

3. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. ГОСТ 4389-72. 1974.
4. Уильяме У. Дж. Определение анионов: Справ. М., 1982. С. 519.
5. Politi L., Chiaraluca R., Consalvi V. et al. // Clinica Chimica Acta. 1989. Vol. 184. P. 155.
6. O'Reilly J. W., Dicoski G. W., Shaw M. J., Haddad P. R. // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 432. P. 165.
7. Smirnova A.L., Tarasevich V.N., Rakhman'ko E. M. // Sens. Actuators B. 1994. Vol. 392. P. 18.
8. Egorov V.V., Borisenko N.D., Rakhman'ko E. M. et al. // Talanta. 1997. Vol. 44. P. 1735.
9. Егоров В.В., Борисенко Н.Д., Рахманько Е.М. и др. // Журн. аналит. химии. 1997. Vol. 52. P. 1192.
10. Smirnova A. L. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Vol. 361. P. 296.
11. Nishizawa S., Bihlmann P., Xiao K.P., Umezawa Y. // Anal. Chim. Acta. 1998. Vol. 358. P. 35.
12. Li Z.-Q., Liu G.-D., Duan L.-M. et al. // Ibid. 1999. Vol. 382. P. 165.
13. Fabbioni M., Berger M., Schmidtchen F.P., Pretsch E. // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 72. P. 156.
14. Bewocal M.J., Gruz A., Badr J.H.A., Bachas L. G. // Ibid. 2000. Vol. 72. P. 5295.
15. Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M. et al. // Ibid. 2001. Vol. 73. P. 2869.
16. Shamsipur M., Yousefi M., Granjali M. R. et al. // Sens. Actuators B. 2002. Vol. 82. P. 105.
17. Granjali M.R., Pourjavid M.P., Shamsipur M. et al. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 995.
18. Shim J.H., Jeong J.S., Lee M. H. et al. // Talanta. 2004. Vol. 63. P. 61.
19. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. № 6. С. 50.
20. Помеленок Е.В., Егоров В.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2004. № 3. С. 3.
21. Окаев Е. Б. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 1. С. 52.
22. Вейганд-Хильгетаг // Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 423.
23. Синтезы фторорганических соединений. М., 1977.
24. Bakker E., Pretsch E., Buhlmann P. // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 72. P. 1127.
25. Помеленок Е. В. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на селективность анионообменной экстракции: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 204.
26. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K. et al. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. P. 1851.

Поступила в редакцию 17.06.05.

Владимир Владимирович Егоров - доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии.

Валентин Александрович Назаров - аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель - В.В. Егоров.

Евгений Борисович Окаев - кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии.

УДК 621.793:541.182.3

Л.И. СТЕПАНОВА. Т.Н. БОДРЫХ. С.В. КОХОНОВ

СООСЖДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПОИАНИЛИНА С НИКЕЛЕМ ИЗ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФОРМИРУЮЩИХСЯ КОМПОЗИТОВ

The report contains the investigation results about the forming of composite films Ni-polyaniline from aqueous electrolyte-suspensions (0,1-5,0 g/l of polymer).

Polyaniline's particles co-deposit with the nickel to form nanostructure composite films with polymer's content up to 1 w. %. Wear and corrosive resistance of the composite films best samples with the polyaniline (0,3-0,5 g/l of polymer in solution) exceed wear and corrosive resistance nickel films 1,2-1,8 times.

