

Бекетов Борис Никандрович - д.ф.н., профессор, Тюменская государственная академия

Долгополова Эмма Александровна - к.х.н., старший научный сотрудник Ц.К.П.Н.О., Воронежский государственный университет, Воронеж

Beketov Boris N. - Dr.Sci (Pharmacy). professor, Tyumen State Medical Academy

Dolgopolova Emma A. - senior researcher Center of Collective Use of Scientific Equipment, The Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.182.023

Роль свойств полимерной матрицы в химическом осаждении металла в полимерном геле

Вдовина С.Н., Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 12.05.2010 г.

Аннотация

Исследован процесс восстановления меди в сшитом поливиниловом спирте и полиакриламиде. В качестве восстановителей использованы растворы гидразина и тетрагидробората натрия. Установлено, что в сшитом поливиниловом спирте восстановление меди протекает во всем объеме геля, а в сшитом полиакриламиде только на его поверхности. Проведенные исследования показали, что эти полимеры могут быть успешно использованы в качестве микрореакторов для химического осаждения меди.

Ключевые слова: композиты, степень набухания, гели полимеров

hol and polyacrilamide has been investigated. Solutions of hydrazine and sodium tetrahydroborate are used as reducers. It is established that copper is reduced in cross-linked polyvinyl alcohol in all volume of gel, and in case of cross-linked polyacrilamide only on its surface. The carried out researches have shown that these polymers can be successfully used as microreactors for chemical deposition of copper.

Keywords: composites, degree of swelling, gels of polymers

Введение

Предлагаемая работа является экспериментальным исследованием в области синтеза полимерных композитов. Изучено влияние свойств исходных растворов и природы полимеров на процесс химического осаждения меди в полимерных гелях.

Изменение размера получаемых частиц металла и их количества происходит в результате варьирования условий проведения эксперимента, например, концентрации исходных реагентов, редокс-потенциала восстановителя, а также параметров структуры полимера, т.е. его гидрофильности и природы функциональных групп. Кроме того, в тех случаях, когда ионы металла взаимодействуют с полярными группами полимера, образуя комплексы, появляются дополнительные возможности регулирования размера металлических частиц при последующем восстановлении ионов из таких комплексов [1].

В данной работе в качестве среды для восстановления меди использованы гели двух типов сшитых гидрофильных полимеров с недиссоциирующими

полярными группами: поливиниловый спирт (ПВС) и полиакриламид (ПААм). Полярные группы ПВС не вступают во взаимодействие с растворенными веществами, и в этом случае полимерная матрица является инертным объемным каркасом, внутри которого происходит восстановление металла. Сшитый N,N'-метиленабисакриламидом полиакриламид представляет собой трехмерную полимерную сетку полиакриламидного геля, состоящую из содержащих первичные амидные функциональные группы полимерных цепей, сшитых фрагментами, включающими вторичные амидные группы. И те, и другие группы способны образовывать комплексы с ионами Cu^{2+} .

В работе исследовано влияние перечисленных факторов и представлены конкретные результаты.

Эксперимент

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

Гранулированный ПВС, сшитый эпихлоргидрином (ЭХГ) в щелочной среде, получали по методике [2]. Количество «связанной» воды в геле ПВС составляло 5 моль H_2O /моль ОН-групп, «свободной» воды – 39 моль H_2O /моль ОН-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.

Гранулированный ПААм, сшитый N,N'-метиленабисакриламидом, получали радикальной сополимеризацией в дисперсионной среде (толуол) по методике [3]. В геле ПААм количество «связанной» воды составляло около 10 моль H_2O /моль полярных групп, а «свободной» воды около 4 моль H_2O /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. На рис. 1 изображены структурные формулы обоих полимеров.

