

УДК 541.64:546.562

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕР–CuS ПРИ РЕАКЦИИ *in situ*¹

© 1998 г. А. В. Волков, М. А. Москвина, И. В. Караваевцев, А. В. Ребров,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 18.06.97 г.
Принята в печать 03.07.97 г.

Разработана методика получения пленочных полимерных нанокомпозиций, содержащих полупроводниковый наполнитель CuS в виде частиц со средним размером ~10–20 нм и имеющих степень наполнения до ~150 мас. % (по отношению к полимеру). Для получения композиций использовали *in situ* реакции в объеме набухших полимерных матриц на основе ПВС (пленкообразующий компонент) и полиакриловой кислоты или полизтиленимина (комплексообразующие компоненты). Метод заключается в многократной последовательной обработке водонабухающей полимерной матрицы водными растворами соли переходного металла (CuSO_4) и Na_2S . На первой стадии происходит сорбция ионов переходного металла (Cu^{2+}) образцом и образование достаточно прочных комплексов между этими ионами и комплексообразующим компонентом полимерной матрицы. На второй стадии формируется дисперсная фаза наночастиц сульфида переходного металла (CuS).

В последнее время пристальное внимание привлекают к себе полимерные нанокомпозиции с наполнителем в виде коллоидных частиц неорганического полупроводника (халькогениды и окислы переходных металлов) размером 1–100 нм [1–4]. Интерес к наносистемам, содержащим полупроводник, объясняется возможностью появления у полупроводника комплекса новых свойств (оптических, электрофизических, фотохимических, магнитных и т.д.) при переходе его в коллоидное состояние. Интерес к полимерным композициям обусловлен кроме этого удачным сочетанием свойств наночастиц дисперсной фазы с механическими характеристиками полимерной матрицы.

Настоящая работа посвящена разработке метода получения пленочных полимерных нанокомпозиций, содержащих полупроводниковый наполнитель – сульфид переходного металла (например, CuS), и исследованию механизма образования наночастиц дисперсной фазы в таких композициях при *in situ* реакциях в объеме полимерных матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанокомпозиций полимер–CuS использовали водонабухающие двухкомпонент-

ные полимерные матрицы, которые представляли собой смесь двух полимеров: ПВС, обладающего хорошими пленкообразующими свойствами, и полимера комплексообразователя (ПАК или ПЭИ). Образование нанокомпозиции происходило путем взаимодействия сульфида иона S^{2-} с координационно связанными ионами Cu^{2+} непосредственно в объеме полимерной матрицы (метод *in situ*). Композиции получали в две стадии. Сначала полимерную пленку-матрицу обрабатывали насыщенным водным раствором CuSO_4 , затем – 0.1 N водным раствором Na_2S . После обработки раствором CuSO_4 пленки приобретают синюю (ПАК) или фиолетовую (ПЭИ) окраску, обусловленную ионами Cu^{2+} , координированными с функциональными группами полимерной матрицы (COOH или NH). Обработка такой пленки раствором Na_2S приводит к ее почернению вследствие образования фазы CuS.

Для получения композиций с более высоким содержанием дисперсной фазы полимерную композицию, содержащую CuS, подвергали повторной (многоцикловой) обработке растворами CuSO_4 и Na_2S . После каждой обработки образцы тщательно промывали дистиллированной водой.

Пленки ПВС–ПАК и ПВС–ПЭИ получали поливом 4%-ных водных растворов смесей этих полимеров. Мольное отношение ПАК : ПВС = 0.25, ПЭИ : ПВС = 0.4. В качестве полимерных матриц

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32690).

