

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-64-68

А. Е. Михайлюк¹, А. С. Озерин², Ф. С. Радченко², И. А. Новаков²

МОДИФИКАЦИЯ ГЛИНЫ ЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА*

¹ Южный научный центр Российской академии наук

² Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ozerin@vstu.ru

Изучены закономерности модификации глины при добавлении формиата никеля и композиции полистиролсульфокислоты с формиатом никеля. Добавление только формиата никеля привело к образованию пор в массе и на поверхности глины, наполненной частицами, содержащими никель. Введение в композицию полистиролсульфокислоты привело к образованию большего количества пор на поверхности глины и образованию никельсодержащих частиц с более развитой поверхностью.

Ключевые слова: глина, формиат никеля, полистиролсульфокислота.

Слоистые силикаты (глина) часто становятся основой для получения или модификации гибридных композитов, так как обладают высокой сорбционной и ионообменной способностью, а также широкими возможностями использования в катализе [1–2]. Модификацию глины проводят приготовлением смесей с полимерами различной природы, металлоорганическими соединениями и неорганическими частицами с дальнейшей сушкой композиции или спеканием [3–4]. Применение солей металлов, таких как никель, кобальт и медь, в процессе модификации глины могут придать получаемой

композиции каталитические свойства [5–7]. В этом случае отвердевшая глина будет выполнять роль носителя или подложки модифицированной частицы этих металлов. Процесс сушки и спекания глины многостадийен и начинается при комнатной температуре, далее температуру постепенно повышают до 1200–1500 °С. В этих температурных условиях интересным в качестве модификатора может стать формиат никеля. При нагревании формиат никеля разлагается с образованием частиц никеля, при этом выделяется водород, углекислый газ и вода в газообразном состоянии (схема 1) [8].



Добавление формиата никеля к глине в процессе формирования макрочастиц глины позволит получить частицы никеля как в объеме, так и на поверхности глины. В процессе разложения формиата никеля, выделяющиеся газы могут способствовать получению пористой структуры частиц глины, а внутри пор или на поверхности порового пространства будут формироваться частицы никеля. Применение композиции водорастворимый полимер-фор-

миат никеля для модификации частиц глины может способствовать более равномерному распределению формиата никеля по объему глины и при дальнейшей температурной обработке, образованию большего количества пор в объеме частиц глины (полимер будет выгорать) и, как следствие, более равномерной модификации глины частицами никеля. Так как перед модификацией сухая глина смачивается водой, то в качестве полимера была выбрана

полистиролсульфокислота, как один из доступных промышленных полимеров, часто применяемых в качестве стабилизаторов коллоидных неорганических частиц [9].

Целью работы стало изучение закономерностей модификации глины композицией полистиролсульфокислота – формиат никеля.

Экспериментальная часть

В работе использовали полистиролсульфокислоту молекулярной массой 300000 (Aldrich Chemical Co, США), формиат никеля 99,9 % (Aldrich Chemical Co, США), глина марки МКФ-2 (Керамические массы Донбасса КМД).

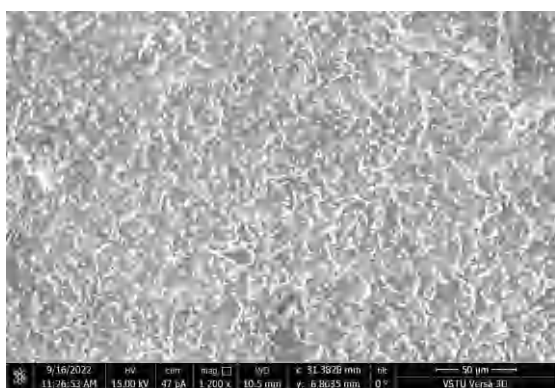
В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при

нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

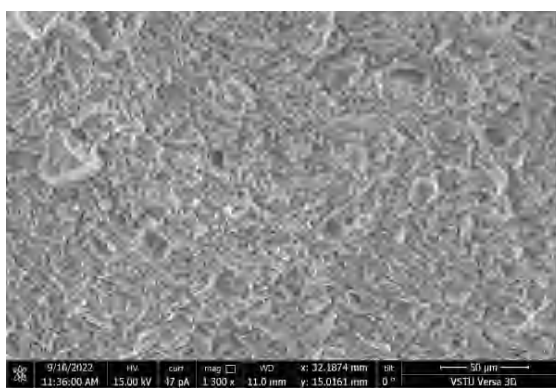
Образцы полученных композиций исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме низкого вакуума. Изучались формы, состав и определялись размеры никельсодержащих частиц.

Обсуждение результатов

Для приготовления композиции с глиной количество формиата никеля было выбрано равным его предельной растворимости в воде. Растворимость в воде формиата никеля составляет 2,2 г на 100 мл ($C_{Ni} = 1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [10].



a



б

Рис. 1. СЭМ изображение поверхности глины:
a – глина без модификаторов, *б* – глина, модифицированная формиатом никеля

Поверхность глины, модифицированной формиатом никеля концентрацией, равной предельной растворимости (рис. 1, *б*), значительно не отличается от поверхности, не модифицированной глины (рис. 1, *а*). Также на поверхности модифицированной глины методом микрорентгеноспектрального анализа присутствие атомов никеля не обнаружено. Это мож-

но объяснить малым количеством соли никеля, не достаточным для значимой модификации глины.

Увеличение в 10 раз количества формиата никеля, добавленного к сухой глине, привело к образованию пор размером 150–250 мкм на поверхности глины после температурной обработки (рис. 2).

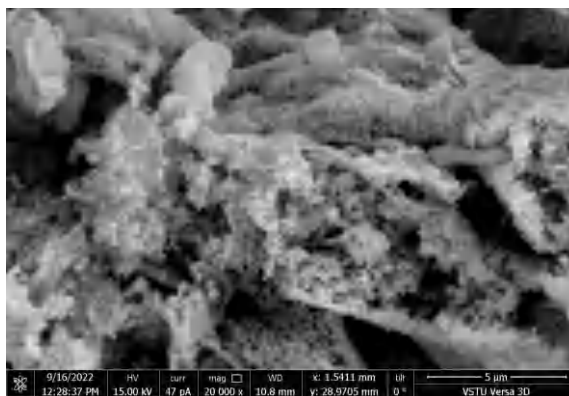


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности глины, модифицированной формиатом никеля при разном увеличении

Внутри порового пространства присутствуют частицы, размер которых (140–200 мкм) немного меньше размера пор. Частицы имеют сложное строение, состоят из агрегатов более мелких частиц размером 40–80 нм.

В составе частиц методом микрорентгеноспектрального анализа было обнаружено присутствие атомов никеля (рис. 3). Однако точно

определить состав частиц затруднительно вследствие большого количества атомов кислорода в элементном составе. Присутствие атомов кислорода можно объяснить проведением сушки в атмосфере воздуха. Тогда можно предположить, что полученные частицы состоят как из металлического никеля, так и оксида никеля.