Композиционные пленочные системы металл - дисперсная фаза, получаемые при электрохимическом осаждении из растворов и представляющие собой металлическую матрицу с распределенными в ней частицами неметаллической природы, в ряде случаев характеризуются комплексом только им присущих свойств. К наиболее распространенным материалам такого типа относятся композиты металл - неорганические дисперсные частицы (оксиды, бориды, нитриды, карбиды, силициды, уголь, алмаз и др.) [1-3]. Наряду с неорганическими в качестве дисперсной фазы все чаще используются мелкодисперсные полимер-

ные частицы [4, 5]. Металлополимерные композиты, как правило, проявляют синергизм по отношению к свойствам исходных компонентов и отличаются повышенной механической прочностью, коррозионной устойчивостью и рядом других полезных свойств. Наиболее часто для получения композитов металл - полимер используются высокодисперсные порошки политетрафторэтилена [4, 5]. Получение информации о влиянии других дисперсных полимерных частиц на процесс формирования композитных пленок - важное направление исследований в современном научном и прикладном материаловедении.

Цель настоящей работы - изучение закономерностей процесса соосаждения высокодисперсных частиц полианилина и никеля при электрохимическом формировании композитных пленок и исследование свойств полученных композитов. Выбор природы дисперсной фазы обусловлен высокой стабильностью полимера в различных средах, простотой синтеза и доступностью сырья [6, 7].

Методика эксперимента

Формирование композитных пленок Ni - полианилин на поверхности фольгированного медью стеклотекстолита производили в электролитической ячейке при фиксированном напряжении $U=4$ В, температуре 20 ± 2 °С и плотности катодного тока 2 А/дм². Роль анода выполнял никелевый электрод. Для получения композитных пленок применяли стандартный сульфатный электролит матового никелирования следующего состава [8]: NiSO₄ - 200 г/л, NiCl₂ - 50; H₃BO₃ - 35 г/л; pH = 4,5-5,5. В качестве дисперсной фазы использовали полианилин, синтезированный по методике, описанной в [9]. Концентрацию дисперсной фазы в растворе осаждения варьировали в диапазоне от 0,1 до 5 г/л. Приготовленные таким образом электролиты-суспензии оставались стабильными в течение всего периода исследования и хранения.

Состав композитных пленок определяли методом эмиссионного спектрального анализа (эмиссионный спектрометр SPEKTROFLAME-ICP P), а также Оже-электронной спектроскопии (спектрометр Perkin Elmer PH 660).

Для потенциометрических измерений в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод и в качестве вспомогательного - платиновый.

Размерные и морфологические характеристики частиц полианилина, а также микрорельеф поверхности электрохимически сформированных пленок никеля или композита изучали с помощью электронного микроскопа просвечивающего типа ЭМВ-100.

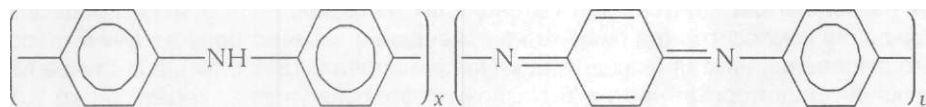
Рентгенографическое исследование (дифрактометр HZG-4A Carl Ceiss, Jena) фазового состава и структурных особенностей электрохимически сформированных пленок осуществляли с использованием CuK α -излучения ($\lambda = 0,15405$ нм) в интервале $2\theta = 5$ -80

Износостойкость пленок оценивали по потере массы образца в условиях сухого трения при нагрузке 1,1 кг/см² в течение 15 мин -2 ч, для чего применяли лабораторную установку (площадь дорожки трения - 1,8 см²) или использовали стандартную машину трения СМТ-1.

Микротвердость образцов исследовали с помощью твердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Результаты и их обсуждение

Полианилин - органический полимер, состав которого соответствует поли:л-фениленаминимину:



При определенных степени окисления и уровне протонирования этот полимер может быть проводящим, однако при катодных потенциалах, соответствующих процессу выделения никеля, он переходит в полностью восстановленную непроводящую лейкоэмералдиновую форму.

На использовавшихся в данном исследовании электронно-микроскопических снимках частиц полианилина (рис. 1 а) видно, что порошок полианилина состо-

ит как из мелких частиц неправильной формы (размеры 0,3-0,5 мкм), так и из более крупных, представляющих собой агломераты мелких частиц.

