

УДК 541(64+49):546.56

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ ИЗ ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ¹

© 1997 г. О. Е. Литманович, А. А. Литманович, И. М. Паписов

Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 08.01.97 г.

Принята в печать 10.04.97 г.

В водных растворах полиэтиленимина исследован псевдоматричный процесс восстановления двухвалентной меди гидразинбораном. Реакция восстановления сопровождается образованием медленно или быстро охлаждающихся дисперсий. Предложен метод оценки состава фаз после частичного восстановления меди. Показано, что наиболее благоприятные условия для получения устойчивых в течение 30 и более суток дисперсий стабилизированных полимером частиц меди с диаметром 7–10 нм и узким распределением по размерам создаются в растворах, в которых макромолекулярный комплексообразователь – полиэтиленимин предельно насыщен ионами Cu^{2+} . Это возможно также, если вместе с таким комплексом в системе имеется небольшой избыток свободных ионов Cu^{2+} . Частицы меди в этих дисперсиях укрупняются со временем до размеров 20–50 нм. Рост частиц может быть остановлен введением в дисперсию другого полимера – поли-*N*-винилпирролидона.

Интерес, проявляемый к развитию регулируемых методов синтеза композитов, включающих стабилизированные макромолекулами ультрадисперсные частицы нульвалентного металла, связан с уникальными свойствами таких композитов, в частности, с тем, что они могут служить эффективными и высокоселективными катализаторами [1]. Подобные композиты могут быть синтезированы восстановлением ионов металла в растворе подходящего полимера. Например, для получения дисперсий благородных металлов [1], меди [2], никеля [3] с размерами частиц 1–10 нм в водных и водно-спиртовых средах использовали поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), полиэтиленоксид, ПВС, агар-агар и т.п. Как правило, в таких дисперсиях частицы металла связаны с макромолекулами (как полагают, за счет гидрофобных взаимодействий [4]) и характеризуются очень узким распределением по размерам [1, 3, 5]. Теоретические уравнения, связывающие средний размер частиц и их распределение по размерам в этих системах, а также принципы регулирования размера в процессе синтеза приведены в работе [6].

Цель настоящей работы – исследование особенностей влияния полимера, образующего комплекс с ионами металла, на процесс восстановления этих ионов и характеристики формирующегося в процессе восстановления композита полимер–металл. В качестве объекта исследования выбрана систе-

ма Cu^{2+} –полиэтиленимин (ПЭИ). Как известно, ионы меди связываются с ПЭИ в полимер-металлический комплекс постоянного состава с хелатным строением координационного центра [7]. Ранее получить композиты ПЭИ–нульвалентный металл не удавалось [1]; упоминание о восстановлении ионов родия, никеля, палладия боргидридом натрия в водных растворах ПЭИ для получения катализаторов гидрирования приводится в работе [8], однако ни степень окисления металла, ни структура таких катализаторов исследованы не были.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х. ч., разветвленный ПЭИ ("Polymin", Германия) с $M = 2 \times 10^5$ и ПВП ("Loba", Австрия) с $M = 2 \times 10^4$. pH исходных растворов в зависимости от их состава составлял от 5.5 до 7.0. В качестве восстановителя применяли гидразинборан. Водные растворы гидразинборана готовили непосредственно перед проведением реакции. Восстановление ионов металла проводили при мольном соотношении Cu^{2+} : гидразинборан = 1 : 2. Процесс восстановления заканчивался в течение 1 ч, после чего в системе устанавливалось значение pH 7.2–8.0. Интервал исходных концентраций ионов меди 0.0025–0.05 моль/л, концентрацию ПЭИ варьировали от 0.025 до 0.2 осново-моль/л. Восстановление проводили как при постоянной концентрации ПЭИ 0.025 осново-моль/л в исходных растворах, так и при переменной концентрации

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32133).

ПЭИ (постоянной общей концентрации Cu^{2+} 0.02 моль/л).

Ионный и компонентный состав супернатантов после восстановления оценивали по следующей методике.