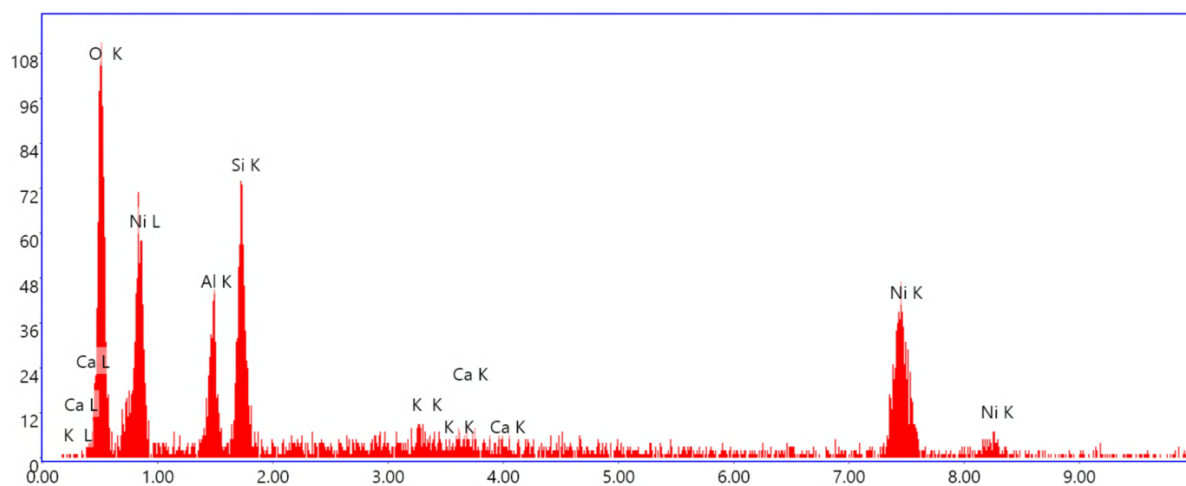


Рис. 3. Микрорентгеноспектральный анализ в точке 1 рис. 2 на поверхности модифицированной глины

Модификация глины композицией полистиролсульфокислоты с формиатом никеля привела к образованию большего количества пор размера 50–200 мкм в массе и на поверхности глины, в которых обнаружены частицы, содержащие никель (рис. 4). При этом

структура глины стала более рыхлой, что можно объяснить влиянием полимера, так как при его разложении выделялись газообразные продукты, которые при затвердевании глины способствовали образованию подобной рыхлой структуры.

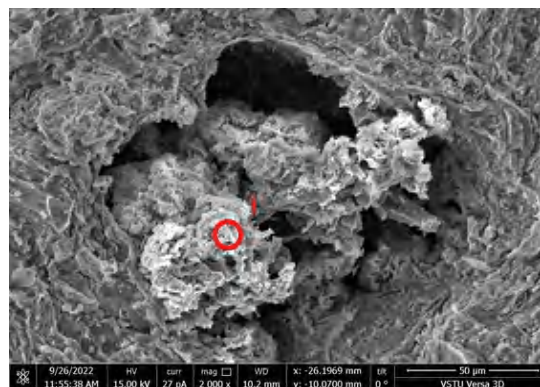
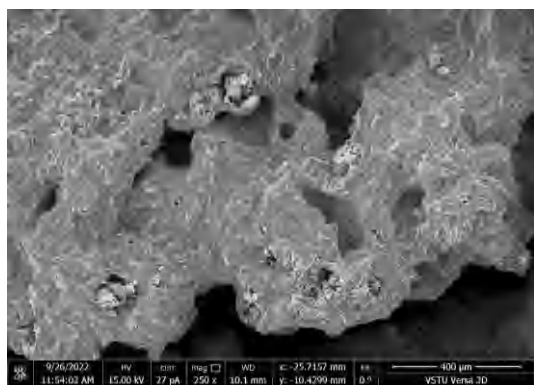


Рис. 4. СЭМ изображение поверхности глины, модифицированной композицией полистиролсульфокислоты с формиатом никеля при разном увеличении

Образовавшиеся внутри пор частицы также имеют сложную слоистую пространственную структуру, состоящую из агрегатов частиц плоской формы размером 1–5 мкм. Микрорентгеноспектральный анализ частиц в точке 1 рис. 4 показал наличие атомов никеля в частице,

но также как и для частиц, полученных без полимера, в состав входит большое количество атомов кислорода (рис. 5). В этом случае можно также сделать предположение об образовании не только частиц металлического никеля, но и его оксида.

