

На правах рукописи



Баранова Надежда Владимировна

**Физико-химические исследования
модифицирования никелированных стеклянных
микросфер**

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТВЕРЬ 2005

Работа выполнена на кафедре органической химии
Тверского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Ворончихина Л.И.

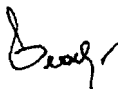
Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Гамаюнов Н.И.
кандидат химических наук,
Есипова Н.А.

Ведущая организация: Межотраслевой технологический
центр электропроводящих и
волокнистых материалов и
изделий («ТехЭВМИцентр»)

Защита состоится 12 мая 2005 г. в 15 часов 30 минут на заседании
диссертационного совета Д 212.263.02 в Тверском государственном
университете по адресу: 170002, Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского
государственного университета.

Автореферат разослан 12 апреля 2005 г.

Ученый секретарь  . . . Феофанова
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из эффективных средств борьбы с радиолокацией является использование композиционных радиопоглощающих материалов и покрытий. Требования, предъявляемые к современным радиопоглощающим материалам (РПМ), состоят не только в способности максимально поглощать или отражать СВЧ-излучение, сохранять структурную стабильность материала, его работоспособность, надежность и долговечность, но должны сочетаться с высокой технологичностью изготовления, низкой стоимостью и малым весом. Современные РПМ, содержащие в качестве проводящего наполнителя высокодисперсные металлы и оксиды отличаются высокой стоимостью и большим весом квадратного метра покрытия, что ограничивает их применение. В связи с этим разработка новых перспективных материалов, содержащих «облегченные» проводящие наполнители для использования в системе радиопротиводействия весьма актуальна. Перспективными наполнителями для РПМ могут быть металлизированные полые стеклянные микросферы, на поверхности которых имеется тонкий (до 1 мкм) слой металла. Стеклянные микросферы обладают низкой плотностью, позволяющей получать легкие материалы; низкой пористостью, обуславливающей низкое поглощение микросферами и низкую вязкость композиций при высоких степенях наполнения; химической стойкостью и инертностью, позволяющей получать устойчивые при хранении полимерные композиции; негорючесть микросфер снижает пожароопасность материалов на их основе. Стеклянные полые микросферы эффективно используются как наполнители полиэфирных и эпоксидных смол. Однако из-за гидрофильных свойств поверхности такие наполнители малоактивны и плохо совмещаются с гидрофобными связующими. Для улучшения совместимости с полимером необходимо изменять свойства поверхности, модифицируя ее нанесением аппретов либо за счет адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ). Последний метод наиболее эффективен, так как он легко технологически осуществим благодаря высокой эффективности действия малых добавок ПАВ и простоте модификации. Действия ПАВ как модификаторов связано, в первую очередь, с адсорбцией их на поверхности твердых тел и образованием адсорбционных гидрофобных слоев. Очевидно, что особое значение в этих процессах приобретает знание закономерностей модифицирующего действия ПАВ, что позволяет целенаправленно применять их для изменения свойств поверхности наполнителя. Анализ литературных данных показал, что в основном исследованы закономерности адсорбционного модифицирования таких наполнителей как оксиды металлов, дисперсные металлы, кремнеземные порошки. Что же касается исследований по адсорбции ПАВ на металлизированных стеклянных микросферах, то такие данные в литературе отсутствуют.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей и механизма активирующего действия ПАВ в системе никелированные стеклянные микросферы - эпоксидная смола для получения композиционного материала.

Исследование включало решение следующих задач:

- получение никелированных стеклянных микросфер
- изучение коллоидно-химических свойств водных растворов исследуемых ПАВ
- исследование адсорбции ионогенных ПАВ на стеклянных и никелированных микросферах, дисперсном никеле и оксиде никеля
- установление влияния pH среды и добавок электролитов на адсорбционные характеристики ПАВ
- исследование адсорбции эпоксидной смолы на стеклянных и никелированных микросферах из растворов термодинамически различных растворителей
- исследования механизма взаимодействия эпоксидной смолы с поверхностью стеклянных и никелированных микросфер
- получение композиционного материала на основе никелированных микросфер и эпоксидной смолы.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования использовали стеклянные, никелированные микросферы, дисперсный никель и оксид никеля, эпоксидную смолу ЭД-20 и ионные ПАВ различной структуры. Предметом исследования являлись адсорбционные взаимодействия водных растворов ПАВ и низкоконцентрированных растворов эпоксидной смолы с никелированными и стеклянными микросферами, получение композиционных материалов.

Методы исследования. Результаты исследований были получены методами капиллярной вискозиметрии, интерферометрии, электронной микроскопии. Наличие специфического взаимодействия модификаторов и эпоксидной смолы с поверхностью наполнителя оценивали методом ИК-спектроскопии.