1. Определяли общую концентрацию невосстановленных ионов меди, разрушая полимер-металлический комплекс (ПМК) ионов меди с ПЭИ в кислой среде (HCl , pH 2.2) и связывая ионы меди в комплекс с тесталоном-3 (ЭДМА). Этот комплекс имеет состав $\text{Cu}^{2+} : \text{ЭДМА} = 1 : 1$, устойчив в кислых средах и поглощает в видимой области при 13800 см^{-1} [9]. Концентрацию ионов рассчитывали из оптической плотности указанной полосы поглощения, используя предварительно найденное экспериментально значение коэффициента экстинкции комплекса $\epsilon = 43.5$ при pH 2.2. Ошибка в определении концентрации 10%.

2. Определяли коэффициент экстинкции супернатантов ϵ_s из оптической плотности полосы поглощения и найденных концентраций ионов металла.

3. Рассчитывали долю ионов меди α , связанных в ПМК с ПЭИ, и свободных акваионов в супернатанте по формуле

$$\alpha = (\epsilon_s - \epsilon_{\text{ПМК}}) / (\epsilon_{\text{ПМК}} - \epsilon_{\text{Cu}}), \quad (1)$$

где $\epsilon_{\text{Cu}} = 10$ и $\epsilon_{\text{ПМК}} = 165$ – коэффициенты экстинкции для свободных акваионов и ПМК соответственно.

Формула (1) для расчета α получена на основе представления ϵ_s в виде линейной комбинации коэффициентов экстинкции ПМК и свободных акваионов и хорошо согласуется с экспериментальной линейной зависимостью ϵ от компонентного состава раствора $\phi = \text{ПЭИ}/\text{Cu}^{2+}$ (рис. 1, зависимость 1, участок А). Штриховой линией обозначен состав ПМК $\phi_0 = N : \text{Cu}^{2+} = 5$ при взаимном насыщении ПЭИ и ионов меди [7].

4. Рассчитывали абсолютные концентрации свободных и связанных в ПМК ионов в супернатанте на основании общей концентрации невосстановленных ионов и α .

Электронные спектры в видимой области регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" "Carl Zeiss", Jena в кварцевых кюветах толщиной 0.2 и 1 см. pH растворов и дисперсий измеряли на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Устойчивые дисперсии композитов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе марки ЛЕМ-100B-1 (Jeol) с использованием подложек из поливинилформала (формвар). Дифрактограммы контрольного образца напыленной меди и дисперсий регистрировали при длине камеры 80 см и ускоряющим напряжением 80 кВ.

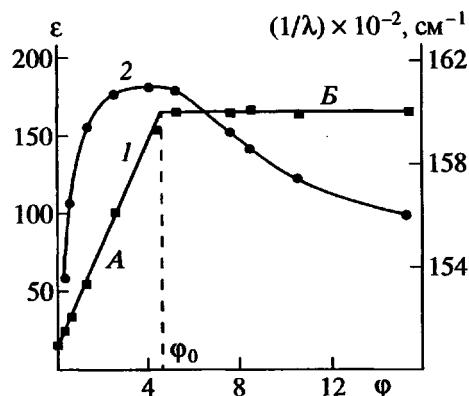


Рис. 1. Зависимость коэффициента экстинкции (1) и положения максимума поглощения (2) растворов ПЭИ- Cu^{2+} от их состава (соотношения ПЭИ/ Cu^{2+}). Штриховой линией обозначен состав ПМК $\phi_0 = 5$, соответствующий взаимному насыщению компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимном насыщении компонентов комплекс ПЭИ и ионов меди имеет состав $\phi_0 = N : \text{Cu}^{2+} = 5 : 1$ [7]. При исходном соотношении компонентов $\phi < \phi_0$ в растворе существуют комплекс состава ϕ_0 и свободные акваионы Cu^{2+} ; смещение максимума поглощения ионов меди в коротковолновую область и линейный рост коэффициента экстинкции по мере роста ϕ от 0.5 до 5 (рис. 1) связаны с увеличением доли ионов меди, связанных в комплекс с ПЭИ. При $\phi \geq \phi_0$ все ионы меди связаны в комплекс с ПЭИ. Смещение максимума поглощения в длинноволновую область по мере увеличения ϕ в этой области при неизменной величине коэффициента экстинкции (рис. 1, участок Б), по-видимому, связано с уменьшением концентрации ионов меди в клубках ПЭИ и указывает на более или менее равномерное распределение ионов между макромолекулами (известно, что в некоторых случаях имеет место диспропорционирование, выражющееся в неравномерном распределении типа "все или ничего", например, при комплексообразовании ионов меди с поли-4-винилпиридином [10]).