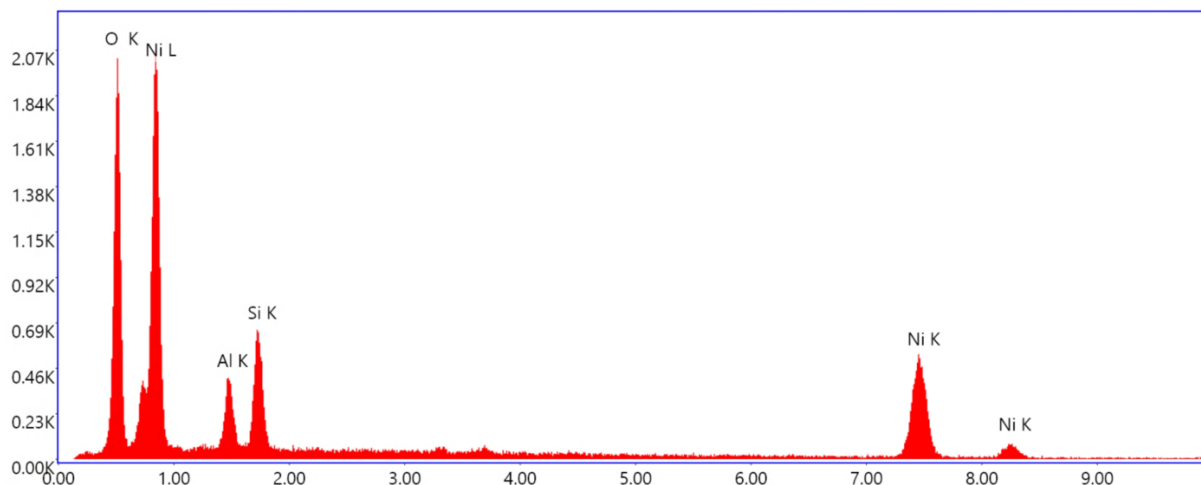


Рис. 5. Микрорентгеноспектральный анализ в точке 1 рис. 4 на поверхности модифицированной глины

Применение композиции полистиролсульфо-кислота – формиат никеля в процессе модификации поверхности глины позволило получить поры размером 50–200 мкм, равномерно распределенные по поверхности глины. Внутри пор формируются частицы, содержащие никель, обладающие развитой поверхностью и состоящие из агрегатов частиц размером 1–5 мкм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Giannelis E. P. Polymer layered silicate nanocomposites / E. P. Giannelis // *Advanced Materials* / – 1996. – V. 8. – P. 29–35.
2. Giannelis E. P. Model systems for confined polymers and polymer brushes / E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias // *Advances in Polymer Science*. – 1999. – V. 138. – P. 107–147.
3. Модификация Na⁺-монтмориллонита моно- и диглифторалкиловыми эфирами фталевой кислоты / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, О. А. Барковская, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – В. 7. – С. 1078–1083.
4. Евсикова, О. В. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия / О. В. Евсикова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 802–808.
5. Использование природного цеолита – клиноптилолита для создания катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ / С. Т. Рустамова, Н. И. Аббасова, М. М. Ахмедов А. И. Талыблы, А. И. Агаев, А. М. Гейдарова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2010. – № 1. – С. 9–13.
6. Синева, Л. В. Роль цеолита в синтезе Фишера – Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах / Л. В. Синева, Е. Ю. Асалиева, В. З. Мордкович // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84, № 11. – С. 1176–1189.
7. Применение нанесенных металлических катализаторов в процессах гидрирования / А. В. Разваляева, А. О. Панов, Д. С. Косьяненко, В. В. Шемет, М. А. Лагутин, А. А. Шурак, Д. Н. Небыков, В. М. Мохов // *Известия ВолгГТУ : научн. журнал* № 12(271) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – С. 7–22.

8. *Nanotechnology in Catalysis* / Bing Zhou, Sophie Hermans, Gabor A. Somorjai. NY: Plenum Publisher, 2004. – Т. 1. – P.168.