Научная новизна. Впервые изучены закономерности модифицирования (гидрофобизации) поверхности стеклянных и никелированных микросфер с помощью поверхностно-активных веществ различной природы. Показано, что для модифицирования никелированных микросфер адсорбцией ПАВ из водных растворов предпочтительно использовать катионные ПАВ пиридиниевого ряда.

Выявлены оптимальные условия гидрофобизации микросфер и установлено, что наличие хемосорбированного слоя ПАВ на твердой поверхности приводит к сближению природы поверхности адсорбента и полимера. Изучены закономерности адсорбции эпоксидной смолы из термодинамически различных растворителей на поверхности стеклянных и никелированных микросферах. На основании данных метода ИК-спектроскопии предложен механизм адсорбции эпоксидной смолы на исходных и модифицированных ПАВ никелированных микросферах.

Практическая значимость. Получен новый материал - никелированные стеклянные полые микросферы. Показана возможность применения никелированных микросфер в качестве проводящего наполнителя композиционных материалов взамен металлов. Показана возможность повышения активности наполнителя за счет модифицирования его поверхности

с помощью ионогенных ПАВ, что способствует увеличению взаимодействия наполнителя с полимером и его равномерному распределению в полимерной матрице. Разработаны оптимальные условия модифицирования поверхности никелированных микросфер и получения композиционного материала на основе эпоксидной смолы и модифицированных никелированных микросфер.

Получены опытные образцы материала. Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Тверской области (грант 04-03-96705)

Апробация работы. Основные положения диссертации были представлены на Всероссийской студенческой конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2000), III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001), I научной конференции аспирантов и студентов химического факультета Тверского государственного университета (Тверь, 2002), IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003), V Всероссийской конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2003), IX конференции «Поверхностно-активные вещества - наука и производство» (Белгород, 2003), Международной конференции молодых ученых «От фундаментальной науки к новым технологиям» (Тверь, 2003), Всероссийской конференции «Катализ и сорбция в биотехнологии и химии» (Тверь, 2003), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2004» (Москва, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей и 11 тезисов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов. Основной текст изложен на 100 страницах, содержит 18 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 129 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель, определена научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава (обзор литературы) посвящена анализу литературных данных по вопросам адсорбционного модифицирования дисперсных наполнителей (металлов, оксидов металлов, кремнеземных порошков) поверхностно-активными веществами. Отмечено, что адсорбция ПАВ на поверхности наполнителей приводит к повышению их активности, а величина адсорбции зависит как от природы поверхности адсорбента, величины заряда поверхности, так и от структуры модификатора. Рассмотрено влияние адсорбированного слоя ПАВ на адсорбцию полимера. Анализ литературных данных показал, что наличие слоя ПАВ на поверхности наполнителя изменяет характер взаимодействия частиц с полимерной средой. Однако механизм межфазного взаимодействия в системах полимер-наполнитель весьма сложен и полностью не выяснен.

Вторая глава «Взаимодействия в системе раствор ПАВ - дисперсный наполнитель» включает результаты физико-химических и спектроскопических исследований адсорбции солей пиридиния и аммония из водных растворов в различных условиях на поверхности стеклянных и никелированных микросфер, обсуждаются основные условия адсорбционного модифицирования никелированных микросфер и свойства модифицированной поверхности. Для всех исследуемых ПАВ были изучены коллоидно-химические свойства их водных растворов. Как показали результаты исследований такие свойства ПАВ, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и поверхностная активность зависят от длины гидрофобного радикала: с увеличением длины гидрофобного радикала ККМ уменьшается, а поверхностная активность ПАВ увеличивается (таблица 1). Величина предельной адсорбции как следует из таблицы 2 зависит прежде всего от строения гидрофильного центра молекулы ПАВ. Для исследованных соединений наблюдается уменьшение величины предельной адсорбции с увеличением площади, занимаемой молекулой в адсорбционном слое.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства водных растворов поверхностно-активных веществ ($T = 20^{\circ}C$)

№	Формула	Сокращение	$\sigma_{ККМ},$ м Н/м	$C_{ККМ} \cdot 10^3,$ МОЛЬ/Л	$G \cdot 10^3,$ Н·м ² /МОЛЬ
1	$C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$	ЦПБ	36,4	0,9	86
2	$C_5H_5N - C_{12}H_{25}Br$	ДДПБ	42,0	12,2	12
3	$(CH_3)_3N - C_{16}H_{33}Cl$	ЦТМАХ	35,8	0,8	78
4	$(C_2H_5)_3N - C_{16}H_{33}Br$	ЦТЭАБ	38,5	0,6	70
5	$(C_2H_5)_3N - C_{10}H_{23}Cl$	ДТЭАХ	48,3	65	44
6	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	ДДСН	37,2	8,2	36

При введении в раствор ПАВ нейтрального электролита NaCl повышается величина адсорбции на границе раствор-воздух и снижается площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое. Повышение адсорбируемое™ ПАВ на границе раствор-воздух в присутствии солей связано с высаливающим действием ионов (таблица 2).