Особенности восстановления ионов меди в растворах ПЭИ определяются только составом исходного раствора и не зависят от способа проведения реакции и абсолютных концентраций полимера и ионов металла в пределах, указанных в экспериментальной части. При избытке ПЭИ ($\phi > \phi_0$), когда свободные акваионы меди отсутствуют, а клубки полимера ионами не насыщены, восстановления меди не происходит (рис. 2). На этом рисунке состав $1/\phi_0 = 0.2$ соответствует составу ПМК. При большом избытке свободных акваионов ($\phi < 2$ или $1/\phi > 0.5$) восстановление

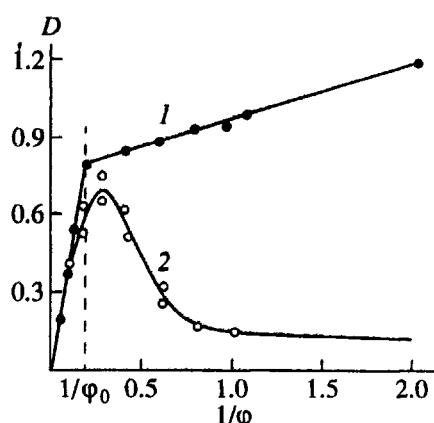


Рис. 2. Зависимость оптической плотности исходных растворов (1) и супернатантов после восстановления меди и полного осаждения продуктов (2) от компонентного состава исходных растворов (соотношения $\text{Cu}^{2+}/\text{ПЭИ}$). Состав $1/\phi_0 = 0.2$ соответствует составу ПМК.

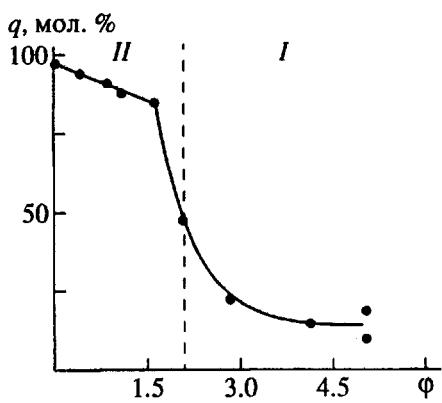


Рис. 3. Зависимость конверсии ионов меди (q) от компонентного состава исходного раствора. Состав $\phi = 2$ (штриховая линия) разграничивает области устойчивых дисперсий композита (I) и образования осадков (II).

приводит к образованию черных хлопьевидных осадков и протекает почти до конца (рис. 2). Общая конверсия ионов меди (убыль их в супернатанте) достигает в этой области 85–95% (рис. 3). Концентрация невосстановленных ионов практически совпадает с той минимальной концентрацией, которая необходима для восстановления гидразинбораном, что обусловлено термодинамическими причинами. По результатам анализа супернатантов максимальное мольное соотношение ПЭИ : Cu = 3 (или 2 : 1 по массе) в осадках достигается при $\phi = 2$ и уменьшается по мере уменьшения ϕ .

Когда в исходном растворе присутствуют только практически насыщенные ионами меди ма-

кромолекулы ПЭИ ($\phi \approx \phi_0$) или же наряду с комплексом ПЭИ– Cu^{2+} состава ϕ_0 имеется небольшой избыток свободных ионов меди ($2 < \phi < \phi_0$), глубина превращения при восстановлении составляет от 15 до 50% (рис. 3). Продукты восстановления представляют собой темные устойчивые дисперсии, сохраняющие некоторое время после окончания восстановления прозрачность. Они не осаждаются в течении 30 суток и более, свободно проходят через фильтр с диаметром пор 0.2 мкм и не осаждаются в центрифуге при 6000 об/мин, что не дает возможности оценить соотношение ПЭИ и меди в дисперсной фазе либо супернатанте в течение длительного периода времени после окончания восстановления. По данным электронной микроскопии, в свежеприготовленных дисперсиях распределение частиц меди по размерам весьма узкое, размер частиц составляет от 7 до 10 нм и флокуляция частиц отсутствует (рис. 4а). С течением времени, при полностью израсходованном восстановителе, но задолго до полного осаждения дисперсной фазы (1–8 суток), наблюдается появление более крупных частиц, вплоть до 40–50 нм в попечнике (рис. 4б). Электронограммы этих частиц и напыленной меди совпадают (рис. 4в, 4г), что, в частности, доказывает образование нульвалентной меди при ее восстановлении.