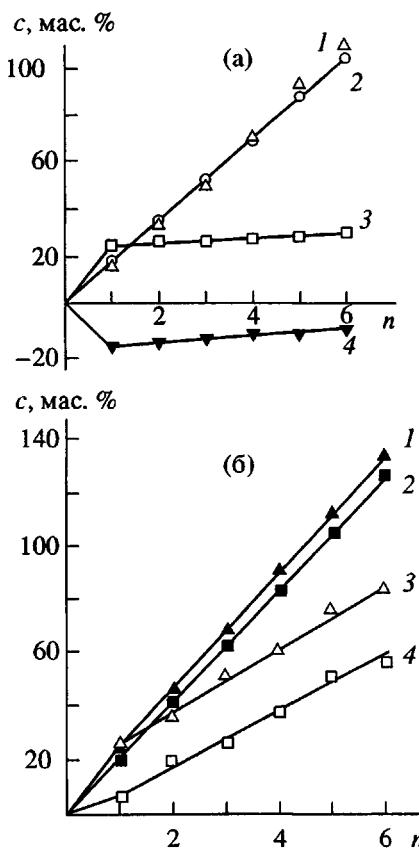


Рис. 1. Зависимость содержания CuS в отожженной (1, 2) и неотожженной (3, 4) матрице ПАК-ПВС (а) и ПЭИ-ПВС (б) от количества циклов обработки образца растворами CuSO_4 и Na_2S . 1, 3 – ТГА; 2, 4 – весовой анализ.

использовали как исходные, так и термообработанные (при 140°C в течение 1.5 ч) полимерные смеси ПВС-ПАК, ПВС-ПЭИ. Такая термообработка приводит к сшивке полимерной матрицы благодаря реакции между функциональными группами ПВС и ПАК или ПВС и ПЭИ. Факт эффективной сшивки в системе ПАК-ПВС подтверждается тем, что термообработанная пленка не растворима в воде при 100°C и сохраняет свои механические свойства после кипячения. Сшивка при термообработке в системе ПЭИ-ПВС идет менее интенсивно – образец после термообработки выдерживает кратковременный нагрев до 100°C , однако его механические свойства при этом полностью утрачиваются. Исходные же образцы ПАК-ПВС и ПЭИ-ПВС растворяются в воде уже 30 – 35°C .

Содержание ионов Cu^{2+} и CuS в композиции (мас. % по отношению к полимеру) определяли методом ТГА по остатку CuO после сжигания образцов на термоанализаторе "Mettler TA-4000" или путем взвешивания на аналитических весах.

Данные весового анализа представляли следующим образом:

$$C_{\text{вес}} = (P_k - P_n)/P_n,$$

где P_n – масса исходной полимерной матрицы, P_k – масса композиции после ее обработки раствором Na_2S . Следует отметить, что данные ТГА и весового анализа должны совпадать, если в процессе образования CuS полимер не вымывается из композиции. Перед взвешиванием образцы прогревали при 110°C в течение 15 мин для удаления воды.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Beckman IR-4260". Структурные характеристики полученных композиций исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей в больших и малых углах. Дифрактограммы в больших углах снимали на дифрактометре URD-6. Размер кристаллитов CuS определяли по формуле Шеррера из полуширины рефлекса при угле рассеяния $2\theta = 48^\circ$. При расчете вносили поправку на этalon.

Исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проводили на дифрактометре KPM-1 в диапазоне углов 6 – 360 угл. мин. Распределение частиц по размерам этим методом оценивали как описано ранее [5]. В работе использовали ПВС с $M_n \sim 6 \times 10^4$, содержанием ацетатных групп 0.14% и ПАК с $M_n \sim 3 \times 10^5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость содержания CuS в композициях ПАК-ПВС и ПЭИ-ПВС от числа циклов n обработки образцов растворами CuSO_4 и Na_2S . Видно, что для сшитой системы ПАК-ПВС количество CuS в композиции линейно возрастает с увеличением числа циклов, причем данные ТГА и весового анализа хорошо согласуются. Для несшитой системы ПАК-ПВС по данным ТГА содержание CuS в композиции увеличивается в основном в первом цикле. Масса образца в этом случае не возрастает, а резко убывает в первом цикле и мало изменяется в дальнейшем, причем потеря массы соответствует содержанию ПАК в образце. Такие результаты можно объяснить вымыванием ПАК из несшитой композиции при ее обработке раствором Na_2S . В сшитой композиции совпадение кривых ТГА и весового анализа указывает на то, что система стабильна, и ни один из компонентов из нее не вымывается.

