

РАДИОХИМИЯ

УДК 541.17; 539.22

ТОПОХИМИЧЕСКИЙ МАРШРУТ СИНТЕЗА ТЕКСТУР
В ФОРМЕ ПОЛЫХ СФЕР

С.С. Бердоносков, О.И. Бузин, И.В. Мелихов, А.Г. Богданов

(кафедра радиохимии)

Сделано предположение, что за счет образования из исходного твердого гидрофильного вещества А и газа В в среде водного раствора нерастворимого гидрофобного продукта АВ можно получить твердые полые микрочастицы вещества АВ. Данное предположение экспериментально подтверждено результатами электронно-микроскопического изучения реакции между кристаллами гидразида 3,5-динитробензойной кислоты и парами формальдегида, приводящей к образованию полых частиц соответствующего гидразона.

В последнее время в литературе неоднократно обсуждались методы получения дисперсных твердых фаз, состоящих из полых частиц, поскольку такие фазы могут служить перспективными материалами в качестве носителей катализаторов и трассеров, а также для других целей [1 – 5]. В данной работе проанализирован один из новых возможных способов получения полых частиц, внешняя форма которых близка к сферической, и показана принципиальная возможность его реализации.

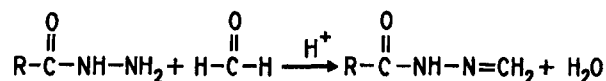
Предположим, что имеется твердое вещество А, находящееся в инертном растворителе, которое может реагировать с парами вещества В, при этом образуется мало-растворимое вещество АВ. Важная особенность А и АВ состоит в том, что кристаллы А значительно лучше смачиваются растворителем, чем кристаллы АВ. Тогда, если приготовить суспензию кристаллов А в инертном растворителе и распылить ее в потоке паров В, то при соответствующих условиях могут протекать следующие процессы.

Пары В растворятся в каплях суспензии и будут взаимодействовать с веществом А с образованием кристаллов АВ при одновременном растворении кристаллов А. Так как кристаллы АВ плохо смачиваются раствором, то они будут скапливаться на поверхности капель. Там они будут входить в контакт друг с другом и срастутся в корку, покрывающую поверхность каждой капли.

В результате каждая капля превратится в полую сферу, заполненную насыщенным раствором АВ. При нагревании этих сфер растворитель уйдет из их объема, а растворенное вещество АВ и непрореагировавший остаток вещества А подсоединится к корке, укрепив ее.

В данном способе стадии приготовления и распыления суспензии представляются тривиальными. Возможность же образования корки гидрофобного (в случае использования воды как растворителя) вещества нуждается в экспериментальном доказательстве. Оно было получено

следующим образом. Известно, что при взаимодействии гидразида с парами карбонильного соединения (в качестве такого соединения удобно использовать формальдегид) протекает катализируемая ионами H^+ реакция и образуется соответствующий гидразон



Исходя из строения гидразида и гидразона, можно ожидать, что гидразон будет обладать значительно более гидрофобными свойствами, чем гидразид. Если приготовить кристаллы гидразида, содержащие примесь щавелевой кислоты (с ее помощью можно обеспечить наличие ионов H^+) и имеющие достаточно большое количество поверхностных макродефектов, то при введении таких кристаллов во влажную атмосферу, содержащую формальдегид, будут протекать следующие процессы. В ямках на поверхности исходных кристаллов гидразида сконденсируются пары воды. В образующихся каплях растворится формальдегид, присутствующий в окружающей кристаллы атмосфере. За счет взаимодействия гидразида и формальдегида будут образовываться микрокристаллы гидразона. Эти кристаллы будут вытесняться на поверхность капли, где они собираясь образуют твердую корку. После окончания формирования корки необходимо ввести образцы в вакуум для удаления воды. В результате возможно образование полых частиц, выявить текстуру которых после вакуумирования можно с помощью электронной микроскопии.

Методика работы

Использован гидразид 3,5-динитробензойной кислоты, синтезированный по стандартной методике [6]. Из этого гидразида по методике [7] получали соответствующий

гидразон, который после перекристаллизации из этанола имел температуру плавления $132 \pm 1^\circ\text{C}$. Рентгенограммы гидразида и гидразона соответствовали стандартным образцам.

С использованием стеклянных пластинок, покрытых слоями микрокристаллов гидразида и гидразона, были определены углы смачивания (θ) каплей дистиллированной воды на этих веществах. Оказалось, что значение θ в случае гидразида равно $61 \pm 7^\circ\text{C}$, а в случае гидразона $102 \pm 2^\circ\text{C}$.

Исходные кристаллы гидразида для опытов по получению полых частиц получали, напыляя на стеклянную пластинку тонкий слой слабо подкисленного щавелевой кислотой этанольного раствора гидразида. После испарения этанола на пластинке формировались дендритные кристаллы гидразида.

