

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ГЕЛЯХ СШИТЫХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

© 2010 С. Н. Вдовина¹, Н. Б. Ферапонтов¹, Е. В. Золотухина², Е. А. Нестерова¹

¹ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 ГСП-1, Москва, Россия*

² *Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 12.04.2010 г.

Аннотация. Осаждение нано- и микрокристаллов меди в гелях сшитого поливинилового спирта (ПВС) и сшитого полиакриламида (ПААм) исследовано с помощью оптического метода и методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что этими методами можно контролировать условия восстановления меди, устойчивость полимерной матрицы, равномерность распределения кристаллов в геле, их количество и размер. Установлено, что данные полимеры устойчивы к осадкообразованию. Показано, что в ПВС кристаллы образуются по всему объему геля, а в ПААм только на его поверхности.

Ключевые слова: оптический метод, гели полимеров, относительный объем, кристаллы меди, композиты.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез частиц металлов нанометрового и микронного размеров в полимерных матрицах в настоящее время является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлсодержащих систем [1, 2]. В таких композитах полимерная матрица выполняет роль реактора для осуществления химических превращений и носителя металлических частиц [3—5].

Область применения композитов металл-полимер постоянно расширяется. Они используются в качестве катализаторов в каталитических органических реакциях [5, 6], медьсодержащие ионообменники зарекомендовали себя как эффективные реагенты для глубокого удаления кислорода из воды замкнутых охладительных контуров [2]. Известны работы по использованию бактерицидных свойств серебро- и медьсодержащих полимеров для удаления и замедления роста микроорганизмов, препятствия биообрастанию фильтрационных мембран и ионообменников [6—8]. Частицы металлов в полимерах находят применение для светорассеяния, в качестве добавок в смазочные материалы, а также в качестве магнитоуправляемых материалов и в аналитической химии.

Разнообразие задач, решаемых с участием металл-полимерных композитов, требует создания

методик, позволяющих получать композиты с заданным количеством осажденных кристаллов и их размером. Одной из проблем, возникающих при этом, является устойчивость полимерной матрицы. Сшитые гидрофильные полимеры представляют собой набухающие, но не растворимые в реакционной среде гели. При контакте с растворами полимерные цепи раздвигаются. Между ними возникает дополнительное свободное пространство, за счет которого открывается возможность осадить кристаллы внутри набухшего полимера. Однако увеличение количества кристаллов в полимере часто приводит к разрыву полимерных цепей и разрушению всего полимера, поэтому, кроме методик осаждения, необходимы и исследования, связанные с выбором природы полимера.

В предлагаемой работе основное внимание уделено изучению устойчивости полимерной матрицы к условиям синтеза и количеству полученного осадка. Исследована зависимость количества и размеров осажденных кристаллов от концентрации исходного раствора. С этой целью в работе применен оптический метод [9, 10], позволяющий не только фиксировать состояние гранулы набухшего полимера, но и измерять ее размеры при изменении внешних условий. Используемый метод позволяет изучать распределение кристаллов по

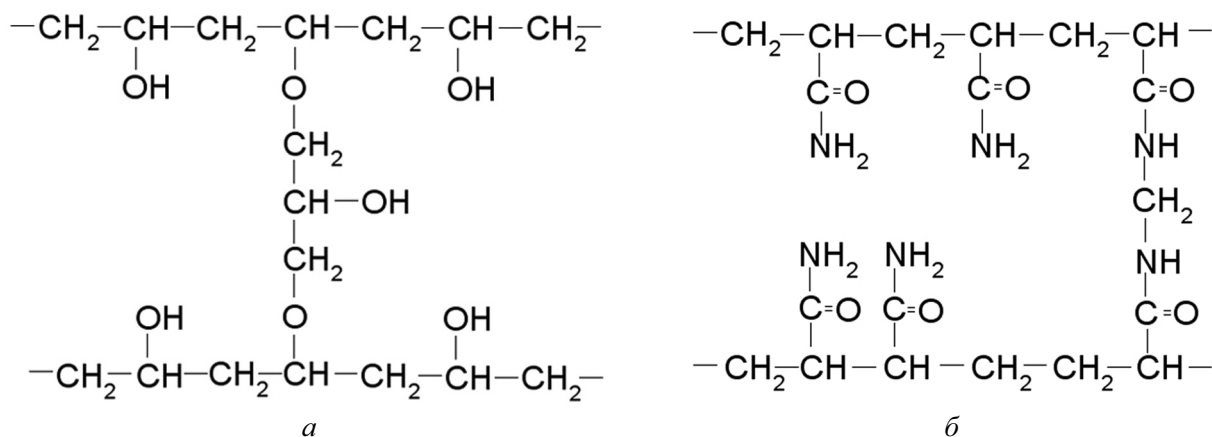


Рис. 1. Фрагменты структур сшитого ПВС (*a*) и сшитого ПААм (*б*)

объему полимера. Зависимость размеров кристаллов от условий осаждения изучали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионной спектроскопией (EDS) на микроскопе марки JEOL JSM-6390 OLA. В качестве полимерной матрицы исследованы два сшитых гидрофильных полимера с недиссоциирующими полярными группами: поливиниловый спирт (ПВС) и полиакриламид (ПААм). Гели этих полимеров характеризуются высокой степенью набухания и эластичностью. Кроме того, отсутствие в них ионообменных групп должно оказать влияние на условия и результат осаждения.

МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Гранулированный ПВС, сшитый эпихлоргидрином (ЭХГ) в щелочной среде, получали по методике [11]. При синтезе было взято 20 мл ЭХГ на 20 г ПВС марки 18/11, растворенного в 100 мл воды. В геле полученного полимера количество «связанной» воды составляло 5 моль H₂O/моль OH-групп, а «свободной» воды 39 моль H₂O/моль OH-групп. То есть набухание данного полимера обусловлено в основном количеством «свободной» воды в нем. Размер полученных гранул, набухших в воде, составлял от 200 до 2000 мкм.

Сшитый гранулированный ПААм получали радикальной сополимеризацией в дисперсионной среде (толуол) по методике [12]. Исходный раствор состоял из 76 мл воды, 20 г акриламида в качестве мономерного составляющего и 1.34 г N,N'-метиленабисакриламида в качестве сшивающего агента. В геле ПААм количество «связанной» воды составляло около 10 моль H₂O/моль полярных групп, а «свободной» воды около 4 моль H₂O/моль полярных групп. То есть набухание геля ПААм

заметно меньше, чем геля ПВС и обусловлено в основном количеством «связанной» воды в нем. Размер полученных гранул, набухших в воде, составлял от 200 до 900 мкм. Структурные формулы исследуемых полимеров представлены на рис. 1.

Все используемые в работе вещества были марки «хч» или «чда». При приготовлении растворов использовали дистиллированную воду.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ НАБУХАНИЯ ГЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Оптический метод позволяет с высокой точностью определять размер гранулы полимера, находящейся непосредственно в анализируемом растворе. Установка для проведения эксперимента (рис. 2) состоит из ячейки, микроскопа, цифрового фотоаппарата, персонального компьютера (ПК) с поддержкой USB и соединительного шнура для

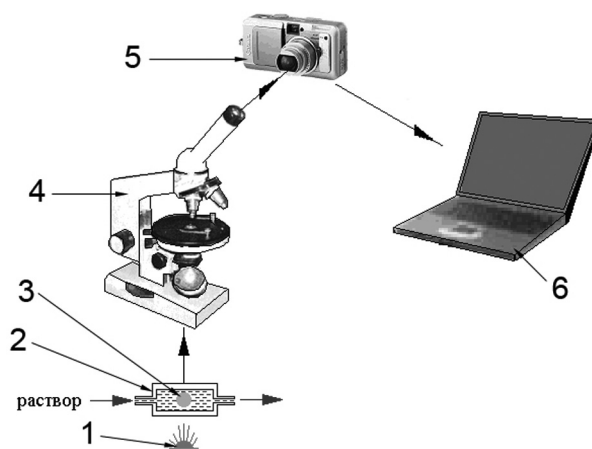


Рис. 2. Схема прибора: 1 — источник света; 2 — ячейка; 3 — гранула; 4 — микроскоп; 5 — цифровой фотоаппарат; 6 — компьютер

передачи данных в реальном времени с фотоаппарата на жесткий диск ПК. В качестве источника света в приборе используется сверхъяркий зеленый светодиод, установленный под предметным столиком микроскопа. Программная часть состоит из двух приложений для ПК: программы для получения изображения с фотоаппарата («Cam2Com») и программы обработки изображения, хранящегося в графическом файле («Photomerc»).
Гранулы полимера сферической формы, находящиеся в равновесии с водой, помещали каждую в свою ячейку планшета и заливали водой. Затем планшет с ячейками накрывали покровным стеклом, устанавливали на предметном столике микроскопа и проводили съемку. Полученный снимок сохраняли на жестком диске ПК. Объем гранулы определяли с помощью установленной в ПК программы «Photomerc». Она построчно обрабатывает полученное изображение гранулы, выделяя площадь внутри четкой границы, и вычисляет суммарную площадь. Затем, переходя от площади к диаметру гранулы, программа производит расчет объема. При этом разброс результатов не превышал 0.55 %. Для сопоставления результатов, полученных на гранулах разного исходного размера, использовали их относительные объемы, относили каждый измеренный объем гранулы в соответствующем растворе электролита V_i к объему этой же гранулы в воде V_0 :

$$V_{\text{отн.}} = V_i / V_0.$$

Таблица 1. Концентрации растворов сульфата меди, использовавшихся при синтезе медьсодержащих полимеров