Сравнение зависимостей содержания CuS от числа циклов обработки для сшитого и несшитого образцов свидетельствует о том, что интенсивное образование CuS в композициях обусловлено присутствием в них ПАК. Количество CuS ,

образующееся за один цикл в сшитом образце, определенное из наклона соответствующей прямой на рис. 1а, составляет ~17 мас. %, что соответствует содержанию ионов Cu^{2+} (11.5 мас. %) в композиции после ее обработки раствором $CuSO_4$. Линейный рост концентрации CuS в композиции с увеличением числа циклов и количественное соответствие между содержанием ионов Cu^{2+} (вводимых в образец на стадии обработки раствором $CuSO_4$) и содержанием CuS (образующегося на стадии обработки раствором Na_2S) позволяют выявить роль ПАК при формировании фазы CuS в процессе многоцикловой обработки полимерных композиций. Можно предполагать, что макромолекулы ПАК в композиции играют роль своеобразного "насоса", который накачивает в образец в каждом цикле одно и то же количество ионов Cu^{2+} . Способность связывать ионы Cu^{2+} макромолекулами ПАК полностью восстанавливается после образования фазы CuS .

Количество ионов Cu^{2+} , которое поглощает полимерная матрица ПАК-ПВС за один цикл, определяется составом образующегося при этом комплекса ПАК- Cu^{2+} , т.е. координационным числом ионов Cu^{2+} по отношению к карбоксильным группам ПАК. О составе комплексов можно судить, зная мольное соотношение ПАК : Cu^{2+} в композиции (в нашем случае равное 2.2–2.3) и долю карбоксильных групп, вступающих во взаимодействие с ионами Cu^{2+} (60–70% от общего количества COOH групп, по данным ИК-спектроскопии). Определенное таким образом среднее количество карбоксильных групп, связанных с одним ионом Cu^{2+} , равно ~1.5. В связи с этим можно предположить, что в исследуемой полимерной матрице образуются комплексы с координационными числами 1 и 2 приблизительно в равных пропорциях.

Для системы ПЭИ–ПВС (как сшитой, так и несшитой) с увеличением числа циклов концентрация CuS в образце постоянно растет. При этом разница между кривыми ТГА и весового анализа для несшитого образца намного больше, чем для сшитого. Связано это с уменьшением массы полимерной матрицы вследствие вымывания ПЭИ в растворе Na₂S. Однако, если для несшитой системы ПАК–ПВС наблюдается полное вымывание ПАК после первого цикла, то в случае ПЭИ–ПВС (как следует из результатов количественной обработки данных рис. 1б) после первого цикла вымывается только ~50% от общего количества ПЭИ в образце. Для сшитой же композиции ПЭИ–ПВС вымывание идет намного слабее и составляет лишь ~10% в первом цикле. Остающееся после вымывания в первом цикле количество ПЭИ (~50% в несшитом и ~90% в сшитом образце) достаточно прочно удерживается в композиции и обеспечивает линейный прирост содержания CuS

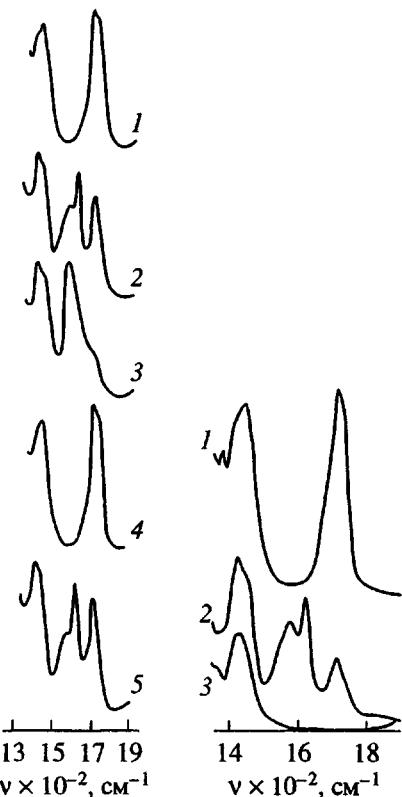


Рис. 2. ИК-спектры отожженного (а) и неотожженного (б) образцов ПАК-ПВС в исходном состоянии (1) и после его последовательной обработки растворами CuSO_4 (2), Na_2S (3), H_2SO_4 (рН ~ 3.5) (4) и CuSO_4 (5).