Введенные в электролит никелирования частицы полианилина инкорпорируются в никелевую матрицу, о чем свидетельствует сопоставление электронно-микроскопических снимков морфологии поверхности никеля и пленок композита Ni - полианилин (см. рис. 1 б, в). Анализ морфологии поверхности композитов показывает, что частицы полианилина включаются в пленку композита преимущественно в виде агломератов неправильной формы, образуя локальные скопления с достаточно высокой концентрацией частиц полимера. При небольшом (до 1 г/л) содержании полианилина в электролите наряду с ростом неоднородности поверхности наблюдается уменьшение размеров зерен никелевой матрицы и увеличение плотности их упаковки, при большей концентрации последний эффект нивелируется высокой степенью неоднородности поверхности, связанной с включением все большего количества агломератов частиц полимера.

По данным эмиссионного спектрального анализа и электронной Оже-спектроскопии, в исследуемом интервале концентраций полианилина в электролите (0,1-5,0 г/л) в пленку никеля инкорпорируется от нескольких десятых до ~1 мас. % полимера.

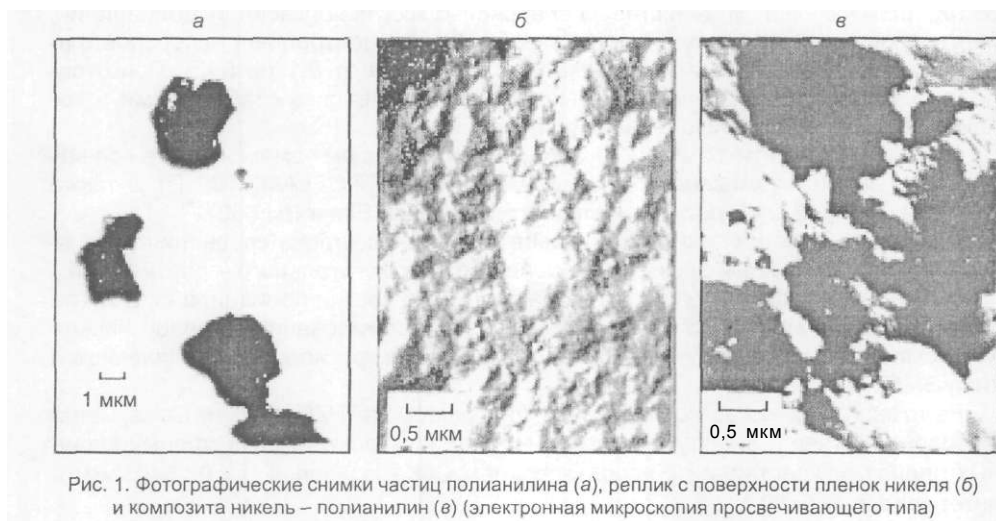


Рис. 1. Фотографические снимки частиц полианилина (а), реплик с поверхности пленок никеля (б) и композита никель – полианилин (в) (электронная микроскопия просвечивающего типа)

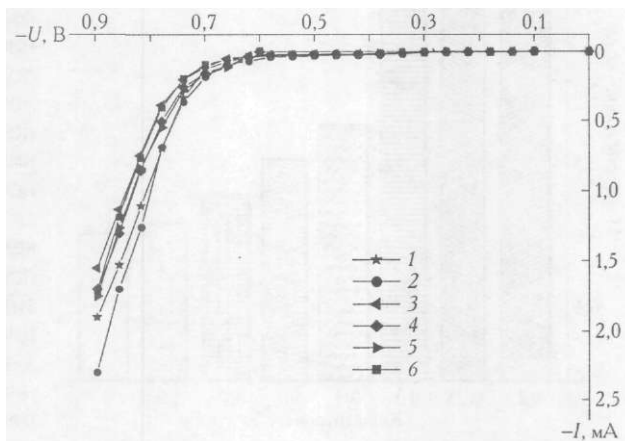
Скорость осаждения пленок при введении в электролит полианилина изменяется незначительно: если для чистого никеля она составляет 0,021 г/см²*ч, то для композитных пленок Ni - полианилин - 0,021, 0,021 и 0,020 г/см²*ч при концентрации полимера в электролите 0,3, 1 и 3 г/л соответственно.