Концентрация растворов CuSO ₄						
0.0005 М	0.001 М	0.005 М	0.01 М	0.05 М	0.1 М	1 М

Таблица 2. Влияние внешних условий на объем набухшего полимера

Концентрация CuSO ₄ , М	Относительный объем, V_i / V_0					
	ПВС			ПААм		
	в CuSO ₄	в N ₂ H ₄	в H ₂ O	в CuSO ₄	в N ₂ H ₄	в H ₂ O
0.0005	0.97±0.04	1.12±0.07	1.08±0.04	0.96±0.05	1.83±0.19	4.09±0.61
0.001	0.96±0.02	1.03±0.09	1.03±0.03	0.89±0.04	1.74±0.01	4.13±0.37
0.005	0.95±0.07	1.02±0.03	1.01±0.18	0.91±0.04	1.78±0.08	4.19±0.58
0.01	0.97±0.02	1.04±0.03	1.07±0.08	0.89±0.01	1.81±0.05	4.00±0.63
0.05	0.95±0.02	1.11±0.08	1.05±0.10	0.87±0.08	1.73±0.12	3.84±0.18
0.1	0.94±0.01	1.13±0.01	1.05±0.03	0.84±0.09	1.71±0.09	3.94±0.05

В зависимости от воспроизводимости результатов для разных гранул объем выборки составлял от 3 до 10 гранул.

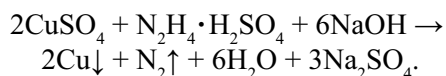
Так как в оптическом методе контроль над протеканием всех процессов осуществляется путем измерения размеров гранул, то это позволило одновременно контролировать и их механическую устойчивость на каждом этапе.

Промытые водой гранулы полимера помещали в заполненные водой ячейки планшета и оптическим методом измеряли их размеры. После этого воду в ячейках заменяли на раствор сульфата меди известной концентрации, дожидались установления равновесия и снова измеряли размеры гранул. Концентрации растворов CuSO₄ приведены в табл. 1.

Так как объем набухшего полимера зависит от состава раствора, в который полимер помещен, то установление равновесия легко контролируется оптическим методом. При контакте с растворами сульфата меди равновесие наступало в течение 10—15 минут. Полученные равновесные значения величин относительных объемов приведены в табл. 2.

После установления равновесия растворы сульфата меди удаляли из ячеек и заливали в них раствор восстановителя: 0.01 М раствор гидразина в 0.5 М гидроксиде натрия. В растворах сульфата меди гранулы приобретали цвет от голубых до синих, а после химического восстановления их

окраска изменялась на коричневую. Реакция восстановления ионов металла сопровождается выделением газообразного азота и металлической меди:



Реакцию восстановления проводили до тех пор, пока относительный объем гранул в восстановителе не переставал изменяться и до полного прекращения выделения пузырьков газа. Время, необходимое для восстановления меди в геле ПВС, составило 60—80 мин, а в геле ПААм равновесие устанавливалось значительно дольше (около 1500 мин.). Кроме того, следует отметить, что в растворе гидразина равновесный объем набухших полимеров всегда был больше, чем в воде. Относительные объемы гелей ПВС и ПААм в гидразине после восстановления для различных исходных концентраций сульфата меди представлены в табл. 2.

После проведения процесса восстановления гранулы промывали водой и снова измеряли их размеры (табл. 2). Как показали измерения, объемы промытых водой гранул ПВС с осажденными кристаллами меди практически не отличаются от их исходных объемов в воде, а размер гранул ПААм заметно увеличивается.

С целью определения количества, размеров и распределения кристаллов восстановленной меди в набухшем полимере поверхность и срез полученных образцов исследовали методом SEM с EDS-анализом. Срезы готовили непосредственно перед наблюдением путем снятия слоя гранулы на предметном стекле. Для определения среднего размера частиц металла в гранулах проводился расчет размеров частиц на микрофотографиях в графиче-

ском редакторе Corel Draw. Затем проводился подсчет их общего количества, количества частиц в задаваемом интервале размеров и построения гистограмм распределения по размерам. С этой целью оценивался размер и количество частиц на 3—7 фотографиях, снятых на одной и той же и разных 3—5 гранулах полимеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование процесса восстановления меди в гелях шитых ПВС и ПААм оптическим методом позволило установить некоторые особенности и закономерности протекающих в этом случае реакций. Оба полимера были вначале обработаны 1 М раствором сульфата меди, а затем раствором восстановителя. Как видно на рис. 3а, б количество восстановленной меди при этом достаточно велико по сравнению с набухшей в воде гранулой ПААм (рис. 3в), и образовавшиеся кристаллы полностью покрывают всю поверхность гранул обоих полимеров.