Адсорбцию ПАВ на поверхности стеклянных и никелированных микросфер, дисперсного никеля и оксида никеля проводили из водных растворов и оценивали по изменению концентрации ПАВ в равновесном растворе интерферометрически. Все исследованные катионные ПАВ адсорбируются на поверхности исследуемых адсорбентов за счет электростатических взаимодействий поверхностно-активного катиона с отрицательно заряженными центрами поверхности.

Таблица 2. Параметры, характеризующие адсорбцию ПАВ на границе раздела раствор ПАВ-воздух ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

№	Формула соединения	C_{NaCl} моль/л	$C_{\text{жкм}} \cdot 10^3$, моль/л	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^6$, моль/м ²	$S_{0, A}^{\circ 2}$
1	$C_3H_5N - C_{16}H_{33}Br$	0	0,90	3,6	46
		10^{-3}	0,56	4,0	42
		10^{-2}	0,18	6,8	27
3	$(CH_3)_3N - C_{16}H_{33}Cl$	0	0,80	3,9	39
		10^{-3}	0,45	4,9	35
		10^{-2}	0,23	6,2	31
6	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	0	8,20	4,0	33
		10^{-3}	5,28	6,1	24
		10^{-2}	3,13	8,3	18

Как показали результаты эксперимента происходит также и незначительная адсорбция ДЦН на поверхности никеля, оксида никеля, никелированных и стеклянных микросфер, вероятно, в результате дисперсионного взаимодействия. Изотермы адсорбции ПАВ на поверхности исследуемых адсорбентов представлены на рис. 1 и 2. Все изотермы имеют идентичную ступенчатую форму, на основании чего можно сделать вывод о сходном характере адсорбции. Обычно такой вид изотермы связывают с переориентацией молекул ПАВ в адсорбционном слое. Так, в случае адсорбции катионных ПАВ на никелированных микросферах вначале происходит их гидрофобизация ($C = 0,75 \cdot 10^{13}$ моль/л), а при дальнейшем росте концентрации ПАВ адсорбция протекает за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов, что приводит к гидрофилизации поверхности ($C = 1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{13}$ моль/л). Изменение свойств поверхности в результате адсорбции ПАВ подтверждено определением краевых углов смачивания на модельных стеклянных и никелированных пластинках (таблица 3). Наблюдаемый значительный разброс значений краевых углов θ (таблица 3) свидетельствует, вероятно, о мозаичности модифицированной поверхности микросфер и неоднородности адсорбционного слоя. Возможно, это является результатом агрегирования молекул ПАВ на поверхности и не является свойством гидрофильной поверхности твердых тел.

Значение предельной адсорбции выше для солей пиридиния, чем для солей аммония (рис. 1). В случае солей пиридиния и аммония подтверждается общеизвестный факт о зависимости величины адсорбции от длины углеводородного радикала. Адсорбция ЦПБ на поверхности никелированных и стеклянных микросфер выше, чем адсорбция ДДПБ (рис. 1). Известно, что величина адсорбции зависит и от природы поверхности адсорбента. В случае ЦПБ количество адсорбированного вещества максимально на поверхности никелированных микросфер, а на поверхности оксида никеля адсорбция в 1,5 раза меньше (рис. 2). Это вероятно связано с тем, что на поверхности

никелированных микросфер имеется большее число активных адсорбционных центров по сравнению с гидратированной поверхностью оксида никеля.

Таблица 3. Смачивание водой поверхности стеклянных и никелированных пластин, покрытых адсорбционным слоем $C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$

ПАВ	$C \cdot 10^3$, моль/л	Θ^0 после адсорбции	
		стеклянная поверхность	никелированная поверхность
$C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$	0	26	26
	0,25	44	52
	0,50	50	60
	0,75	63	75
	1,00	69	75
	1,50	49	42
	2,00	35	34

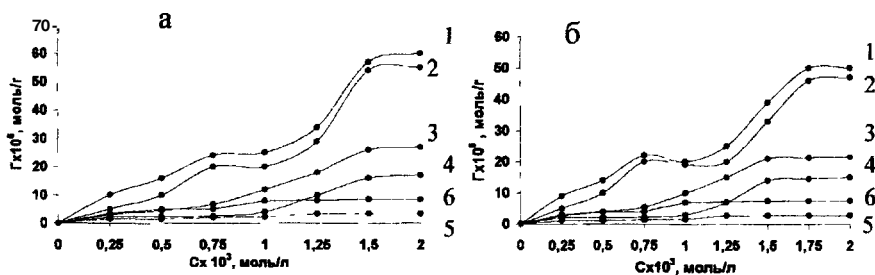


Рис. 1. Изотермы адсорбции $C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$ (1), $C_5H_5N - C_{12}H_{25}Br$ (2), $(CH_3)_3N - C_{16}H_{33}Cl$ (3), $(C_2H_5)_3N - C_{16}H_{33}Br$ (4), $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (5), $(C_2H_5)_3N - C_{10}H_{23}Cl$ (6) из водных растворов на никелированных микросферах (а) и стеклянных микросферах (б)

Прочность связи между молекулами ПАВ и поверхностью никелированных микросфер характеризовали степенью десорбции, которую оценивали после адсорбционных измерений. Результаты опытов, проведенных по десорбции показали, что адсорбция носит смешанный характер: имеются физически адсорбированные и хемосорбированные слои ПАВ (таблица 4).