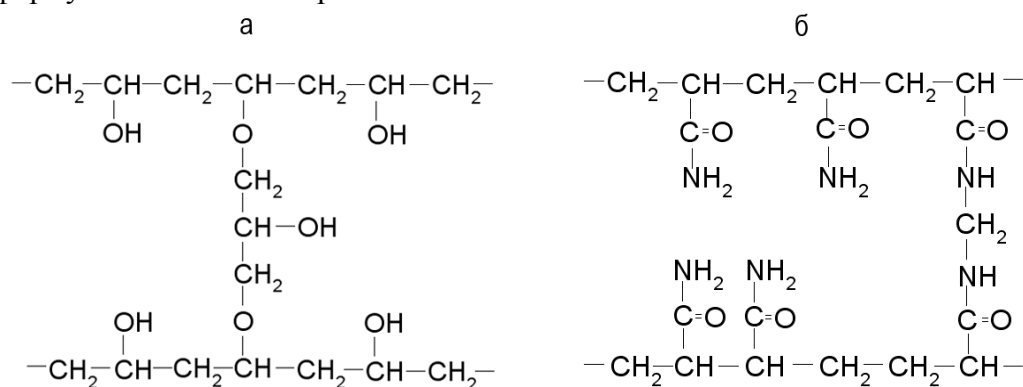


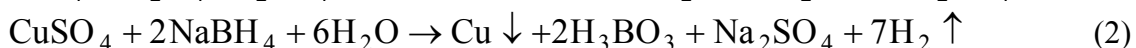
Рис. 1. Фрагменты структур сшитого ПВС (а) и сшитого ПААм (б)

Для получения композитов равновесно набухшие в воде гранулы полимеров помещали в раствор сульфата меди известной концентрации (табл. 1) и дожидались установления равновесия, которое контролировали оптическим методом [4].

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

Критерием установления равновесия считали постоянство относительного объема гранул полимеров. После установления равновесия растворы сульфата меди удаляли из ячеек и заливали в них раствор восстановителя. Химическое восстановление выполняли двумя типами восстановителей: щелочным раствором гидразина и водным раствором борогидрида натрия (NaBH₄). Ниже приведены реакции, по которым проводили осаждение меди в полимерах:



Использовали растворы N₂H₄ в растворах NaOH различной концентрации: 0.01 М раствор N₂H₄ в 0.5 М NaOH и 0.5 М N₂H₄ в 0.5 М NaOH, а также водные растворы NaBH₄ с концентрацией: 0.01 и 0.5 М. Реакция восстановления гидразином сопровождается выделением азота. Восстановление меди борогидридом натрия также происходит в щелочной среде (pH=11) в связи с гидролизом борогидрида натрия и сопровождается выделением водорода. Поэтому обе реакции проводили до полного прекращения выделения пузырьков газа. После проведения процесса восстановления гранулы промывали водой.

Определение количества, размеров и распределения кристаллов восстановленной меди в полимерах как на поверхности, так и на срезе полученных образцов исследовали методом SEM с EDS-анализом, а также РФА.

Результаты и обсуждение

Исследование процесса восстановления меди 0.01 М раствором N₂H₄ в 0.5 М NaOH в гелях сшитых ПВС и ПААм оптическим методом позволило выявить некоторые особенности в поведении этих двух полимеров. Обнаружено, что в щелочном растворе гидразина равновесный объем набухших полимеров всегда был больше, чем в воде. Однако, как показали измерения, после промывки водой объемы гранул ПВС с осажденными кристаллами меди практически не отличаются от их исходных объемов в воде, а размер гранул ПААм еще больше увеличивается. Установлено, что увеличение степени набухания ПААм в воде после обработки щелочным раствором восстановителя связано с тем, что амидные группы частично гидратируются, а образующиеся при гидролизе карбоксильные группы увеличивают степень набухания полимера.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что на поверхности и в объеме сшитого ПВС при увеличении концентрации раствора CuSO₄ количество кристаллов меди заметно растет, а их размер при этом уменьшается [5].

Для сшитого ПААм обнаружена другая особенность. В то время как на поверхности ПААм происходит закономерное увеличение количества медных частиц с ростом концентрации раствора CuSO₄, методом сканирующей электронной микроскопии выявлено отсутствие металлических частиц в объеме. Объяснить это можно тем, что полярные группы ПААм (как амидные, так и карбоксильные) образуют с ионами Cu²⁺ достаточно устойчивые комплексы, которые не разрушаются

при контакте со щелочным раствором гидразина. Такая закономерность сохраняется и при использовании более концентрированных растворов, даже при восстановлении меди из 1 М раствора CuSO_4 0.5 М раствором N_2H_4 в 0.5 М растворе NaOH , что показано на рис. 2а, б.