Для того чтобы иметь возможность детально изучить распределение кристаллов в полимерных гелях, дальнейшие исследования проводили с более разбавленными растворами. Гранулы обоих полимеров обрабатывали растворами сульфата меди, концентрации которых приведены в табл. 1. Как видно из табл. 2, в исследованных растворах CuSO_4 степени набухания полимеров зависят от концентрации незначительно.

Из растворов сульфата меди гранулы переносили в раствор восстановителя. При этом заметно увеличивались их объемы. В растворе восстановителя они больше, чем исходные объемы гранул в воде. Установлено, что это увеличение связано не с образованием кристаллов восстановленной меди,

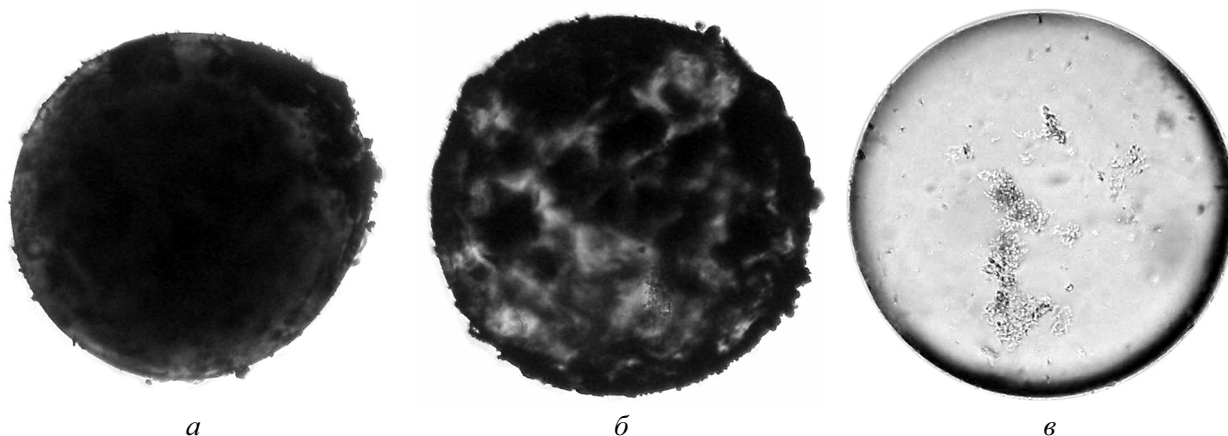


Рис. 3. Фотографии гранул медьсодержащих ПВС (а) и ПААм (б), полученных из 1 М раствора сульфата меди, и набухшей в воде гранулы ПААм (в)

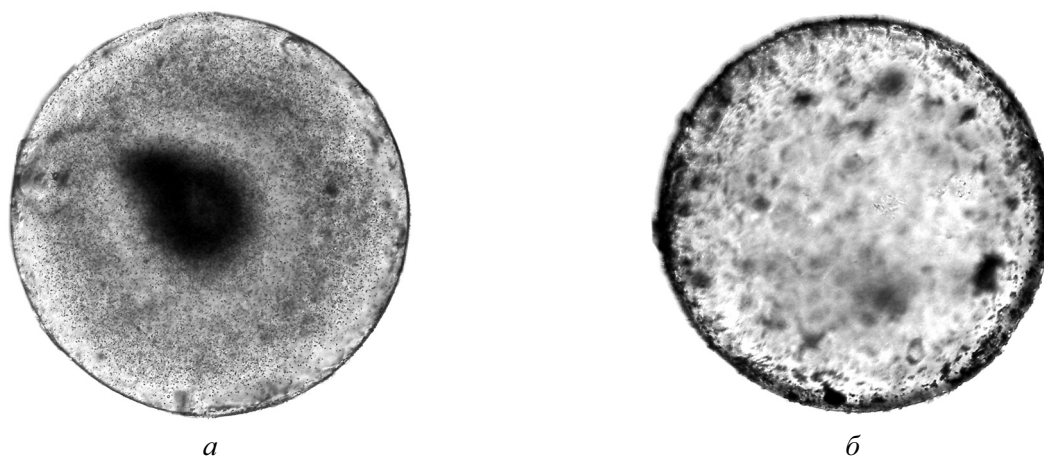


Рис. 4. Фотографии гранул медьсодержащих ПВС (а) и ПААм (б), полученных из 0.1 М раствора сульфата меди

а с тем, что, как известно, эти полимеры заметно набухают в щелочных растворах.

Прозрачность исследуемых гелей позволяет оптическим методом обнаруживать крупные (более 500 нм) кристаллы восстановленной меди не только на поверхности гранул, но и в их объеме. Было установлено, что полученные в результате восстановления кристаллы меди равномерно распределены по объему геля ПВС, а их количество зависит от концентрации раствора сульфата меди (рис. 4а, б).