Взаимодействие адсорбированных молекул ПАВ с поверхностью никелированных микросфер приводит к изменению полос поглощения

соединений. Данные ИК-спектроскопического исследования свидетельствуют, о снижении интенсивности полос поглощения адсорбированных молекул по сравнению с поглощением исходных солей. В ИК-спектре ЦПБ можно выделить следующие группы полос поглощения: полосы, связанные с колебанием связей пиридиниевого кольца, см^{-1} : $\nu_{\text{C-H}}$ 3055; $\nu_{\text{C-C}}$ и $\nu_{\text{C-N}}$ 1636, 1583, 1487, 1473; $\delta_{\text{C-H}}$ 1051-681, поглощение алифатического радикала в области 2916-2850 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) и 1369–1177 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$). Наличие исчезающих после десорбции полос поглощения С-Н-связей, а также характеристических полос поглощения пиридиниевого кольца свидетельствуют о прочном закреплении молекул ПАВ на поверхности никелированных микросфер, придающих ей гидрофобные свойства.

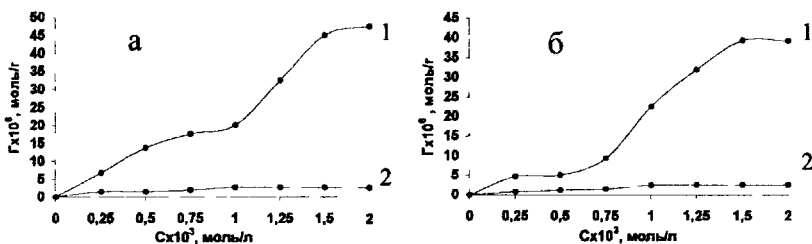


Рис. 2. Изотермы адсорбции $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ (1), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (2) из водных растворов на дисперсном никеле (а) и оксиде никеля (б)

Таблица 4. Адсорбция ПАВ на никелированных и стеклянных микросферах из водных растворов ($T = 20^\circ\text{C}$)

ПАВ	Никелированные МСФ		Стеклянные МСФ	
	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/г общая	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/г хемосорбция	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/г общая	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/г хемосорбция
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$	60	22	51	17
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	5,0	0,4	3,9	0,3

Влияние потенциалопределяющих ионов на адсорбцию ПАВ. Известно, что величина адсорбции зависит от величины заряда поверхности. Одним из способов регулирования заряда поверхности никелированных микросфер является варьирование pH раствора, так как ионы H^+ и OH^- являются потенциалопределяющими ионами поверхности исследуемого адсорбента. Влияние потенциалопределяющих ионов оценивали по адсорбции ЦПБ и ДДСН на никелированных микросферах при двух значениях pH раствора, отвечающих положительному (pH 3) и отрицательному (pH 9) поверхностному заряду. Полученные изотермы адсорбции приведены на рис. 3. Как следует из рис. 3 повышение pH раствора приводит к увеличению адсорбции ЦПБ на

поверхности никелированных микросфер в результате увеличения числа активных центров поверхности и повышения вклада электросоставляющей в общую энергию адсорбции. Как показали исследования, незначительная адсорбция ЦПБ происходит и при pH 3, вероятно, за счет дисперсионного взаимодействия углеводородного радикала ЦПБ с незаряженными участками поверхности, но характер изотермы при этом изменяется. При адсорбции ДДСН при pH 3 и 9 наблюдается противоположная закономерность. При высокой концентрации отрицательных зарядов на поверхности никелированных микросфер (pH 9) адсорбция ДДСН незначительна и осуществляется за счет дисперсионного взаимодействия. При уменьшении плотности отрицательного заряда поверхности никелированных микросфер (pH 3) адсорбция возрастает: в данном случае, вероятно, проявляются два типа взаимодействий - электростатическое притяжение и ван-дер-ваальсовское взаимодействие.

Влияние электролитов на адсорбцию ПАВ. Влияние электролитов на адсорбцию ПАВ на твердой поверхности является более сложным, поскольку вводимый электролит может оказывать влияние как на заряд поверхности, так и на ассоциацию молекул ПАВ в объеме раствора. Как следует из рис. 4 добавление нейтрального электролита NaCl в раствор ЦПБ снижает ККМ. Форма изотермы не меняется, но адсорбция ЦПБ больше, чем из водного раствора. Это обусловлено тем, что в присутствии противоионов компенсируются возникающие силы отталкивания одноименно заряженных групп молекул ПАВ.

