

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
АЛЮМИНИЯ С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Порошки металлов широко используются в качестве присадок к полимерным композициям, маслам и смазкам различного состава и назначения. Всестороннее физико-химическое исследование таких систем представляется весьма важным с точки зрения прогнозирования изменений, происходящих в композиционных металлсодержащих материалах в процессе их эксплуатации. В настоящей работе представлены результаты изучения взаимодействия высокодисперсного алюминия с олеиновой кислотой в алюминиевой пасте на минеральном масле.

Методика получения паст на основе высокодисперсного алюминия заключалась в диспергировании порошкообразного алюминия ($d = 0,2 - 0,3$ мкм, $S_{уд} = 7 - 10$ м²/г), полученного методом высокотемпературной плазменной переконденсации, в минеральном масле, содержащем поверхностно-активное вещество – олеиновую кислоту. Содержание олеиновой кислоты в пасте рассчитывалось в предположении образования мономолекулярного слоя ПАВ на частицах алюминия.

Продукты взаимодействия алюминия и поверхностно-активных веществ изучались методами ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК спектры (область 4000–400 см⁻¹) регистрировались на спектрофотометре *Specord-75 IR*. Исследование растворов осуществлялось с использованием жидкостных разборных кювет толщиной 4,11 мм с КВг окошками. Пасты, порошкообразные оксид и олеат алюминия изучали методом прессования таблеток с КВг. Вязкие жидкости исследовали в виде тонких слоев между КВг окошками. ПМР спектры продуктов взаимодействия олеиновой кислоты и алюминия в четыреххлористом углероде и дейтерированном хлороформе относительно тетраметилсилана регистрировали на приборах *Bruker-WM-360* и *JEOL-100*.

В соответствии с полученными данными ИК спектры паст характеризуются слабой полосой 1570 см⁻¹ $\nu(\text{COO}^-)$ олеата алюминия, широкой полосой 870 см⁻¹ средней интенсивности, относящейся к $\nu(\text{Al-O})$, и слабыми полосами трансформаторного масла.

Высокая наполненность паст металлом затрудняет интерпретацию спектров и проведение количественного анализа изменений, происходящих в пасте при хранении. В связи с этим в дальнейшем исследовались продукты взаимодействия алюминия и олеиновой кислоты, которые вымывались из пасты толуолом с последующим удалением растворителя. Органический остаток, содержащий продукты взаимодействия олеиновой кислоты и алюминия, для записи ИК спектров растворяли в предварительно очищенном хлороформе.

Анализ ИК спектров продуктов взаимодействия алюминия и олеиновой кислоты свидетельствует о том, что в ИК спектрах всех образцов, независимо от времени хранения, наблюдается полоса валентных колебаний карбоксильной группы 1710 см⁻¹, характерная для олеиновой кислоты. Интенсивность этой полосы по мере хранения пасты уменьшается. В ИК спектрах образцов, хранившихся менее 50 ч, появляется узкая полоса поглощения 1600 см⁻¹, которая относится к антисимметричному валентному колебанию группы COO^- [1]. Появление полосы $\nu(\text{COO}^-)$ и увеличение ее интенсивности при старении пасты свидетельствует о переходе карбоксильной группы кислоты в анионную форму. Подобные изменения в спектрах олеиновой кислоты при электрокристаллизации металлов (Zn, Pb, Cu, Fe) наблюдали в [2–4]. При хранении пасты 50 ч и более в спектрах продуктов взаимодействия происходят дальнейшие изменения, заключающиеся в том, что вместо узкой полосы при 1600 см⁻¹ наблюдается широкая полоса 1575 см⁻¹ с перегибами на 1600 и 1555 см⁻¹, которая соответствует $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ олеата алюминия [5]. Смещение полосы антисимметричных валентных колебаний COO^- в сторону низких частот и ее уширение свидетельствуют об упрочнении химических связей [6] в изучаемой системе. Выделение и отнесение

полос поглощения в других областях спектра затруднено вследствие многократного избытка минерального масла по сравнению с олеиновой кислотой.

Таким образом, продукты взаимодействия алюминия и олеиновой кислоты содержат олеиновую кислоту в свободном состоянии и в анионной форме первоначально в виде химически слабосвязанного ионизированного аниона, количество которого со временем увеличивается и, при более длительном хранении пасты, в виде олеата алюминия.

Измерение оптической плотности в максимуме полосы поглощения олеиновой кислоты показало, что она линейно зависит от концентрации кислоты в растворе. Это позволило провести количественный анализ изменения содержания олеиновой кислоты в пасте в процессе хранения. Из анализа полученных результатов следует, что концентрация олеиновой кислоты в молекулярной форме (свободной), которой соответствует полоса валентных колебаний карбоксильной группы 1710 см^{-1} , в пастах со временем уменьшается, через 2 ч после получения пасты ~ 40% олеиновой кислоты вступает во взаимодействие с алюминием с образованием олеата алюминия. Взаимодействие алюминия и олеиновой кислоты завершается спустя 24 ч; при последующем хранении доля прореагировавшей олеиновой кислоты изменяется незначительно.