Таким образом, наиболее благоприятные условия для получения устойчивых дисперсий стабилизированных полимером наночастиц меди в исследованной системе создаются в растворах, в которых макромолекулярный комплексообразователь (ПЭИ) предельно насыщен ионами Cu^{2+} либо наряду с насыщенным полимер–металлическим комплексом в системе имеется небольшой избыток свободных ионов Cu^{2+} .

Образование малых частиц нульвалентного металла с узким распределением по размерам, как отмечено выше, характерно для процессов восстановления металлов в растворах полимеров и находит объяснение в рамках модели псевдоматричных процессов [6]. Используя приведенное в указанной работе уравнение для среднеквадратичного диаметра частиц (модель адсорбции малой частицы на макромолекуле как одномерной поверхности)

$$\bar{D}^2 = \frac{kT \ln c_0}{\pi \Delta G_1} \quad (2)$$

(c_0 – концентрация полимера в осново-мольных долях), можно рассчитать свободную энергию ΔG_1 взаимодействия полимер–частица в расчете на единицу поверхности частицы. Поскольку при узком распределении по размерам средний диаметр практически равен среднеквадратичному, подставляя в уравнение (2) $D = 8.5$ нм, получим $\Delta G_1 = -1.4 \times 10^{-4}$ Дж/м². По порядку величины эта энергия составляет доли процента от обычных

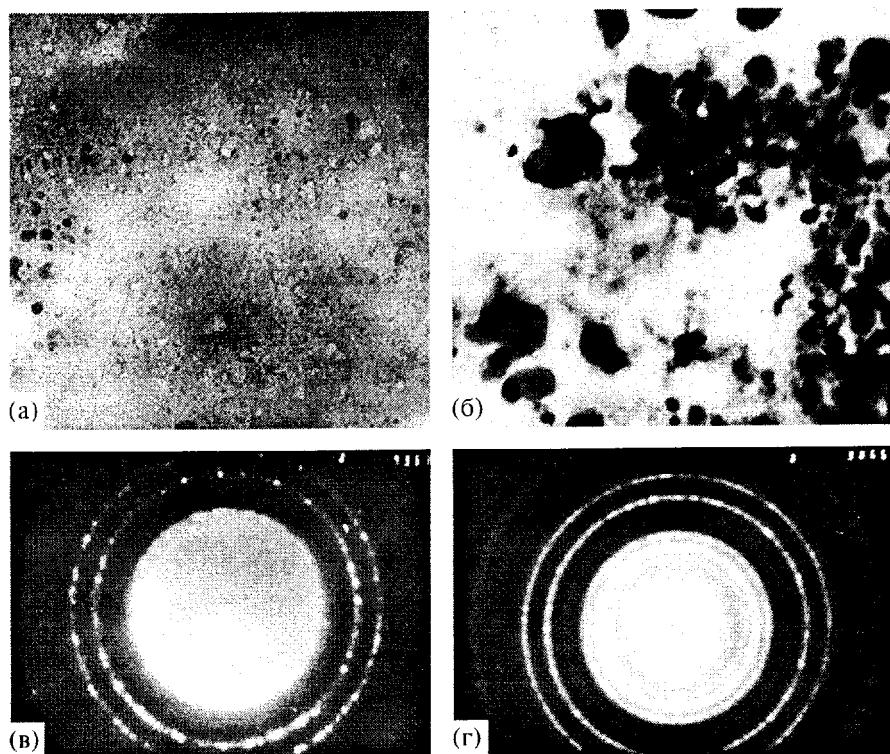


Рис. 4. Электронные микрофотографии дисперсий композита Cu^0 -ПЭИ сразу (а), через 6 суток после восстановления (б) и электронограммы частиц композита через 6 суток (в) и контрольного образца напыленной меди (г). Увеличение 1.5×10^5 (а, б).