Последующая обработка гранул ПВС водой повлияла только на то, что размеры гранул практически вернулись к их исходному значению в воде. В то же время объем отмытых водой гранул ПААм стал заметно больше по сравнению с исходным. Экспериментально было установлено, что увеличение объема геля ПААм обусловлено частичным гидролизом амидных групп полимера, который происходит при контакте со щелочным раствором восстановителя. При обработке сшитого ПААм щелочным раствором восстановителя в полимере гидролизуется около 20 % амидных групп. Об этом говорят результаты титрования ПААм, обработанного раствором восстановителя. Образующиеся в результате гидролиза карбоксильные группы гидратируются значительно сильнее, чем амидные. Это и приводит к увеличению степени набухания полимера в воде. Гидролизом же объясняется и значительно большее по сравнению с ПВС время установления равновесия между ПААм гелем и раствором восстановителя. Следует отметить, что за время исследований не было отмечено ни одного случая разрушения гранул. Оба полимера оказались устойчивы ко всем перечисленным воздействиям.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучено распределение частиц металла по размерам, как на поверхности, так и в объеме сшитого ПВС. На фотографиях видно, что при увеличении концентрации металлсодержащего раствора количество кристаллов меди и на поверхности (рис. 5), и в объеме (рис. 6) сшитого ПВС заметно растет. Кроме того, установлено, что для всех исследованных концентраций размер кристаллов в ПВС изменяется в широких пределах: от 50 до 3000 нм, но в зависимости от концентрации раствора сульфата, доли частиц разного размера различны. С ростом концентрации раствора CuSO_4 доля мелких частиц увеличивается. Распределение частиц по размерам в зависимости от концентрации раствора сульфата меди представлено на гистограммах (рис. 7). Следует отметить также, что при концентрации раствора CuSO_4 0.1 М на поверхности и срезе гранул сшитого ПВС высокое содержание кристаллов приводит к их контакту друг с другом. Весовым методом было определено количество меди, осажденное в ПВС из 0.05 М раствора сульфата меди. Оно составило 0.06 г на 1 г полимера.

На рис. 8 представлено распределение кристаллов меди на поверхности гранулы ПААм. Размеры полученных кристаллов изменяются в интервале от 60 до 3000 нм. Для этого полимера также отмечено, что в объеме геля видимые металлические частицы отсутствуют. Изучение причины такого поведения полимера позволило установить, что полярные группы ПААм образуют с ионами Cu^{2+} достаточно устойчивые комплексы, которые не разрушаются при контакте со щелочным раствором восстановителя. Вследствие этого из растворов малых концентраций, когда количество сульфата

меди, проникающего в гель ПААм невелико, вся медь связывается в комплексы, а для того, чтобы получить кристаллы меди в объеме сшитого ПААм необходимо работать с растворами сульфата меди больших концентраций. На основании результатов, полученных методом SEM, для ПААм построены гистограммы распределения частиц меди по размерам (рис. 9). Из них следует, что на поверхности

гранул ПААм, также как и для ПВС, доля мелких кристаллов увеличивается с ростом концентрации раствора сульфата меди.

Анализ перечисленных результатов говорит о том, что при одних и тех же концентрациях раствора сульфата меди природа полимера влияет на размер частиц металла. В матрице сшитого ПВС доля крупных кристаллов размером от 1000 нм