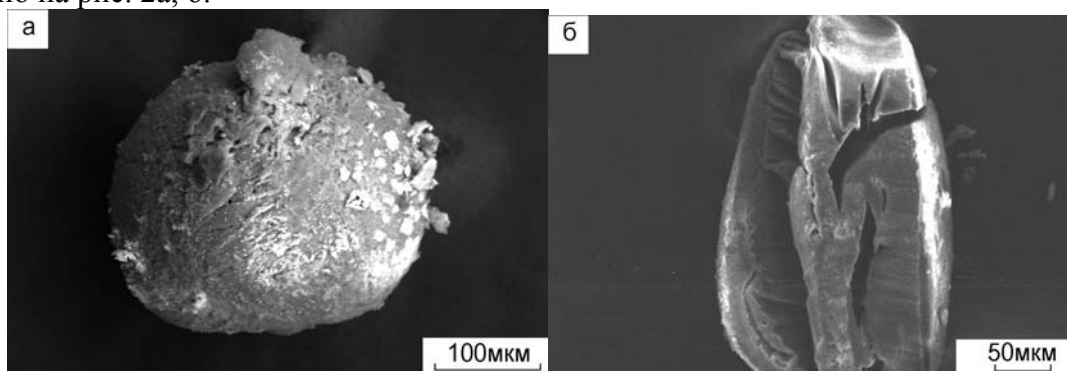


Рис. 2. Микрофотографии поверхности (а) и среза (б) гранул медьсодержащего ПААМ, полученных восстановлением меди из 1 М раствора CuSO_4 0.5 М раствором N_2H_4 в 0.5 М NaOH

По иному по сравнению со щелочным раствором гидразина (рис. 3а, б) происходит изменение степени набухания гелей сшитых ПВС и ПААМ в процессе восстановления меди 0.01 М раствором борогидрида натрия (рис. 4а, б).