На рис. 2 приведены катодные поляризационные кривые осаждения никеля и композитных пленок из растворов с различным содержанием полианилина. Как следует из электрохимических данных, вплоть до потенциалов 0,6-0,65 В все катодные кривые практически совпадают и лишь при более высоких потенциалах несколько расходятся. При потенциалах, катоднее -1,1 В, токи процессов осаждения композитов (на рисунке не приведены) заметно больше токов катодного выделения никеля (концентрация полианилина 0,15-3,0 г/л), а в случае содержания полимерных частиц 5 г/л понижаются до уровня, характерного для никелевого электролита, и даже ниже. Эти данные в совокупности с результатами исследования морфологии поверхности образцов композитов, осажденных при разном содержании полимера в электролите, свидетельствуют о том, что небольшое содержание полианилина в пленках композита соответствует более развитой поверхности в сравнении с пленками никеля, результатом чего являются большие катодные токи. При повышении содержания полимера увеличивается доля поверхности композита, занятая инертными частицами, что приводит к бло-

кировке значительной части поверхности катода и соответственно снижению катодных токов.

Рентгенографически установлено, что пленки композита представляют собой кристаллические образования с минимальными микроискажениями кристаллической решетки, параметры которой практически равны табличному значению для никеля. Размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются по мере увеличения содержания дисперсной фазы в электролите. Так, в пленках, осажденных из электролитов с концентрацией полианилина 0,15 и 0,3 г/л, размеры областей когерентного рассеяния составляют 64,0 и 48,0 нм соответственно (для чистого никеля - 65,0 нм). Содержащие полианилин пленки сильно структурированы в направлении [110], в то время как пленки индивидуального никеля имеют текстуру в направлении [100]. Последний факт может быть свидетельством определенной химической активности полианилина в процессе электровосстановления. Присутствие в нем азотсодержащих групп делает возможной его избирательную адсорбцию на определенных гранях растущих кристаллов никеля, что и задает преимущественное направление их роста.

Инкорпорирование полимерных частиц в матрицу никеля сказывается на свойствах металлических пленок. В таблице приведены данные о коррозионной устойчивости композитных пленок Ni - полианилин в среде подогретого до 70 °С 0,5 М раствора серной кислоты, из которых следует, что даже в использовавшихся жестких условиях коррозионная устойчивость таких пленок, сформированных из электролита-суспензии с содержанием полианилина 0,1-0,5 г/л, в 1,2-1,3 раза превышает



устойчивость никелевого покрытия. При повышении концентрации полимера в электролите до 1-3 г/л коррозионная устойчивость пленок сопоставима с аналогичным параметром никелевого покрытия. Полученные данные находятся в корреляции со структурой композитных пленок, характеризующихся меньшими размерами зерна и более плотной их упаковкой при небольших концентрациях полимера в электролите.

Измерение износостойкости композитных пленок Ni - полианилин на лабораторной установке в условиях сухого трения (рис. 3) показало, что при содержании полимера в электролите в пределах 0,1-0,5 г/л потери массы пленок композита в 1,5-1,8 раза ниже, чем у никелевых пленок.

Введение в электролит дисперсной фазы в количестве 1-3 г/л снижает их устойчивость, а при содержании полианилина в электролите в количестве 5 г/л формируемые пленки композита по износостойкости могут даже уступать никелевым пленкам.