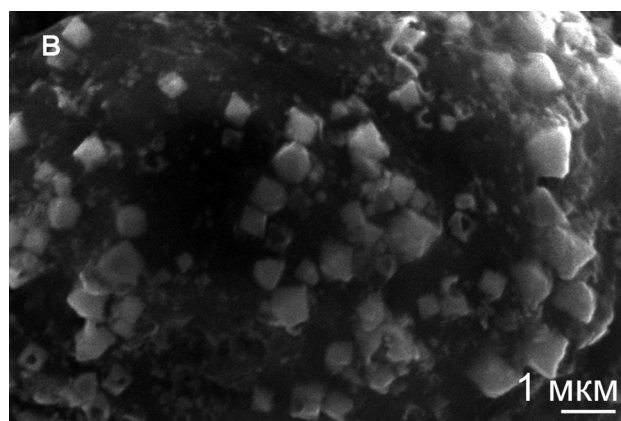
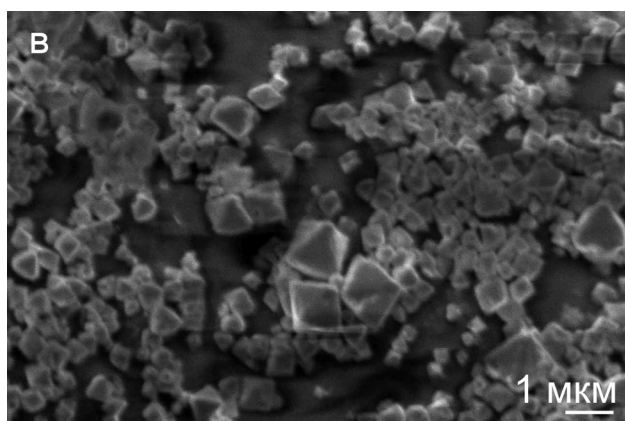
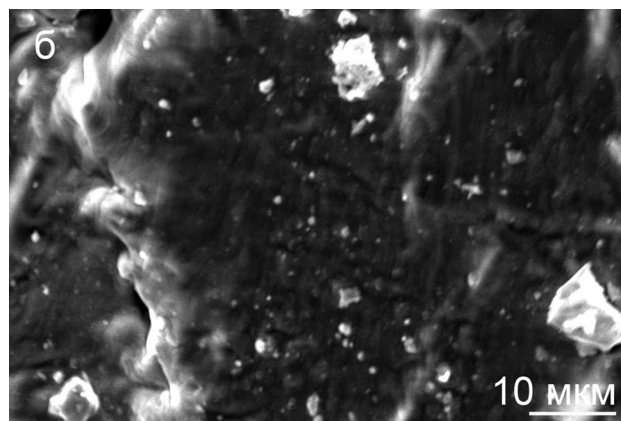
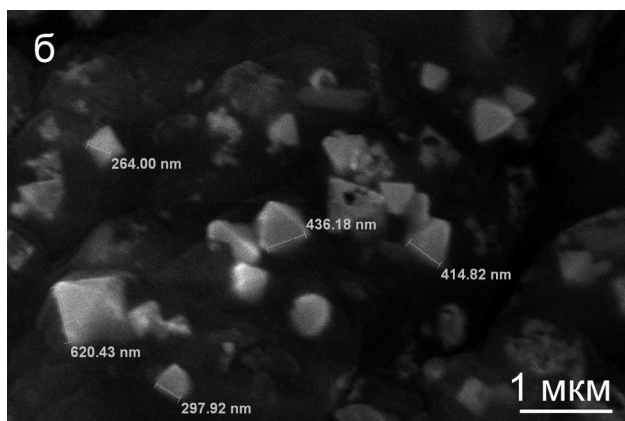
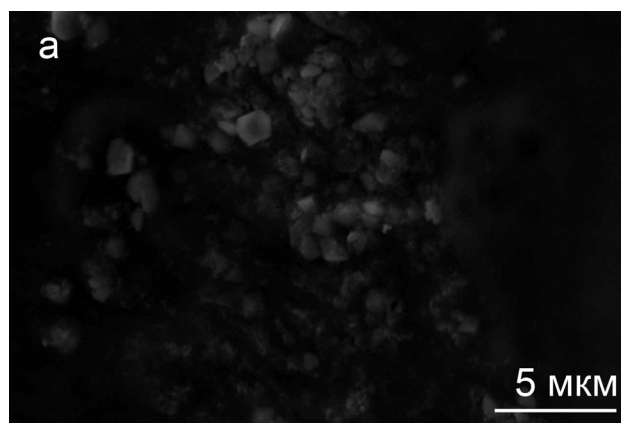
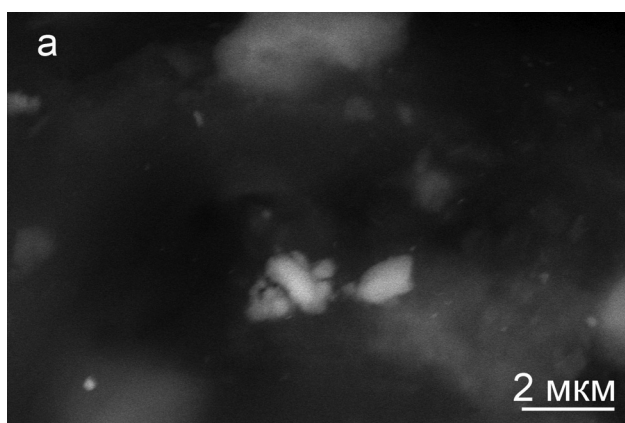
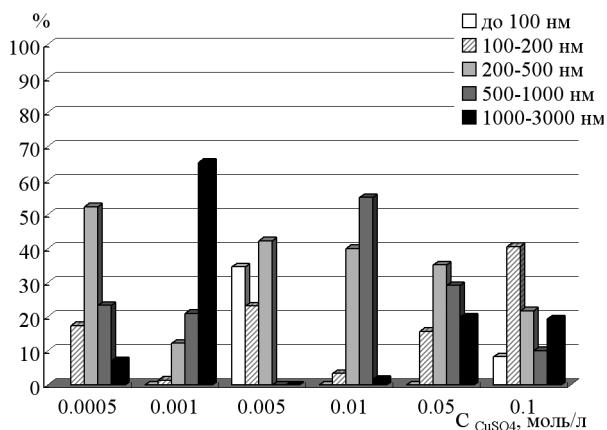