Пластины с дендритными кристаллами помещали в небольшой эксикатор, на дно которого наливали разбавленный водный раствор формальдегида известной молярной концентрации. Зная зависимость распределения формальдегида между паровой фазой и раствором от молярной концентрации раствора [8], можно найти давление насыщенных паров формальдегида над взятым раствором. В использованных нами условиях давление насыщенных паров формальдегида при комнатной температуре составляло от 0,20 до 0,95 мм рт. ст. Длительность контакта пластин с парами формальдегида в эксикаторе варьировали от 3 ч до 24 сут, причем было установлено, что равновесное давление паров как формальдегида, так и воды в эксикаторе устанавливается за время < 1 ч.

Экспонированные таким образом образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Хитачи-405А" (разрешающая способность прибора не хуже 10 нм). Стадия вакуумирования образцов предшествовала напылению на них перед микроскопированием золота. При вакуумировании происходит удаление воды из микрокапель раствора, которые могли сформироваться в углублениях на поверхности кристаллов гидразида и служить средой для протекания реакции между гидразоном и формальдегидом.

Результаты и их обсуждение

Из полученных данных следует, что на кристаллах гидразида, выдержанных в парах формальдегида в течение ≤ 30 ч, отсутствуют частицы фазы гидразона (рис.1). На образцах, выдержанных в течение ≥ 48 ч, микрочастицы обнаружены, причем их минимальный размер около 250 нм. При увеличении длительности контакта кристаллов гидразида с парами формальдегида до 70 ч размеры частиц гидразона немного увеличиваются. Дальнейшее возрастание длительности контакта гидразида с парами формальдегида не приводит к заметному увеличению раз-



Рис. 1. Кристаллы гидразида, выдержанные в парах формальдегида в течение 10 ч, $\times 6000$

меров частиц, но сопровождается ростом их числа, приходящегося на единицу поверхности гидразида.

При рассмотрении снимков кристаллов гидразида, на поверхности которых имеются частицы фазы гидразона (рис. 2), обращает на себя внимание то обстоятельство, что некоторые зародыши имеют вид рваных полых частиц, исходная форма которых, видимо, была близка к сферической. Форма неразорвавшихся микрочастиц гидразона близка к округлой. По данным, полученным из снимков, можно заключить, что толщина стенок частиц гидразона в среднем составляет 50 ± 5 нм.

Как следует из анализа электронно-микроскопических снимков, большая часть частиц гидразона, возникших на поверхности кристаллов гидразида, остается после вакуумирования целыми. Но можно предположить, что на самом деле все сформировавшиеся на поверхности дендритных кристаллов частицы гидразона внутри полые, так как очевидно, что механизм формирования всех микрочастиц одинаков.

В пользу такого предположения говорят следующие соображения. Построим график зависимости максимального размера частиц гидразона, видимых на электронно-микроскопических снимках, от доли частиц данного размера в их общем числе (рис. 3). На полученной кривой имеются два участка. Первый участок соответствует плавному уменьшению с ростом размера доли целых, не взорвавшихся при вакуумировании частиц гидразона. При дальнейшем росте размера частиц на кривой наблюдается второй участок с максимумом в области 100 нм.

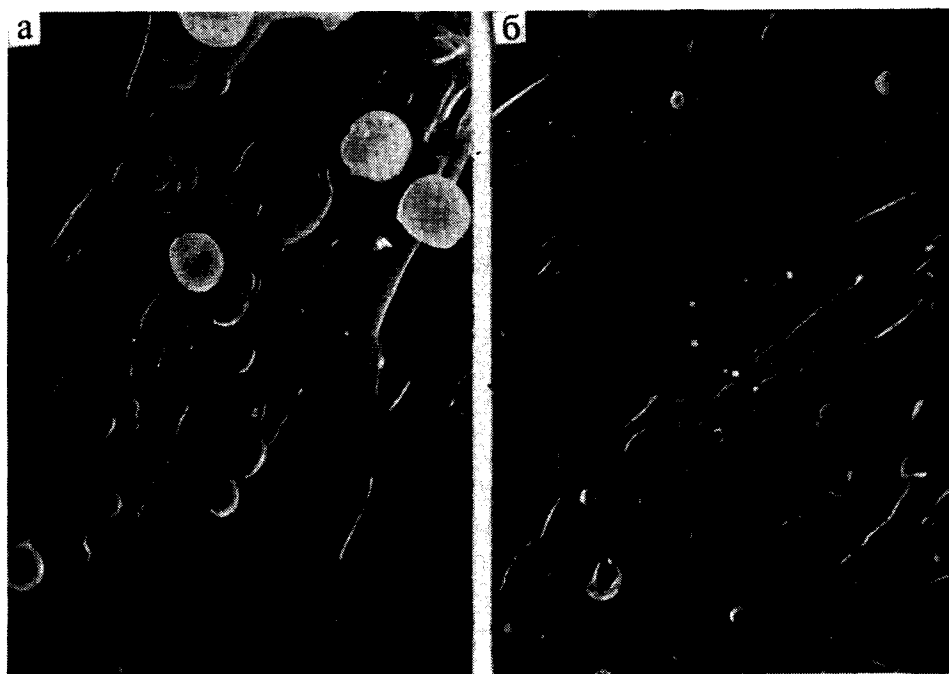


Рис. 2. Кристаллы гидразида с частицами зарождающейся на их поверхности фазы гидразона : а - $\times 5000$, б - $\times 1500$

Этот участок отвечает распределению по максимальному размеру “взорвавшихся” частиц, площади которых на снимках оказываются значительно больше, чем площади невзорвавшихся частиц.