Потеря массы композитных пленок в перемешиваемом 0,5 М растворе H₂SO₄ при 70 °С

Концентрация полимера в электролите при электроосаждении композита, г/л	Потеря массы, мг/см ²		
	30 мин	60 мин	120 мин
0,1	0,40	1,50	2,80
0,25	0,30	1,60	3,00
0,3	0,35	1,55	3,15
0,5	0,60	1,75	3,25
1	0,55	2,00	3,55
3	0,75	2,20	3,65
5	0,80	2,30	3,70
0	0,90	2,25	3,80

Проведенные на стандартной машине трения СМТ-1 в условиях ограниченной смазки при нагрузке 2 кг и скорости 0,5 м/с сравнительные испытания пленок никеля и композита Ni - полианилин (концентрация полимера в растворе 0,3 г/л) на интенсивность изнашивания показали, что для пленок никеля этот параметр составляет $2,3 \cdot 10^{-7}$, а для композита - $1,45 \cdot 10^{-7}$, т. е. износостойкость композита и в этом случае примерно в 1,6 раза выше, чем никеля.

Инкорпорирование небольших (до 1 мас. %) количеств полианилина в никелевую матрицу сказывается и на микротвердости, значения которой колеблются в пределах 3450-3530 МПа, что несколько выше, чем для пленок никеля (3090 МПа), и обусловлено мелкозернистой структурой композита.

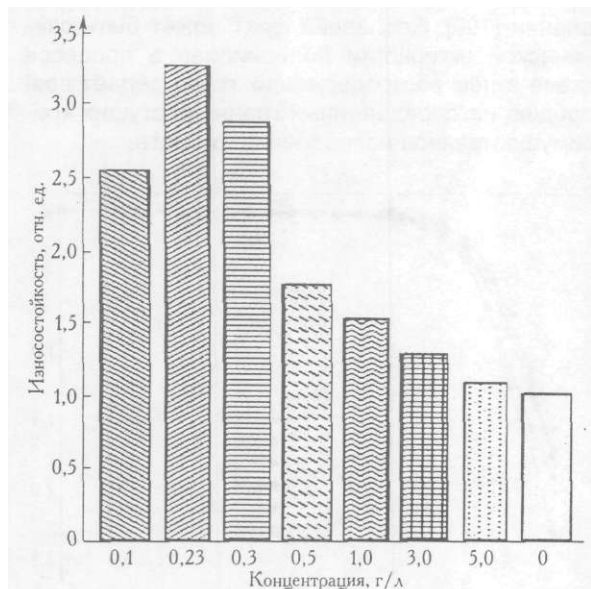


Рис. 3. Данные об относительной износостойкости композитных пленок, осажденных из электролитов-суспензий с различной концентрацией полианилина за 15 мин в условиях сухого трения

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что при введении высокодисперсного полианилина в никелевый электролит полимер инкорпорируется в никелевую матрицу с образованием композитных пленок Ni - полианилин, содержащих от нескольких десятых до 1 мас. % полимера. Скорость осаждения металлополимерных пленок практически не отличается от скорости осаждения никеля. Включение дисперсного полианилина в состав композитных пленок (в концентрации от нескольких десятых до 1 мас. %) приводит к снижению размеров областей когерентного рассеяния и изменению текстуры. При концентрации полимера в электролите в пределах 0,1-0,5 г/л коррозионная стойкость формируемых композитов в доста-

точно жестких ускоренных условиях испытаний в 1,2-1,3 раза выше, чем у пленок никеля. По износостойкости полианилинсодержащие пленки композита также превосходят пленки никеля в 1,5-1,8 раза.

С учетом полученных данных о коррозионной стабильности и износостойкости композитных пленок металл - полианилин авторам статьи представляется целесообразным продолжить исследования по их осаждению из других электролитов, отличающихся рН, лигандным составом и, возможно, природой осаждаемого металла. Имеются основания полагать, что в определенных условиях частицы полимера проявят свою электропроводность, а это может существенно сказаться на закономерностях их инкорпорирования в металлическую матрицу и, следовательно, на свойствах полученных композитных пленок.