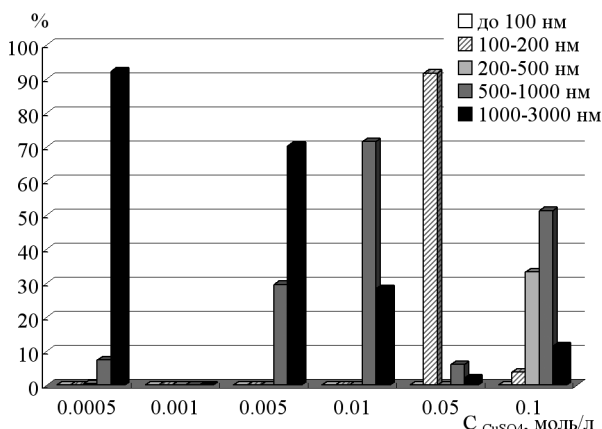
Рис. 5. Микрофотографии поверхности гранул медьсодержащего ПВС, полученных насыщением ионами меди (II) из растворов сульфата меди различных концентраций: *a* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.0005 \text{ M}$; *б* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.01 \text{ M}$; *в* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.1 \text{ M}$

Рис. 6. Микрофотографии среза гранул медьсодержащего ПВС, полученных насыщением ионами меди (II) из растворов сульфата меди различных концентраций: *a* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.0005 \text{ M}$; *б* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.01 \text{ M}$; *в* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.1 \text{ M}$

значительно больше, чем в ПААм. Кроме того, при переходе от разбавленного раствора ионов меди к концентрированному размеры осаждаемых частиц меди уменьшаются, а в объеме ПВС наблюдается более узкое распределение кристаллов по размерам.



а



б

Рис. 7. Распределение частиц меди по размерам на поверхности (а) и в объеме (б) гранул ПВС

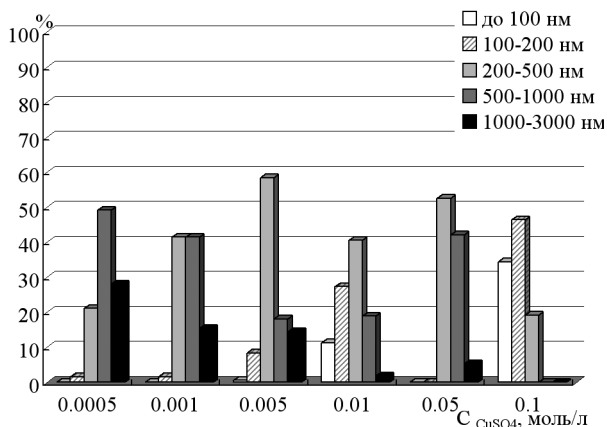


Рис. 9. Распределение частиц меди по размерам на поверхности гранул ПААм

Элементный анализ, выполненный методом EDS, показал отсутствие серы в полимерах и позволил количественно определить в них локальное содержание меди в зависимости от концентрации исходного раствора $CuSO_4$. Следует отметить, что если в ПВС всю находящуюся в нем медь можно

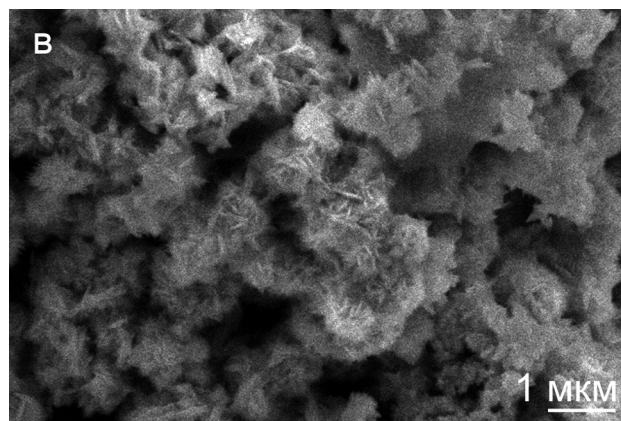
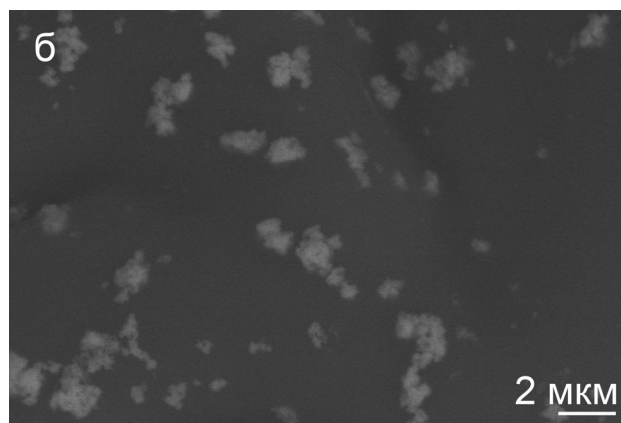
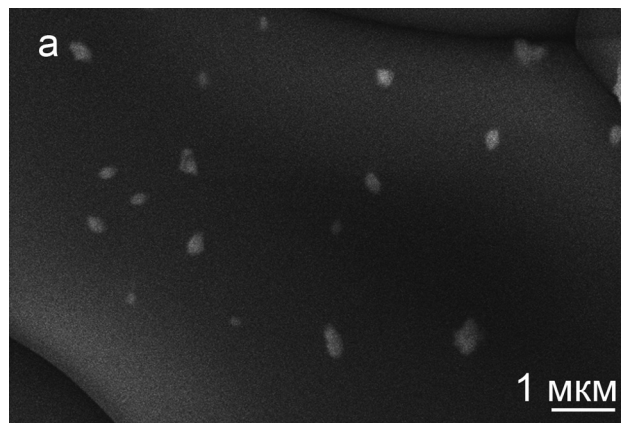