9. Chen B. W. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with polystyrene sulfonic acid for biomedical applications / Bo-Wei Chen, Yun-Chi He, Shian-Ying Sung, TrangThi Huynh Le, Chia-Ling Hsieh, Jiann-Yeu Chen, Zung-Hang Wei, Da-Jeng Yao // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2020. – V. 21. – P. 471–481.

10. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б. П. и др. – 3-е изд., испр. Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.

REFERENCES

1. Giannelis E. P. Polymer layered silicate nanocomposites / E.P. Giannelis // *Advanced Materials* / – 1996. – V. 8. – P. 29–35.
2. Giannelis E. P. Model systems for confined polymers and polymer brushes / E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias // *Advances in Polymer Science*. – 1999. – V. 138. – P. 107–147.
3. Modification of Na⁺-montmorillonite with mono- and bis(polyfluoroalkyl) phthalates / S. V. Kudashev, V. F. Zhelto-bryukhov, O. A. Barkovskaya, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – V. 86. № 7. – P. 1010–1015.
4. Evsikova, O. V. Synthesis, swelling, and adsorption properties of composites based on poly(acrylamide) gel and sodium bentonite / O. V. Evsikova, S. G. Starodubtsev, A. R. Khokhlov // *Polymer Science, Ser. A*. – 2002. – V. 44. – № 5. – P. 491–496.
5. The use of natural zeolite - clinoptilolite for the creation of catalysts for the carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas / S.T. Rustamova, N.I. Abbasova, M.M. Akhmedov A.I. Talybly, A.I. Agaev, A.M. Heydarova // *Chemical industry today*. – 2010. – No. 1. – P. 9–13.
6. Sineva L. V. The role of zeolite in the Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-zeolite catalysts / L. V. Sineva, E. Yu. Asalieva, V. Z. Mordkovich // *Advances in chemistry*. – 2015. – T. 84, No. 11. – P. 1176–1189.
7. Application of supported metal catalysts in hydrogenation processes / A.V. Razvalyeva, A.O. Panov, D.S. Kosyaynenko, V.V. Shemet, M.A. Lagutin, A.A. Shurak, D.N. Nebykov, V.M. Mokhov // *News of the Volgograd State Technical University*. – 2022. – No. 12(271). – P. 7–22.

8. Nanotechnology in Catalysis / Bing Zhou, Sophie Hermans, Gabor A. Somorjai. NY: Plenum Publisher, 2004. – T. 1. – P. 168.

9. *Chen B. W.* Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with polystyrene sulfonic acid for biomedical applications / Bo-Wei Chen, Yun-Chi He, Shian-

Ying Sung, TrangThi Huynh Le, Chia-Ling Hsieh, Jiann-Yeu Chen, Zung-Hang Wei, Da-Jeng Yao // Science and Technology of Advanced Materials. 2020. – V. 21. – P. 471–481.

10. Chemist's Handbook / Editorial Board: Nikolsky B.P. and others. – 3 ed., rev. L.: Chemistry, 1971. – T. 2. – 1168 p.

A. E. Mikhailyuk¹, A. S. Ozerin², F. S. Radchenko², I. A. Novakov²

MODIFICATION OF CLAY WITH NICKEL PARTICLES IN THE PRESENCE OF WATER-SOLUBLE POLYMER

¹ Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

² Volgograd State Technical University

Abstract. The patterns of clay modification with the addition of nickel formate and the composition of polystyrene sulfonic acid with nickel formate were studied. The addition of nickel formate alone resulted in the formation of pores in the mass and on the surface of the clay, which was filled with particles containing nickel. The introduction of polystyrene sulfonic acid into the composition led to the formation of a larger number of pores on the surface of the clay and the formation of nickel-containing particles with a more developed surface.

Keywords: clay, nickel formate, polystyrene sulfonic acid.