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М., 1983.
2. Сайфуллин Р.С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990.
3. Антропов Л.И., Лебединский Ю.М. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев, 1986.
4. Саксин Е.В., Шевырев А.А. // Журн. прикл. хим. 1995. Т. 68. № 11. С. 1822.
5. Стебина Л.М., Кузнецов В.В., Сухоленцев Э.А. // Защита металлов. 2001. Т. 17. №2. С. 182.
6. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. и др. Электрохимия полимеров. М., 1990.
7. Тимонов А.М., Васильева С.В. Электронная проводимость полимерных соединений // Сорос, образоват. журн. 2000. Т. 6. № 3. С. 33.
8. Гальванотехника: Справ. М., 1987.

Поступила в редакцию 15.06.05.

Лариса Ивановна Степанова - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИФХП БГУ.

Тамара Ивановна Бодрых - кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИФХП БГУ.

Сергей Викторович Кохонов - студент 5-го курса химического факультета.

УДК 17.023.415.3+ 778.33

В.А. ЖУРАВКОВ, О.В. СЕРГЕЕВА, С.К. РАХМАНОВ

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИВУАЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ БРОМИДА КАЛИЯ В СОСТАВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОЯВЛЯЮЩИХ РАСТВОРОВ РЕНТГЕНОМЕДИЦИНСКИХ ФОТОПЛЕНОК, СКЛОННЫХ К ПОВЫШЕННОМУ ВУАЛИРОВАНИЮ

Inverse effect of potassium bromide on discrimination of development and fogging centers of medical X-ray films in the process of modified chemical development is shown; its possible reasons and method to decrease it are discussed.

Ранее установлено [1-4], что модифицирование проявляющего раствора, в состав которого входят гидрохинон и метилфенидон (проявляющие вещества), сульфит натрия (сохраняющее вещество) и карбонат калия (ускоряющее вещество), комплексом активирующих добавок на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), аминов (моноэтаноламин, метиламин, триэтаноламин) и карбамида приводит к значительному (в 5-8 раз) увеличению фотографической чувствительности рентгеновских фотопленок по сравнению с обработкой тех же фотоматериалов в стандартных проявляющих растворах. Это достигается за счет вовлечения в процесс формирования видимого изображения малоатомных центров скрытого изображения. При этом для обеспечения при проявлении необходимого уровня дискриминации экспонированных и неэкспонированных участков фотографического слоя (подавления фотографической вуали) в состав проявляющего раствора вводится комплекс антивуалирующих добавок органической и неорганической природы (бензотриазол, бромид калия) [5]. Интегральное действие активирующих и антивуалирующих добавок сводится к существенному подавлению активности центров вуали при сохранении достаточно высокого уровня активности центров изображения [4, 5]. В случае рентгеномедицинских фотоматериалов этим обеспечивается возможность уменьшения экспозиционной дозы, т. е. снижение лучевой нагрузки на пациентов. Именно поэтому в отечественной практике рентгеномедицинской диагностики модифицированные проявляющие растворы с успехом используются уже многие годы [1, 2].

В то же время накопившийся опыт применения модифицированных проявляющих растворов медицинскими рентгеновскими лабораториями свидетельствует о том, что при использовании рентгеномедицинских пленок с повышенным уровнем вуалирования (пленки с истекшим сроком годности и хранившиеся в неблагоприятных условиях - при повышенной температуре и влажности) не достигается подавления фотографической вуали. Увеличение содержания в модифицированном проявляющем растворе бромида калия, который считается наиболее распространенным антивуалирующим реагентом [6], также не дает ожидаемого результата.

Специфика рентгеномедицинских пленок состоит в достаточно большой толщине эмульсионного слоя, что свидетельствует о важной роли процессов диффузии в эмульсионный слой компонентов раствора при формировании фотографического изображения [7, 8]. С учетом практической значимости использования модифицированных химических проявителей при проведении медицинской рентгенодиагностики сказанное предопределяет целесообразность данного исследования, цель которого - определение роли бромида калия в рас-