величин удельной поверхностной энергии металлов; это дает представление о том, какие слабые взаимодействия между макромолекулой и растущей частицей достаточны для стабилизации наночастиц в псевдоматричном процессе формирования новой фазы.

Обычно после восстановления металлов в полимерных растворах размер частиц золя металла сохраняется неизменным достаточно долго. В исследованной системе это не так. Как указано выше, рост частиц происходит после израсходования восстановителя, т.е. частицы не могут расти за счет увеличения количества восстановленной меди. Для выяснения причины и механизма такого роста требуются дополнительные исследования. Возможно, что экранирование частиц разветвленными макромолекулами ПЭИ недостаточно эффективно с момента взаимного узнавания растущей частицы и макромолекулы; экранирование может стать малоэффективным также из-за перестройки экранирующей оболочки во времени. Такую перестройку нельзя исключить, потому что после частичного осаждения дисперсии по истечении 20 суток после окончания восстановления при исходных значениях $2 < \phi \leq \phi_0$ в супернатанте помимо насыщенного ионами меди комплекса ПЭИ- Cu^{2+} обнаружаются свободные акваионы Cu^{2+} , причем при $3 < \phi \leq \phi_0$ их концент-

рация оказывается даже выше, чем до восстановления (таблица). Остается предположить, что либо вначале образуется комплекс частиц с полимером, удерживающим некоторое количество невосстановленных ионов, которые затем переходят в раствор, либо из-за несовершенного экранирования частиц полимером частицы не только растут, но и часть восстановленной меди окисляется.

На лабильность связи ПЭИ с поверхностью частиц меди указывает то обстоятельство, что размер этих частиц стабилизируется после добавления в свежеприготовленную дисперсию другого полимера – ПВП. По-видимому, он замещает

Концентрация свободных акваионов меди в исходных растворах и супернатантах после частичного восстановления и осаждения дисперсий композита в течение 20 суток

ϕ	Концентрация свободных акваионов меди, моль/л	
	исходный раствор	супернатант
2.0	0.012	0.006
2.5	0.010	0.006
4.0	0.004	0.008
5.0	0	0.007

ПЭИ в комплексе и создает более совершенный экран вокруг частиц меди.

Авторы выражают благодарность А.Г. Богданову за помощь при проведении электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. // Tailored Metal Catalysts. Tokyo: D. Reidel Publ. Company, 1986. P. 87.
2. Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M. // Chem. Lett. 1983. P. 1047.
3. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
4. Napper D.H. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
5. Sato T., Rush R. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. New York; Marcel Dekker, 1980.
6. Papisov I.M., Litmanovich A.A., Bolyachevskaya K.I., Yablokov Yu.S., Prokof'ev A.I., Litmanovich O.Ye., Markov S.V. // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 287.
7. Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 19. № 1. С. 118.
8. Шуйкина Л.Р., Алнамантова Л.И., Ковалева Л.С., Паренаго О.Р., Фролов В.М. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 177.
9. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 439.
10. Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 1. С. 129.

Formation of Polymer-Metal Nanosized Composites by the Reduction of Bivalent Copper from Its Complexes with Poly(ethylenimine)

O. E. Litmanovich, A. A. Litmanovich, and I. M. Papisov

*Moscow State Automobile and Road Institute (Technical University),
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

The pseudomatrix process of the reduction of bivalent copper by hydrazine borane was studied in aqueous solutions of poly(ethylenimine). The reduction was accompanied by the formation of slowly or quickly cooling dispersions. The procedure for the evaluation of the phase composition after partial copper reduction was suggested. The most favorable conditions to prepare stable (for 30 or more days) dispersions of copper particles with the diameter of 7–10 nm and narrow size distribution stabilized by a polymer were shown to be obtained in the solutions where the macromolecular complexing agent [poly(ethylenimine)] was completely saturated with Cu²⁺ ions. Such a situation was also possible when a small excess of free Cu²⁺ ions is present in a solution together with such a complex. In such dispersions, the size of copper particles increased with time up to 20–50 nm. The particle growth can be stopped by the addition of another polymer [poly(N-vinylpyrrolidone)] to the dispersion.