Спектр ПМР олеиновой кислоты в CCl_4 и CDCl_3 относительно тетраметилсилана хорошо согласуется со спектром ПМР жирных кислот [7]. Из сравнения ПМР спектров смеси олеиновой кислоты с минеральным маслом (состава 1:11,5) и продуктов взаимодействия высокодисперсного алюминия и олеиновой кислоты следует, что соотношение площадей сигналов протонов при двойной связи олеиновой кислоты и минерального масла уменьшается во времени по сравнению с исходной смесью. Для исходной смеси это соотношение равно 15:1, после хранения пасты в течение ~ 7 сут – 1,5:1. Наблюдаемые изменения в спектрах ПМР свидетельствуют о том, что в пастах постепенно происходит ряд превращений, связанных, по-видимому, с разрывом двойных связей в олеиновой кислоте и переходом ее в более низкомолекулярные короткоцепные кислоты. Это предположение согласуется с выводами [2,8] и с наличием в ИК спектрах нескольких максимумов в области поглощения $\nu(\text{COO}^-)$, соответствующих, по-видимому, смеси карбоксилатов с различным числом углеродных атомов в цепи.

На основании полученных данных процессы, происходящие в пасте высокодисперсного алюминия, можно представить следующим образом: за счет образования двойного электрического слоя высокодисперсный алюминий инициирует первоначальное перераспределение электронной плотности в молекуле олеиновой кислоты и образование хемосорбированных ионов RCOO^- и H^+ . По мере хранения пасты происходит образование H_2 и олеата алюминия или смеси соединений алюминия с низкомолекулярными короткоцепными кислотами (металлические мыла), образующимися в результате разрыва двойных связей в олеиновой кислоте.

Известно [9], что подобные металлические мыла способны отслаиваться с поверхности дисперсной фазы. Это приводит, по-видимому, к появлению на поверхности ультрадисперсного алюминия относительно лиофобных участков, на которых возникают точечные контакты, способствующие развитию пространственных структур, постепенно упрочняющихся с образованием твердых систем.

Список литературы

1. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
2. Балакина М. Н., Лаптух Г. В., Серпученко Е. А., Курilenко О. Д. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. 10. С. 1020.
3. Балакина М. Н., Манк В. В., Серпученко Е. А., Курilenко О. Д. // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. Вып. 3. С. 556.
4. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Швеиц Т. М. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 5. С. 1162.
5. Полькин С. И., Лаптев С. Ф. Обогащение оловянных руд и россыпей. М., 1974.

6. Б е л а м и Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
7. Э м с л и Дж., Ф и н е й Дж., С а т к л и ф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., 1969. Т. 2.
8. Б а л а к и н а М. Н., М а н к В. В., С е р п у ч е н к о Е. А., К у р и л е н к о О. Д./Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 11. С. 1153.
9. Ф р и д р и х с б е р г Д. А. Курс коллоидной химии. Л., 1984.

УДК 771.531.34 + 621.793

Ю. С. ПОЛЯКОВ, Г. А. БРАНИЦКИЙ

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА ЧАСТИЦ МЕДИ ПРИ ЕЕ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА

Химическое осаждение неблагородных металлов из растворов физических проявителей инициируется мелкодисперсными частицами благородных металлов и может использоваться для усиления слабых изображений на фотослоях с серебряными и несеребряными носителями светочувствительности [1]. В случае AgHal -фотослоев получению изображений из меди, как правило, предшествует их обычная химико-фотографическая обработка, от условий проведения которой зависят форма и размеры образующихся частиц серебра и их каталитическая активность в реакции химического осаждения меди.

В данной статье рассматриваются результаты выполненного нами исследования, позволяющие высказать соображения о механизме процесса формирования и роста частиц меди на частицах проявленного серебра, имеющих разную форму и размеры.

Объектами исследований в кинетических опытах были образцы малосеребряной пленки ФТ-М с содержанием серебра $1,05 \text{ г/м}^2$ [2], изготовленной на ПО «Тасма». Для электронно-микроскопического изучения процесса химического осаждения меди использовали модельные ультратонкие фотослои, изготовленные из эмульсии для пленки ФТ-М по описанной ниже методике. Химическое осаждение проводили из растворов медного борогидридного проявителя (МБП) [3]. Частицы серебра, формирующие изображение как на пленке ФТ-М, так и на модельных слоях, были трех типов: нитевидные, компактные и мелкодисперсные. Нитевидное серебро получали при проявлении фотослоев в проявителе УП-2, компактное – при обработке в проявляюще-фиксирующем растворе с тиоцианатом калия, г/л: метол – 5, Na_2SO_3 – 60, Na_2CO_3 – 80, трилон Б – 12, KNCS – 70. Мелкодисперсные (несколько нм) частицы серебра получали при обработке нитевидного серебра сначала в регалогенирующем растворе на основе $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и KBr (перевод в AgBr), затем в растворе МБП (ревосстановление AgBr в Ag борогидридом натрия).

Осаждение меди на частицах серебра в реальных галогенсеребряных желатиновых фотослоях методами электронной микроскопии ранее не изучалось. Проведение такого исследования наталкивается на методические трудности, связанные со слишком большой для просмотра в электронном микроскопе толщиной эмульсионного слоя реальных AgHal -фотослоев. Применение распространенной методики, предполагающей ферментативное разложение желатины в растворе трипсина, приводит к растворению частиц меди в процессе препарирования. Этому способствует их окисление кислородом воздуха.

Использованная нами методика приготовления одноярусных слоев AgHal -эмульсии и их препарирования для просмотра в электронном микроскопе основана на описанной в [4]. Она дает возможность получать ультратонкие «прозрачные» для пучка электронов в электронном микроскопе модельные фотослои, которые можно подвергать обычной химико-фотографической обработке. Такие фотослои получали окунаем стеклянной пластинки с закрепленными на ней с помощью коллоидной пленки препаративными сеточками в разбавленную 1:10 фотоэмульсию. После стекания излишков эмульсии и высыхания пластинки