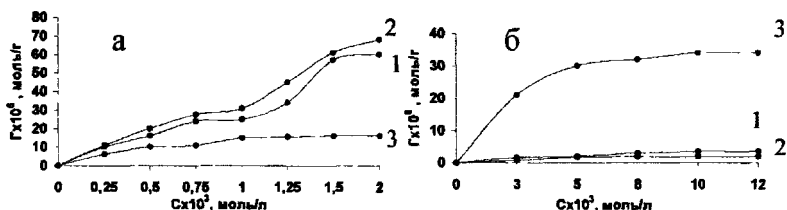


Рис. 3. Изотермы адсорбции $C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$ (а), $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (б) на никелированных микросферах из водного раствора (1), из водных растворов при pH 9 (2) и pH 3 (3)

Иные закономерности наблюдаются в присутствии электролитов, изменяющих заряд поверхности. Наличие $MgSO_4$ в растворе ЦПБ приводит к увеличению положительного заряда поверхности никелированных микросфер из-за гидролиза соли, что уменьшает адсорбцию катионов ПАВ по сравнению с адсорбцией из воды, но не исключает ее полностью. При добавлении в раствор ЦПБ Na_2CO_3 наблюдается увеличение адсорбции ПАВ по сравнению с адсорбцией из воды. Этот факт можно объяснить увеличением отрицательного

заряда поверхности никелированных микросфер вследствие гидролиза Na_2CO_3 в водном растворе ЦПБ.

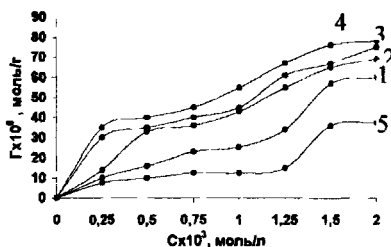


Рис. 4. Изотермы адсорбции $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ на поверхности никелированных МСФ: из водного раствора (1), из раствора 10^3 M NaCl (2), 10^{-2} M NaCl (3), $10^{-2} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ (4), 10^{-2} M MgSO_4 (5)

В третьей главе «Взаимодействия в системе эпоксидная смола никелированные микросферы - ПАВ» представлены результаты исследований взаимодействия эпоксидной смолы ЭД - 20 с поверхностью немодифицированных и модифицированных стеклянных и никелированных микросфер. Это взаимодействие оценивали по адсорбции полимера на поверхности твердой фазы из термодинамически различных растворителей: «плохого» - толуола и «хорошего» - этилацетата. Результаты эксперимента показали, что адсорбция полимера зависит как от свойств поверхности наполнителя, так и от термодинамического качества растворителя. Как следует из рис. 5 величина адсорбции эпоксидной смолы из толуола на модифицированных никелированных микросферах превышает в 3 раза таковую на исходном наполнителе, что может быть обусловлено гидрофобными свойствами поверхности модифицированных микросфер, улучшением смачиваемости частиц неполярным полимером. Адсорбция эпоксидной смолы из толуола на поверхности стеклянных микросфер отрицательна, возможно это связано с конкурентной адсорбцией толуола на поверхности микросфер.

Адсорбция эпоксидной смолы из этилацетата на поверхности стеклянных и никелированных микросфер отрицательна (рис. 6), что подтверждает факт худшей адсорбции из термодинамически «хорошего» растворителя. Результаты электронно-микроскопического исследования подтвердили возможность взаимодействия эпоксидной смолы с этилацетатом, приводящему к изменению структуры полимера.

Из микрофотографий (рис. 7) пленок эпоксидной смолы, полученных из толуола и этилацетата, видно, что в толуоле частицы эпоксидной смолы более вытянуты и образуют сплошную структуру в отличие от сетчатой структуры в этилацетате, где видны глобулы. Глобулярная структура эпоксидной смолы в этилацетате затрудняет взаимодействие полимера с твердой поверхностью. Вероятно, может происходить и адсорбция этилацетата на поверхности микросфер, что так же приводит к отрицательной адсорбции полимера.

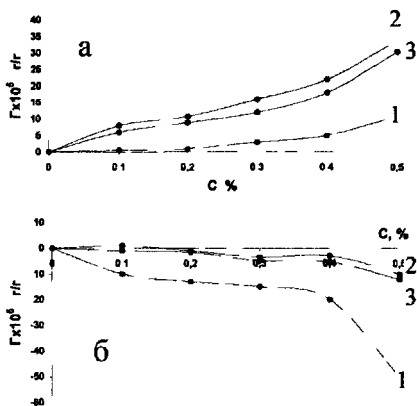


Рис. 5. Изотермы адсорбции эпоксидной смолы из толуольного раствора на никелированных микросферах (а), стеклянных микросферах (б): исходных (1) модифицированных $C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$ (2), модифицированных $C_{17}H_{25}OSO_3Na$ (3)

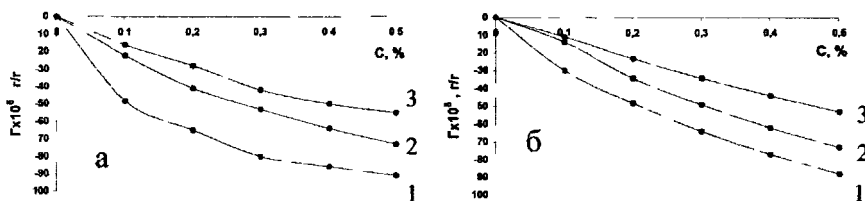


Рис. 6. Изотермы адсорбции эпоксидной смолы из этилацетата на стеклянных микросферах (а), никелированных микросферах (б): исходных (1), модифицированных $C_{17}H_{25}OSO_3Na$ (2), модифицированных $C_5H_5N - C_{16}H_{33}Br$ (3)



а

б

Рис. 7. Электронно-микроскопические фотографии пленок эпоксидной смолы, полученных из толуола (а) и этилацетата (б) (x 4000)

Механизмы взаимодействия эпоксидной смолы с поверхностью никелированных микросфер исследовали с применением метода ИК - спектроскопии.

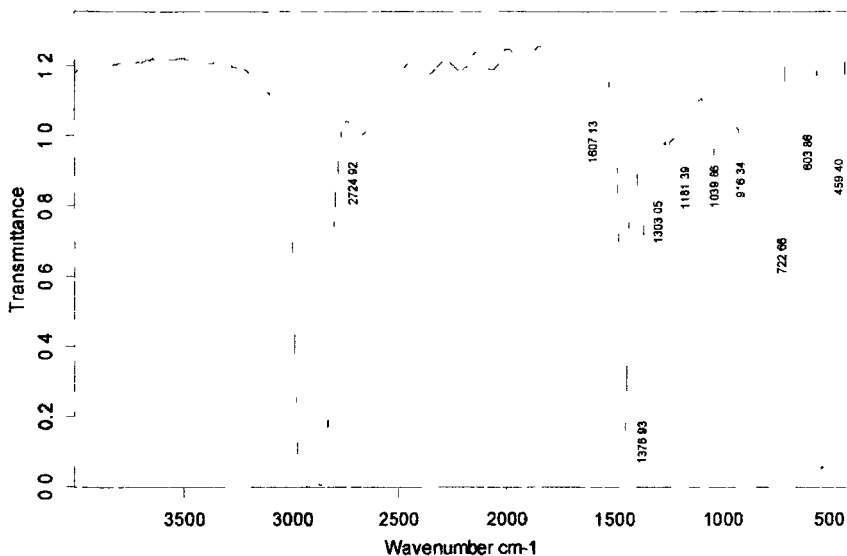
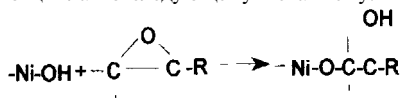


Рис. 8. ИК-спектр эпоксидной смолы в вазелиновом масле

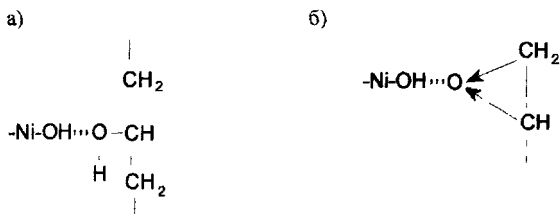
На рис. 8 представлен ИК - спектр эпоксидной смолы в вазелиновом масле. В данном ИК - спектре можно выделить следующие полосы поглощения, соответствующие эпоксигруппе: полосы валентных колебаний эпоксидного кольца в низкочастотной области - 830 см^{-1} , 870 см^{-1} , 920 см^{-1} ; полоса 1186 см^{-1} валентных колебаний C-O группы в эпоксидном кольце; полоса 1460 см^{-1} валентных колебаний CH_2 группы в оксирановом цикле. В ИК-спектре эпоксидной смолы адсорбированной из толуола на никелированных микросферах модифицированных анионным ПЛВ отсутствуют полосы поглощения, характерные для эпоксигруппы: 830 см^{-1} , 920 см^{-1} , 1460 см^{-1} .