в полимерной матрице с увеличением числа циклов обработки (~22 и 12 мас. % за цикл для спищего и неспищего образцов соответственно) аналогично тому, как и для спищой системы ПАК-ПВС. Подводя баланс с использованием данных по привесу, можно показать, что в первом цикле в случае неспищего образца наряду с частью ПЭИ вымывается и некоторое количество ионов Cu^{2+} (35% от их общего содержания в образце).

Мольное отношение ПЭИ : Cu^{2+} , рассчитанное из равновесной концентрации $CuSO_4$ в исходном образце, составляет для сшитого и несшитого образцов соответственно 2.7 и 2.2. Полученные значения, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что координационное число Cu^{2+} по азоту в комплексе ПЭИ- Cu^{2+} равно двум. При этом часть мономерных звеньев (которая выше для сшитого образца), по-видимому, из-за стерических затруднений не участвует в комплексообразовании, как и для системы ПАК-ПВС.

Вымывание ПАК при обработке несшитого образца в растворе Na_2S , имеющем щелочную реакцию ($\text{pH} \sim 9-10$), обусловлено ее ионизацией в этих условиях. В ПЭИ наоборот с ростом pH в щелочной

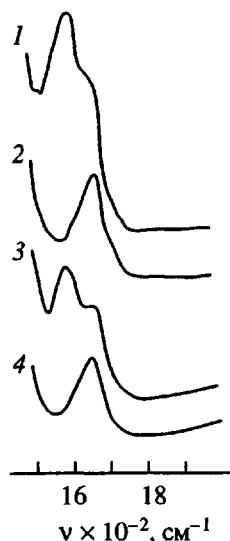


Рис. 3. ИК-спектры образца ПЭИ-ПВС в исходном состоянии (1) и после его последовательной обработки растворами CuSO_4 (2), Na_2S (3) и CuSO_4 (4).

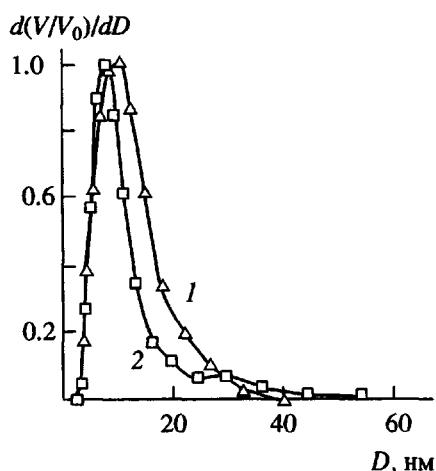


Рис. 4. Объемное распределение частиц CuS по размерам для неотожженных образцов ПАК-ПВС (1) и ПЭИ-ПВС (2), содержащих соответственно 15 и 35 мас. % CuS .

среде концентрация ионизированных (протонированных) звеньев $-\text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ снижается и растет концентрация нейтральных (депротонированных) звеньев $-\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$. Поэтому при обработке несшитой композиции ПЭИ-ПВС/ CuSO_4 раствором сульфида натрия (рН 9–10) ПЭИ не так интенсивно вымывается из образца. Такой образец (в отличие от несшитой системы ПАК-ПВС) можно подвергать многоцикловой обработке с целью увеличения содержания CuS в композиции.

Механизм образования CuS в полимерных композициях при многоцикловой обработке ис-

следовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры полимерной матрицы ПАК-ПВС в исходном состоянии после введения ионов Cu^{2+} и после образования в ней фазы CuS . В области валентных колебаний C=O карбоксильных групп после сорбции ионов Cu^{2+} появляются две новые интенсивные полосы 1620 и 1575 cm^{-1} , существенно возрастает интенсивность полосы 1420 cm^{-1} . Эти изменения сопровождаются резким уменьшением интенсивности полосы 1710 cm^{-1} свободных карбоксильных групп ПАК. Наблюдаемая спектральная картина объясняется координацией ионов Cu^{2+} с карбоксильными группами ПАК и образованием связей двух типов – донорно-акцепторных ковалентных $-\text{O}-\text{C=O} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ (1620 cm^{-1}) и связей с преобладанием взаимодействия ионного типа $\text{COO}^-\text{Cu}^{2+}$ (1575 и 1420 cm^{-1} , соответственно несимметричные и симметричные валентные колебания карбоксилат иона) [5].

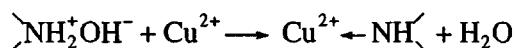
Как видно из рис. 2, не все карбоксильные группы взаимодействуют с ионами Cu^{2+} . Доля групп COOH , не вступающих во взаимодействие с Cu^{2+} , оцененная по интенсивности полосы 1710 cm^{-1} , составляет $\sim 40\%$ для сшитого и $\sim 30\%$ для несшитого образца. Это может быть обусловлено различиями в реакционной способности карбоксильных групп, образующих водородные связи разной силы как друг с другом, так и с OH -группами ПВС, а также и стерическим фактором, который в большей степени должен проявляться в сшитом образце. Наличие в исследуемой полимерной системе карбоксильных групп, образующих водородные связи разной силы, подтверждается присутствием в ИК-спектре исходного образца в области валентных колебаний групп C=O двух близко расположенных полос 1710 и 1720 cm^{-1} (в виде плеча у полосы 1710 cm^{-1}). После сорбции ионов Cu^{2+} полоса 1720 cm^{-1} (свободные или связанные слабой водородной связью группы COOH) практически пропадает, и в спектре остается только полоса 1710 cm^{-1} (группы COOH , связанные сильной водородной связью).

После обработки несшитой композиции ПАК-ПВС/ Cu^{2+} раствором Na_2S (рН 9–10) из спектра полностью исчезают все полосы, относящиеся к ПАК, и спектр становится идентичен спектру ПВС. Этот факт свидетельствует о вымывании ПАК из композиции в щелочной среде. Дальнейшая сорбция ионов Cu^{2+} в ощущимых количествах образом, из которого вымыт сильный комплексообразующий агент, не будет происходить.

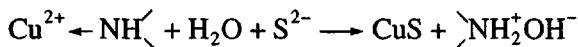
После обработки сшитой композиции ПАК-ПВС/ Cu^{2+} раствором Na_2S (с последующей промывкой в кислой среде при рН 3.5 для перевода образующегося в щелочной среде карбоксилат

иона с частотами валентных колебаний 1570 и 1410 см⁻¹ в протонированную форму) спектр образца становится аналогичен спектру исходной композиции ПАК-ПВС. Последующая обработка такого содержащего СуS образца в растворе CuSO₄ приводит к появлению в спектре полос 1620, 1575 и 1420 см⁻¹, характерных для ионов Cu²⁺, координированных с карбоксильными группами ПАК. Повторная обработка сшитого образца раствором Na₂S будет приводить к образованию новой порции СуS в композиции.

На рис. 3 представлены ИК-спектры системы ПЭИ-ПВС до и после введения в нее ионов Cu²⁺ и после образования фазы СуS. В спектре ПЭИ-ПВС (как и в спектре чистого ПЭИ) в области деформационных колебаний амино(имино)групп присутствуют две интенсивные полосы 1580 и ~1650 см⁻¹ (в виде плеча у полосы 1580 см⁻¹). Эти полосы следует отнести к колебанию протонированных NH₂⁺ иминогрупп ПЭИ, поскольку интенсивность полосы деформационных колебаний групп NH крайне низкая [6]. Полоса 1580 см⁻¹ принадлежит, на наш взгляд, структуре NH₂⁺OH⁻, а полоса ~1650 см⁻¹ – группам NH₂⁺, связанным достаточно сильно водородной связью с NH-группами ПЭИ или с OH-группами ПВС. Кроме этого, в полосу ~1650 см⁻¹ могут вносить вклад деформационные колебания молекул воды, входящих в координационную сферу ионов Cu²⁺. Сорбция ионов Cu²⁺ приводит к исчезновению из спектра полосы 1580 см⁻¹. Это можно объяснить координацией ионов Cu²⁺ с иминогруппами ПЭИ, сопровождающейся депротонированием групп NH₂:



Обработка образца ПЭИ-ПВС/Cu²⁺ раствором Na₂S способствует восстановлению полосы 1580 см⁻¹ в спектре. Это объясняется возникновением групп NH₂⁺OH⁻ при образовании фазы СуS в матрице полимера

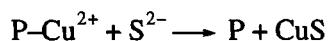
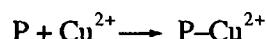


Повторная обработка композиции раствором CuSO₄ вызывает такие же изменения в спектре, которые наблюдались при первом введении ионов Cu²⁺ в образец – полоса 1580 см⁻¹ из спектра вновь исчезает.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют выявить сущность метода многоцикловой обработки. Она заключается в использовании в каждом последующем цикле функциональ-

ных групп полимера для введения в него новых порций ионов металла и получения композита с более высоким содержанием наполнителя.

Механизм образования и накопления СуS в матрицах ПАК-ПВС и ПЭИ-ПВС при многоцикловой обработке их растворами CuSO₄ и Na₂S можно отобразить следующей принципиальной схемой, которая содержит стадию получения комплекса металл-полимер и стадию формирования сульфида металла в матрице полимера и отражает факт регенерации способности полимера к иммобилизации дисперсного компонента:



В соответствии с этой схемой (где P означает полимер) на второй стадии функциональные группы полимера возвращаются в свое исходное состояние и цикл замыкается.

Некоторые данные по структуре исследуемых композиций были получены нами методом рассеяния рентгеновских лучей ранее [5] (система ПАК-ПВС), а также в настоящей работе (система ПЭИ-ПВС). Средний размер частиц СуS для композиций с содержанием наполнителя до ~40 мас. %, определенный методом малоуглового рентгеновского рассеяния по максимуму кривой распределения частиц по размерам, в обоих случаях составляет от ~8 до 13 нм. На рис. 4 приведены наиболее характерные кривые такого распределения. Размер кристаллитов оказывается при этом несколько меньше и составляет для систем ПАК-ПВС и ПЭИ-ПВС соответственно ~80 и 95% от размера частицы. Весьма хорошее соответствие между размером частиц и кристаллитов свидетельствует о том, что образующиеся наночастицы СуS монокристалличны в исследуемой области составов композиций, причем кристаллическое ядро частицы покрыто достаточно тонким слоем рентгеноаморфной компоненты.

Таким образом, разработана методика получения полимерных нанокомпозиций полимер-СуS (полупроводниковый компонент) с широким диапазоном составов, исследован механизм образования таких нанокомпозиций. В заключение следует отметить, что разработанный метод может быть использован также для получения полимерных композиций, содержащих полупроводниковые сульфиды других переходных металлов (Cd, Pb, Fe и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moller M., Kunstle H., Kunz M. // Synthetic Metals. 1991. V. 41–43. P. 1159.

2. Misawa K., Yao H., Hayashi T., Kobayashi T. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 6. P. 4131.
3. Im S.S., Im H.S., Kang E.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. P. 1517.
4. Mahler W. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 3. P. 435.
5. Волков А.В., Москвина М.А., Каракецов И.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 355.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул М.: Мир, 1971.

The Mechanism of the Development of CuS–Polymer Nanocompositions by In Situ Reaction

**A. V. Volkov, M. A. Moskvina, I. V. Karachevtsev, A. V. Rebrov,
A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev**

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The procedure for the preparation of the film polymer nanocompositions containing semiconductive filler CuS as particles with mean dimensions of ~10–20 nm and a degree of filling up to ~150 wt % (with respect to polymer) was worked out. The compositions were prepared by in situ reactions in the bulk of the swollen polymer matrices based on PVA (film-forming component) and poly(acrylic acid) or poly(ethylene-imine) (complex-forming components). This approach is based on the repeated treatment of water-swollen polymer matrix with the aqueous solutions of transition-metal salts (CuSO_4) and Na_2S . The first stage involves the sorption of transition-metal ions (Cu^{2+}) by the sample and the formation of rather strong complexes between these ions and a complex-forming component of polymer matrix. At the second stage, formation of the disperse phase of nanoparticles of transition metal sulfide (CuS) is observed.