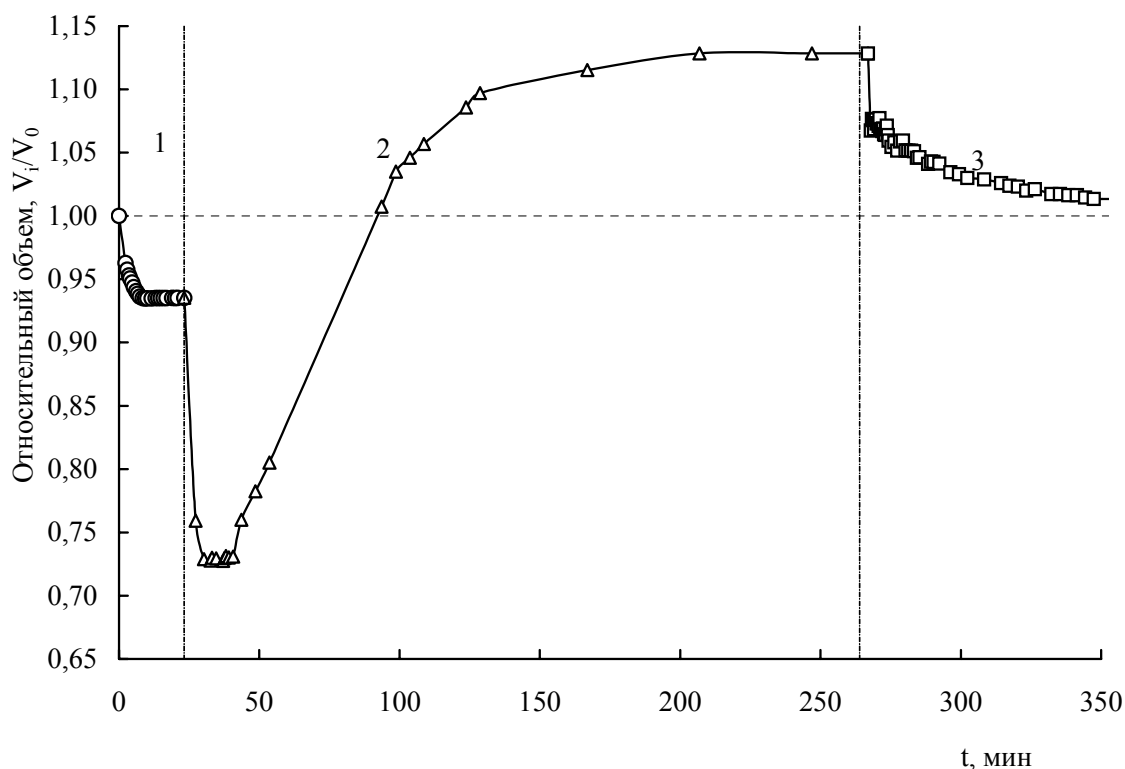


Рис. 3а. Кинетические кривые набухания гранул ПВС, последовательно обработанных растворами 0.1 М CuSO_4 (1), 0.01 М N_2H_4 в 0.5 М NaOH (2), отмытых водой (3)

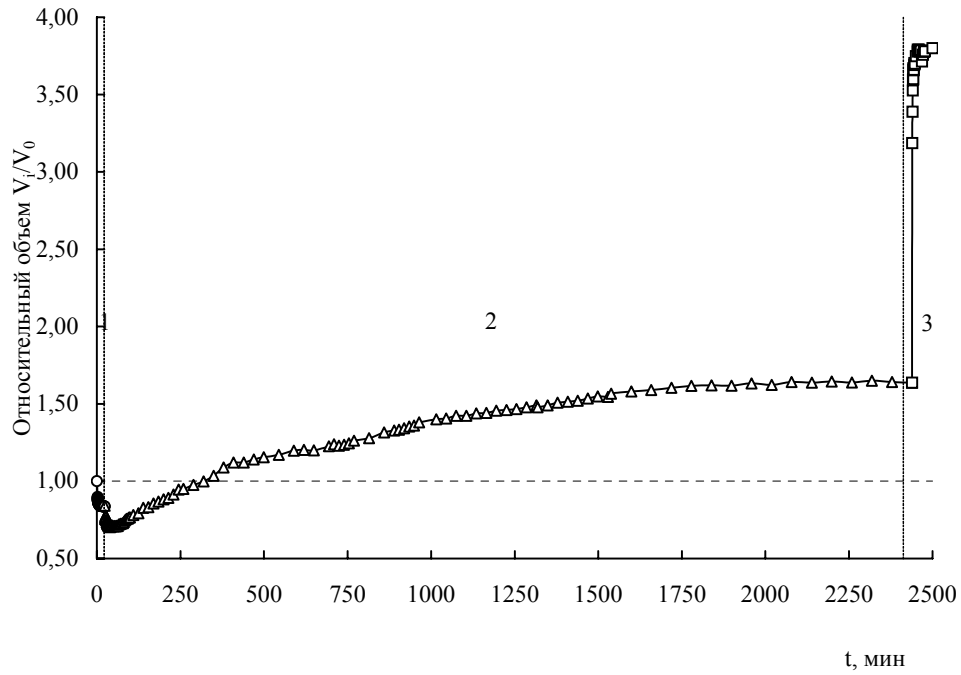


Рис. 3б. Кинетические кривые набухания гранул ПААм, последовательно обработанных растворами 0.1 М CuSO_4 (1), 0.01 М N_2H_4 в 0.5 М NaOH (2), отмытых водой (3)