Так как толщина стенок полых частиц известна, то по результатам промера частиц на снимках можно оценить их первоначальный размер, т.е. тот размер, который имели бы взорвавшиеся при вакуумировании частицы до их разрушения. Если теперь перестроить график, приведенный на рис. 3, принимая, что все частицы полые и имеют форму, близкую к сферической, то получится приведенная на рис. 4 плавная кривая. Поэтому оправдывается высказанное выше предположение о том, что все твердые микрочастицы фазы гидразона внутри полые, но некоторые при вакуумировании образцов и удалении воды разрушаются, а некоторые нет.

Образование корки гидразона происходит, видимо, в соответствии с предложенной выше моделью. В капле воды, сконденсировавшейся на поверхностном дефекте кристаллов гидразида, происходит растворение гидразида (и микроколичеств щавелевой кислоты). Через поверхность водной капли в нее поступают пары формальдегида. Взаимодействие гидразида и формальдегида приводит к появлению в растворе гидразона. Содержание гидразона постепенно возрастает, и в определенный момент происходит выделение из раствора частицы его твердой фазы.

Размеры наблюдаемых на электронно-микроскопических снимках частиц гидразона в среднем составляют 400 – 600 нм. Вероятно, такова же приблизительно и величина углублений, в которых происходило формирование



Рис. 3. Зависимость максимального размера частиц гидразона, сформировавшихся на поверхности кристаллов гидразида, от доли частиц гидразона данного размера

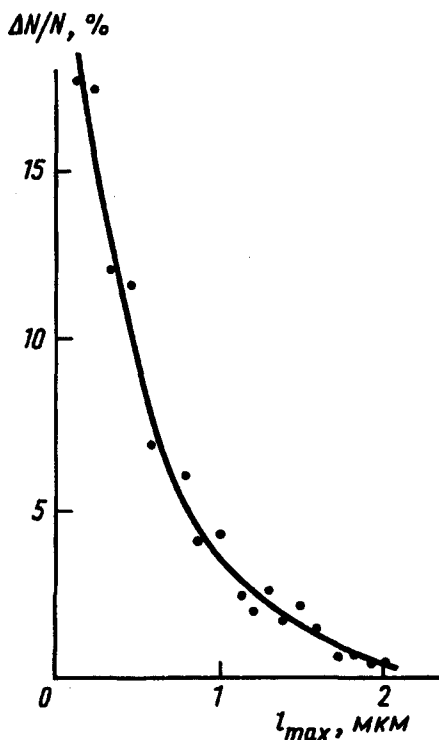


Рис. 4. Зависимость максимального размера целых полых частиц гидразона от доли частиц данного размера

этих частиц. Если учесть, что коэффициент диффузии молекул гидразида в растворе при комнатной температуре не может быть меньше $10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, то очевидно, что при диффузионном пути, не превышающем 500 нм, время формирования частицы гидразона будет определяться не длительностью диффузии гидразида или формальдегида через раствор, а продолжительностью достижения в капле требуемого для начала выделения твердой фазы пересыщения. По всей видимости, все определяется скоростью растворения гидразида в капле раствора. Когда пе-

ресыщение в капле снимается, формируется микрочастица фазы гидразона.

Из-за того, что поверхность гидразона значительно более гидрофобна, чем поверхность гидразида (этот вывод следует из данных по углам смачивания), микрочастицы гидразона вытесняются на поверхность водного раствора, собравшегося в поверхностном дефекте. В результате на поверхности капли формируется твердая пленка гидразона.

Так как пленка гидразона, сформировавшись на поверхности капли водного раствора, перекрывает доступ в раствор парам формальдегида из газовой фазы, увеличение толщины пленки прекращается. В результате толщина гидразоновой пленки во всех каплях оказывается приблизительно одинаковой.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что рассмотренный в начале статьи путь получения полых частиц действительно может быть реализован на практике.

Авторы выражают признательность О.А.Соболевой (кафедра коллоидной химии) за измерения углов смачивания и В.Е. Божевольнову за плодотворную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-09377).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth C., Kobrich R. // J. Aerosol. Sci. 1988. 19. P. 939.
2. Konig H.P., Koch W., Neder L., Graves H. // J. Aerosol. Sci. 1987. 18. P. 671.
3. Leong K.H. // J. Aerosol. Sci. 1987. 18. P. 511.
4. Hoover M.D., Eidson A.F., Mewhinney J.M. et al. // Aerosol Science and Technology. 1988. 9. P. 83.
5. Бердоносоев С.С., Копылова И.А., Мелихов И.В. и др. // Неорган. материалы. 1993. 29. С. 813.
6. Curtius N., Riedel A. // Z. pract. Chemie. 1907. 76. S. 243.
7. Curtius N., Riedel A. // Z. pract. Chemie. 1907. 76. S. 245.
8. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров, В.В. Равновесия между жидкостью и паром. М., 1966. С. 288.

Поступила в редакцию 16. 12.96