Рис. 8. Микрофотографии поверхности гранул медьсодержащего ПААм, полученных насыщением ионами меди (II) из растворов сульфата меди различных концентраций: а — $C_{CuSO_4} = 0.005$ М; б — $C_{CuSO_4} = 0.01$ М; в — $C_{CuSO_4} = 0.1$ М

считать восстановленной, то в ПААм доля восстановленной меди невелика. Восстановленная медь находится только на поверхности полимера, а основная ее часть, находящаяся в объеме, присутствует в нем в виде комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что как ПВС, так и ПААм пригодны для получения металл-полимерных композитов. Гранулы этих полимеров не разрушаются даже в том случае, когда образованный осадок полностью заполняет объем геля и покрывает поверхность гранулы. Как и предполагалось, количество восстановленной меди в полимерах зависит от концентрации раствора сульфата меди. В то же время размеры частиц осажденной меди варьируются в широких пределах для всех исследованных концентраций. В ПВС кристаллы меди равномерно распределяются по поверхности и объему геля, а в ПААм в области малых концентраций сульфата кристаллы располагаются только по поверхности геля. Отсутствие кристаллов в полимере связано с образованием комплексов меди с амидными и карбоксильными группами полимера. Полученный результат говорит о возможности синтеза на основе ПААм поверхностно-активных композитов. Отмечено

также, что амидные группы ПААм в щелочном растворе восстановителя частично гидролизуются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Кравченко Т. А., Полянский Л. Н., Калинин А. И. и др. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
3. Помогайло А. Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 64—73.
4. Берданова Е. И., Ларин А. М., Шахновская О. М. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1761—1764.
5. Альтишлер Г.Н., Сапожникова Л.А. // Журн. структ. хим. 2004. Т. 45. С. 178—180.
6. Егорова Е. М., Ревина А.А., Ростовицикова Т. Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. 2001. Т. 42. № 5. С. 332—338.
7. Соловьев А. Ю., Потехина Т. С., Чернова И. А. и др. // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 440—444.
8. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 21. P. 5255—5262.
9. Ферапонтов Н. Б., Рубин Ф. Ф., Ковалева С. С. Пат. 228250 (2005) // Б. И. 2006. № 24.
10. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С. С., Рубин Ф. Ф. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028—1033.
11. Ямсков И. А., Буданов М. В., Даванков В. А. // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728—1734.
12. Кавалерская Н. Е., Ферапонтов Н. Б. // Сорбц. и хром. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 433—440.

Вдовина Светлана Николаевна — аспирант, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; тел.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: svetlvd@yandex.ru

Ферапонтов Николай Борисович — в.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Золотухина Екатерина Викторовна — доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (4732) 52 19 39; e-mail: ks-chem@mail.ru

Нестерова Екатерина Андреевна — м.н.с., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; тел.: +7 (495) 939 47 53; e-mail: nesterova.e.a@yandex.ru

Vdovina Svetlana N. — post graduate student of Department of Chemistry, Moscow State University; tel.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: svetlvd@yandex.ru

Ferapontov Nikolay B. — leading scientific employee of Department of Chemistry, Moscow State University; tel.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Zolotukhina Ekaterina V. — senior lecturer, Voronezh State Technical University; tel.: +7 (4732) 52 19 39; e-mail: ks-chem@mail.ru

Nesterova Ekaterina A. — younger scientific employee, Moscow State University; tel.: +7 (495) 939 47 53; e-mail: nesterova.e.a@yandex.ru