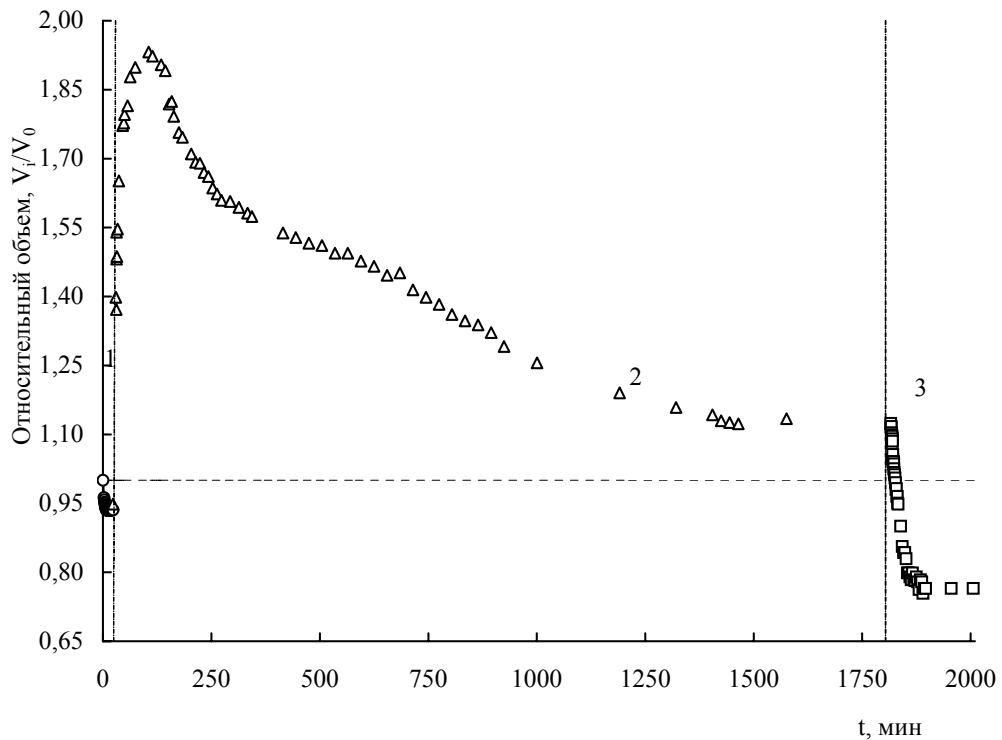


Рис. 4а. Кинетические кривые набухания гранул ПВС, последовательно обработанных растворами 0.1 М CuSO_4 (1), 0.01 М NaBH_4 (2), отмытых водой (3)

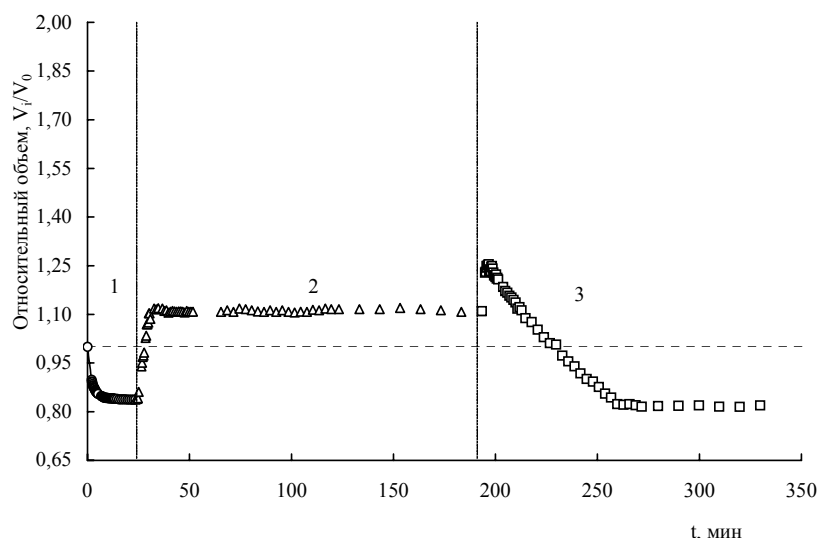


Рис. 4б. Кинетические кривые набухания гранул ПААм, последовательно обработанных растворами 0.1 М CuSO_4 (1), 0.01 М NaBH_4 (2), отмытых водой (3)

Различаются также размеры и количество кристаллов восстановленной меди. В результате химического восстановления меди борогидридом натрия в геле ПВС получается композит, на поверхности и срезе которого в сканирующем электронном микроскопе обнаруживаются частицы меди (рис. 5а, б).

