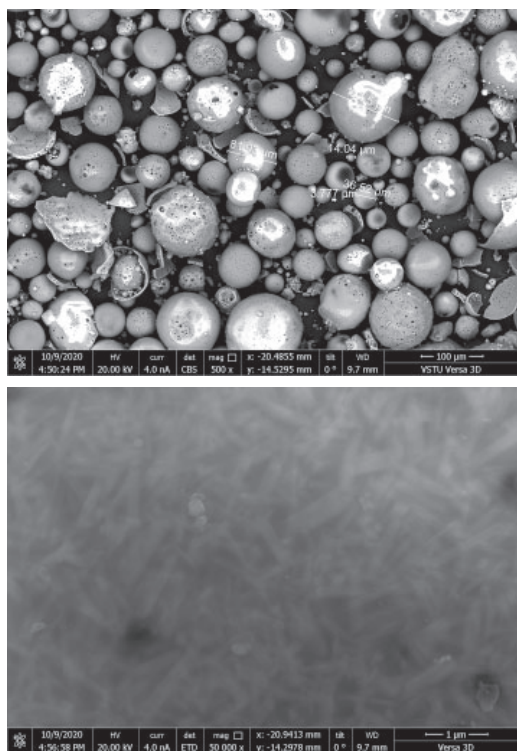


Рис. 1. СЭМ-изображения стеклянных микросфер.

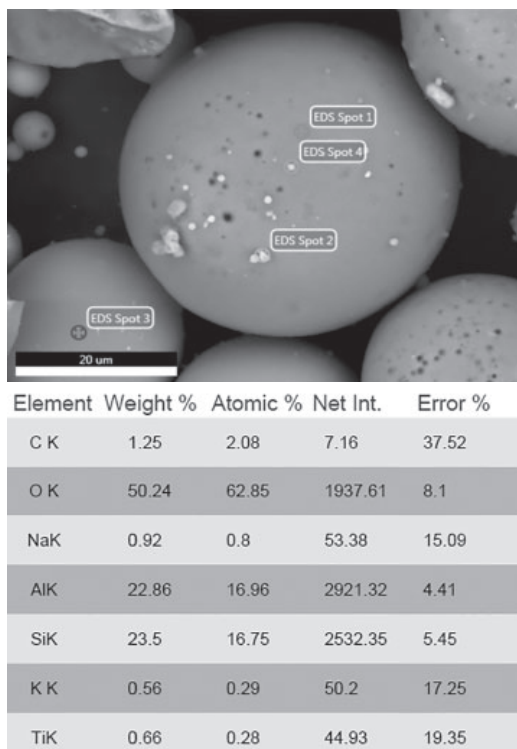


Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности стеклянных микросфер.

Модификация стеклянных микросфер восстановлением ионов кобальта в водном растворе производилась двумя способами: в смеси микросфер и сульфата кобальта (рис. 3, 4) и смеси микросфер, сульфата кобальта и поли-N-винилпирролидона (рис. 5, 6). Предполагалось, что применение поли-N-винилпирролидона будет способствовать более равномерному распределению частиц кобальта по поверхности микросфер и получению более мелких частиц металла.

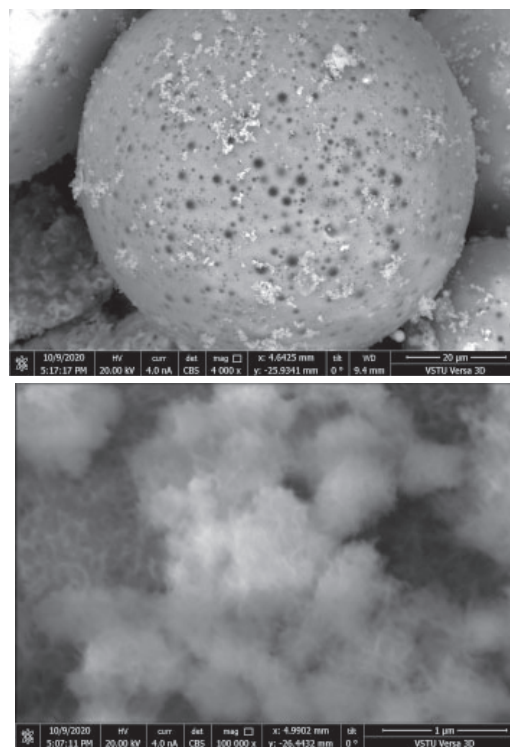
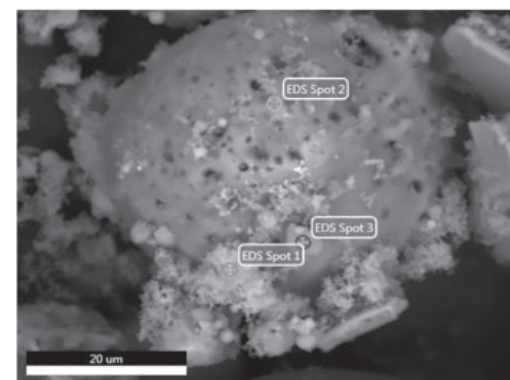


Рис. 3. СЭМ-изображения стеклянных микросфер с частицами кобальта.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
O K	52.3	66.27	2375.2	7.78
NaK	1.16	1.02	68.57	15.39
MgK	0.88	0.73	95.86	9.7
AlK	18.29	13.74	2445.42	4.93
SiK	22.52	16.25	2757.03	5.34
K K	1.49	0.77	150.59	10.64
TiK	0.56	0.24	42.76	19.47
FeK	0.64	0.23	27.63	24.02
CoK	2.18	0.75	79.93	13.55

в точке 2

в точке 1

Рис. 4. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности стеклянных микросфер с частицами кобальта.

Без применения полимера были получены частицы кобальта размером около 200 нм, которые находятся в виде агрегатов. Форма индивидуальной частицы напоминает «снежинку» (рис. 3). Анализируя состав полученных частиц, можно сделать вывод о том, что кобальт максимально находится в агрегатах (рис. 4, точка 1), а также равномерно «распылен» по поверхности всей микросферы (рис. 4, точка 2).

Частицы, полученные восстановлением ионов кобальта в водном растворе поли-N-винилпирролидона, имеют форму «снежинки» размером 30–300 нм и находятся в виде агрегатов, но большего размера, чем в случае получения частиц без полимера (рис. 3, 5). Анализируя состав полученных частиц, можно сделать вывод о том, что кобальт содержится в основном в агрегатах, а часть поверхности остается неизменной, и присутствие кобальта там не определяется (рис. 6, точка 2).

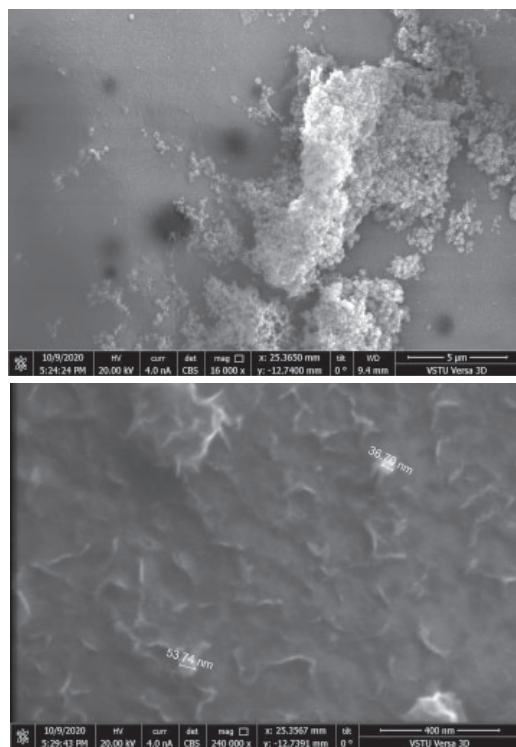
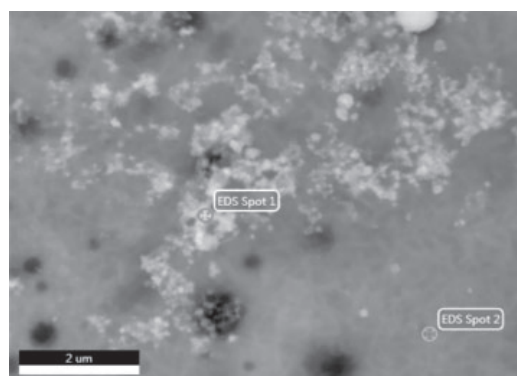


Рис. 5. СЭМ-изображения стеклянных микросфер с частицами кобальта, полученных в присутствии поли-N-винилпирролидона.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
O K	49.01	63.77	2091.56	7.7
NaK	1.07	0.97	56.21	15.5
AlK	21.01	16.21	2551.71	4.97
SiK	22.56	16.72	2431.48	5.61
K K	0.55	0.29	50.26	17.29
CoK	5.81	2.05	193.99	6.42

в точке 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
O K	52.34	65.38	2367.95	7.63
AlK	24.16	17.9	3361.06	4.26
SiK	23.5	16.72	2703.47	6.49

в точке 2

Рис. 6. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности стеклянных микросфер с частицами кобальта, полученных в присутствии поли-N-винилпирролидона.

Анализ элементного состава частиц, полученных на поверхности микросфер, позволяет сделать предположение о том, что восстановление проходит в основном с образованием металлического кобальта. Наличие кислорода в элементном составе (до 50% массе) объясняется химическим составом микросфер.

Таким образом, процесс модификации поверхности полых алюмосиликатных микросфер частицами кобальта в отсутствие поли-N-винилпирролидона приводит к получению звездоподобных наноразмерных частиц, распределенных по поверхности носителя. Применение поли-N-винилпирролидона позволило получить частицы меньшего размера. При этом распределение таких частиц по поверхности носителя принимает более локальный характер, появляются крупные агрегаты частиц, что является результатом образования комплекса между несколькими частицами и макромолекулой полимера.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гр. проекта 122020100282-6.

Литература

1. Khusnuriyalova A.F., Caporali M., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G., Yakhvarov D. . Preparation of cobalt nanoparticles // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 30. P. 3023–3047. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100367>.
2. Озерин А.С. Получение наноразмерных частиц кобальта в присутствии водорастворимых полимеров / А.С. Озерин, А.Е. Михайлюк, Ф.С. Радченко, И.А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, №1. – С. 82–86. <https://doi.org/10.31857/S0044461822010108>.
3. Михайлюк А.Е. Разработка эластомерных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков, модифицированных высокодисперсными частицами металлов [Текст]: дис. канд. техн. наук: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения. – Волгоград. – 2014. – 140 с.
4. Пат. 2602129 С1 РФ. Способ получения модифицированных металлами наполнителей для резин Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Новаков И.А., Каблов В.Ф. – Заявл. 16.07.2015; опубл. 10.11.2016.
5. Плешков Л.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимодействии геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств / Л.В. Плешков, А.Н. Трофимов, А.В. Байков, А.А. Смирнов // Пластические массы. – 2021. №1–2. – С. 33–37. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37>.
6. Казмиренко Ю.А. Влияние структурной неоднородности полых стеклянных микросфер на физико-химические процессы формирования материалов и покрытий / Ю.А. Казмиренко // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – Т. 6. – №7(26). – С.20–25. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.55479>.
7. Чан В.К. Композиционные материалы на основе смеси полипропилена и полиолефинового эластомера, наполненные полыми стеклянными микросферами / В.К. Чан, В.С. Осипчик, Н.М. Чалая // Успехи химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 7 (230). – С. 117–119.
8. Пат. 2551433С1 РФ. Катализаторы. Сандее А.Я., Терорде Р.И. А.М. – Заявл. 28.04.2011; опубл. 27.05.2015.