На основании этого можно сделать вывод: эпоксидная смола взаимодействует с поверхностью микросфер, модифицированных ДЦСН с раскрытием эпоксидного цикла по следующему механизму:

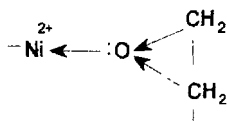


В случае исходных никелированных микросфер и никелированных микросфер модифицированных катионным ПАВ ИК-спектры адсорбированной эпоксидной смолы идентичны исходному ИК-спектру эпоксидной смолы в вазелиновом масле. На основании этих данных можно предположить следующие механизмы взаимодействия эпоксидной смолы с поверхностью никелированных микросфер:

- образование водородных связей в случае адсорбции эпоксидной смолы на ОН-группах никелированной поверхности:



- донорно-акцепторное взаимодействие при адсорбции эпоксидной смолы на координационно-ненасыщенных атомах никеля:



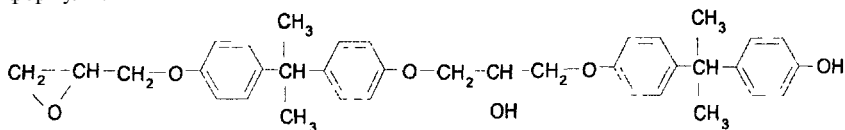
Полученные ранее результаты были использованы при создании полимерных композиций. Композиционное покрытие, содержащее никелированные стеклянные микросферы в качестве радиопоглощающего наполнителя было получено на основе 50% раствора эпоксидной смолы ЭД-20 с диоктилфталатом, концентрация наполнителя в смеси составляла 1-5% масс. Как показали исследования оптимальная концентрация поглотителя составляет 2,5%, радиотехнические характеристики исследованного покрытия соответствуют таковым при использовании в качестве поглотителя карбонильного никеля, однако вес покрытия значительно снижается.

В четвертой главе «Объекты исследования и экспериментальные методики» представлена экспериментальная часть работы, описаны объекты и методы исследований. В качестве адсорбентов использованы стеклянные микросферы, оксид никеля и дисперсный никель, являющиеся промышленной продукцией, а так же никелированные стеклянные микросферы, полученные химической металлизацией стеклянных микросфер из раствора. Металлизацию проводили по схеме: подготовка поверхности - сенсibilизирование в растворе хлорида олова II - активирование в растворе хлорида палладия II никелирование из кислого раствора. Диаметр никелированных микросфер составлял 36-40 мкм, удельная поверхность - $6,2 \cdot 10^1$ (г м²/кг (метод БЭТ),

толщина металлического покрытия 0,8 - 1,0 мкм (по данным электронной микроскопии).

В качестве модификаторов были выбраны ионные ПАВ, которые обладают высокой поверхностной активностью, сродством к металлической и стеклянной поверхностям, а также способны изменять свойства поверхности при использовании их в малых концентрациях.

В качестве связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-20 общей формулы:



Полимер растворяется в кетонах и ароматических углеводородах, обладает сродством к большинству твердых поверхностей.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ определяли методом максимального давления в пузырьке воздуха. Адсорбцию ПАВ и полимера из растворов оценивали по разности концентраций в исходном и равновесном растворе интерферометрически на приборе ЛИР-2. Адсорбцию полимера проводили из разбавленных растворов (1%) термодинамически различных растворителей: толуола и этилацетата. Параметры взаимодействия эпоксидная смола-растворитель (константы Хаггинса) были определены вискозиметрическим методом.

Оценку характера взаимодействия ПАВ и полимера с поверхностью наполнителя проводили методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре Перкин-Элмер 1720 в области 400-5000 см⁻¹.

Композиционные покрытия получали послойным нанесением полученных композиций на алюминиевые пластины размером 150x150 мм; толщина покрытия составляла 1,8 - 2,0 мм.

ВЫВОДЫ

1. Химической металлизацией из раствора получены никелированные стеклянные микросферы; толщина металлического покрытия 0,8 - 1,0 мкм.

2. Изучены коллоидно-химические свойства водных растворов исследуемых ПАВ. Установлено, что в присутствии нейтрального электролита NaCl в водном растворе ПАВ повышается поверхностная активность; снижается ККМ исследуемых ПАВ; уменьшается площадь, занимаемая молекулой ПАВ в адсорбционном слое.

3. Впервые проведены исследования по адсорбции ионногенных ПАВ из водных растворов на поверхности стеклянных и никелированных микросфер. Установлено, что адсорбционное модифицирование исследуемых адсорбентов необходимо проводить при концентрации водного раствора ПАВ ниже или равной ККМ.

4. Установлено влияние электролитов и потенциалопределяющих ионов (H^+ и OH^-) при адсорбции катионных и анионных ПАВ на никелированных микросферах. Показано, что в присутствии нейтрального электролита снижается ККМ и увеличивается адсорбция ПАВ. В присутствии Na_2CO_3 в растворе ПАВ происходит повышение адсорбции вследствие гидролиза соли, приводящего к увеличению отрицательного заряда поверхности. Наличие $MgSO_4$ в водном растворе ПАВ приводит к уменьшению адсорбции из-за гидролиза соли, приводящего к снижению отрицательного заряда поверхности микросфер. В щелочном растворе адсорбция катионного ПАВ возрастает за счет увеличения числа активных центров поверхности, в кислых растворах величина адсорбции ниже, в случае анионного ПАВ наблюдается противоположная закономерность.

5. Показано, что эпоксидная смола преимущественно адсорбируется на поверхности никелированных микросфер из термодинамически «плохого» растворителя толуола.

6. На основании данных ИК-спектроскопических исследований предложены механизмы взаимодействия эпоксидной смолы с поверхностью исходных никелированных микросфер (образование водородных связей); с поверхностью никелированных микросфер, модифицированных ДЦСН (раскрытие эпоксидного цикла); с поверхностью никелированных микросфер, модифицированных ЦПБ (донорноакценторное взаимодействие и образование водородных связей).

7. Получены опытные образцы композиционного покрытия на основе никелированных микросфер и эпоксидной смолы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Баранова Н.В. Адсорбция цетилпиридиний бромид на никелированных микросферах// Тез. докл. X Всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2000. С. 187 - 188.
2. Баранова Н.В., Виссарионова О.Н. Синтез и адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на стеклянных микросферах/УТез. докл. X Всероссийской студенческой научной конференции. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2000. С. 188 -189.
3. Баранова Н.В., Виссарионова О.Н., Ворончихина Л.И. Получение композиционных покрытий никель-железо в присутствии поверхностно-активных веществ//Ученые записки Тверского государственного университета. Тверь, 2000. Т. 7. С. 36.
4. Баранова Н.В. Гидрофобизация никелированных стеклянных микросфер//Тез. докл. III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2001. С. 7.

5. Баранова Н.В. Ворончихина Л.И. Адсорбция цетилпиридиний бромида из водных растворов на никелированных стеклянных микросферах// Сб. трудов «Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение». Тверь, 2001. С. 155.
6. Баранова Н.В. Адсорбция алкилпиридиний бромидов на поверхности никелированных стеклянных микросфер//Тез. докл. научной конференции аспирантов и студентов. Тверь, 2001. С. 10.
7. Баранова Н.В. Влияние электролитов на адсорбцию цетилпиридиний бромида из водных растворов на поверхности никелированных микросфер//Тез. докл. I научной конференции аспирантов и студентов химического факультета Тверского государственного университета. Тверь, 2002. С. 6.
8. Баранова Н.В. Модификация никелированных стеклянных микросфер поверхностно-активными веществами/УТез. докл. IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2003. С. 285.
9. Баранова Н.В. Влияние хлорида натрия на адсорбцию цетилпиридиний бромида из водных растворов на поверхности никелированных стеклянных микросфер//Сб. статей V Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза, 2003. С. 12.
- Ю.Баранова Н.В. Адсорбционное модифицирование поверхности никелированных стеклянных микросфер с помощью поверхностно-активных веществ//Ученые записки Тверского государственного университета. Тверь, 2003. Т. 9. С. 39.
- П.Баранова Н.В. Виссарионова О.Н., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на порошковых материалах//Сб. тез. докл. IX конференции «Поверхностно-активные вещества - наука и производство». Белгород, 2003. С. 44 - 45.
- 12.Баранова Н.В., Виссарионова О.Н., Ворончихина Л.И., Синтез и свойства алкилдиметилферроцениламмоний галогенидов//Сб. материалов Международной конференции молодых ученых «От фундаментальной науки - к новым технологиям». Тверь, 2003. В.3. С.3.
13. Виссарионова О.Н., Баранова Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. Флокулирующая способность поверхностно-активных веществ// Сб. материалов Всероссийской конференции «Катализ и сорбция в биотехнологии и химии». Тверь, 2003. В. 5. С. 71.
- 14.Баранова Н.В., Ворончихина Л.И. Адсорбция поверхностно-активного катиона на поверхности никелированных микросфер// Сб. материалов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2004». Москва, 2004. Г. 1. С. 9.
- 15.Баранова Н.В., Ворончихина Л.И. Гидрофобизация никелированных стеклянных микросфер поверхностно-активными веществами // Успехи современного естествознания. Москва., 2004. № 4. С. 53.

16. Баранова Н.В. Адсорбция цетилпиридиний бромида на поверхности стеклянных микросфер // Современные наукоемкие технологии. 2004. Вып. 5. с. 91.
- П. Баранова Н.В. Влияние рН и электролитов на коллоидно-химические свойства поверхностно-активных веществ // Современные наукоемкие технологии. 2004. Вып. 5 с. 91-92
18. Баранова Н.В. Адсорбция цетилпиридиний бромида из водных растворов на никелированных стеклянных микросферах // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. Вып. 7. с. 73-74.
19. Баранова Н.В. Адсорбция эпоксидной смолы на никелированных стеклянных микросферах // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. Вып. 9. с. 111-113.

Подписано в печать 28.03.2005 г. Формат 60 *84 1/16

Бумага офисная. Печать ризограф.

Усл. печ. л. 1,25. Уч.-издл. 1,05.

Тираж 100 экз. Заказ № 743.

Отпечатано в копи-центре «Красный печатник».

Адрес: Россия, 170000, г. Тверь, ул. Советская, д. 29.

Тел. (0822) 35-89-62

02.00

308

72 27 2705