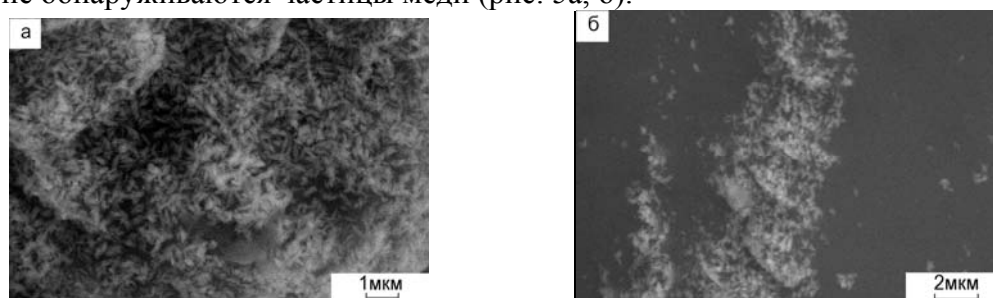


Рис. 5. Микрофотографии поверхности (а) и среза (б) гранул медьсодержащего ПВС, полученных восстановлением меди из 0.1 М раствора CuSO_4 0.01 М раствором NaBH_4

В случае ПААм также как в варианте, рассмотренном выше, восстановления комплексно-связанных ионов Cu^{2+} раствором NaBH_4 в объеме гранул ПААм не происходит, а вся медь осаждается только на поверхности. Об этом свидетельствуют SEM-изображения, приведенные на рис. 6а, б.

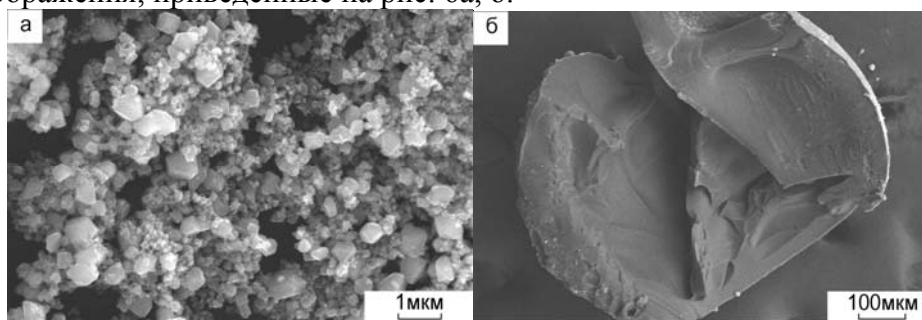


Рис. 6. Микрофотографии поверхности (а) и среза (б) гранул медьсодержащего ПААм, полученных восстановлением меди из 0.1 М раствора CuSO_4 0.01 М раствором NaBH_4

Заключение

В результате исследования влияния природы полимерной матрицы, концентрации исходного металлсодержащего раствора, а также природы и концентрации восстановителя установлены некоторые закономерности, влияющие на количество, размер и распределение восстановленной меди в полимерах. Полученные результаты требуют продолжения исследований, но уже сейчас позволяют в значительных интервалах регулировать количества и свойства частиц восстановленного металла.

Список литературы

1. Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Валуева С.П., Никонорова Н.И., Зансохова М.Ф., Зезин А.А. От тройных интерполиэлектролит-металлических комплексов к нанокompозитам полимер-металл // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 191-200.
2. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728-1734.
3. Кавалерская Н.Е., Ферапонтов Н.Б. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов // Сорбц. и хром. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 433-440.
4. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028-1033.
5. Вдовина С.Н., Егоров А.В., Ферапонтов Н.Б. Полимерные гели как реакторы для синтеза нано- и микрокристаллов // Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты». Московская область, 2009. С. 37.

Вдовина Светлана Николаевна - аспирант 2 года обучения, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, тел. +7 (495) 939 40 19

Ферапонтов Николай Борисович - в.н.с., д.х.н., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Vdovina Svetlana N. - Postgraduate of the 2 year of studying, Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, e-mail: svetlvd@yandex.ru

Ferapontov Nicolai B. - Leading research worker, Doctor of Chemistry, Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow