

УДК 541.64.539.2

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ CuS ПРИ РЕАКЦИЯХ *in situ* В МАТРИЦЕ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ¹

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 12.02.98 г.
Принята в печать 20.04.98 г.

Методами спектроскопии в УФ- и видимой областях, ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, гравиметрии исследован механизм *in situ* реакций образования наночастиц CuS в полимерной матрице ПАК–ПВС. Кинетические исследования показали, что формирование дисперсной фазы CuS включает стадию образования S-содержащих комплексов меди, стадию формирования ассоциатов, аморфных кластеров и стадию образования кристаллических наночастиц CuS (~4 нм). Высокая агрегативная устойчивость нанокомпозиций связана как со структурой межфазного слоя, так и с диффузионными ограничениями в реакционной среде – набухшей полимерной матрице.

В предыдущих работах нами было показано, что пленочные полимерные нанокомпозиции с сульфидами переходных металлов (полупроводниковый компонент) могут быть получены при реакциях *in situ* в объеме набухших полимерных матриц (смеси ПАК–ПВС, ПЭИ–ПВС и т.д.), содержащих функциональные группы, способные к образованию с ионами этих металлов достаточно прочных координационных связей [1–3]. Метод заключается в последовательной обработке таких полимерных матриц растворами соли переходного металла и сульфида натрия. На первой стадии происходит сорбция ионов переходного металла образцом с образованием достаточно прочных комплексов между этими ионами и функциональными группами полимера. На второй стадии идет образование дисперсной фазы

наночастиц сульфида переходного металла. В настоящей работе сделана попытка детально проследить за развитием процесса формирования наночастиц CuS, начиная с первых этапов взаимодействия ионов S²⁻ с координационно связанными ионами Cu²⁺ в матрице ПАК–ПВС. Исследование всех стадий формирования наночастиц – путь к получению композиций, содержащих ультрамалые агрегаты дисперсной фазы (ассоциаты, кластеры, наночастицы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанокомпозиций полимер–CuS использовали водонабухающую полимерную матрицу ПАК–ПВС с мольным отношением ПАК : ПВС = 0.25. Подробная методика получения композиций описана в работах [1–3]. Исследование кинетики образования CuS при реакциях *in situ* в процессе обработки полимерной матрицы с иммобилизованными ионами Cu²⁺ раствором Na₂S

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

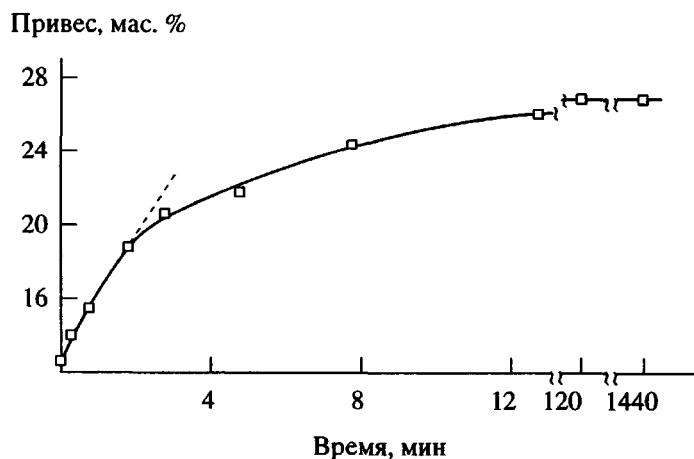


Рис. 1. Зависимость привеса образца ПАК-ПВС/Cu²⁺ от времени его обработки в 0.01 M растворе Na₂S.

проводили с использованием методов спектроскопии в УФ- и видимой области, ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, а также весового метода анализа. Исследовали тонкие пленочные образцы толщиной менее 10 мкм с содержанием Cu²⁺ 12.5 мас. % (по отношению к массе полимера). При съемке дифрактограмм для получения достаточной интенсивности дифракционного пика набирали стопку из 20 пленок указанной толщины.

Электронные спектры регистрировали на спектрометре "Specord M-40" в ИК-диапазоне – на спектрометре "Beckman IR-4260". Дифрактограммы снимали на дифрактометре URD-6 на отражение. Размер кристаллитов CuS определяли по формуле Шеррера из полуширины рефлекса при $2\theta = 48^\circ$ с учетом поправки на эталон. Толщина исследуемых образцов составляла 6–8 мкм. Гравиметрические измерения проводили на образцах площадью ~80 см². Перед каждым взвешиванием образец прогревали при 105°C в течение 10 мин для удаления влаги. Перед любым исследованием (кроме съемки ИК-спектров) образцы промывали в воде в течение 15 мин. При исследовании методом ИК-спектроскопии образцы после обработки в растворе Na₂S водой не промывали, чтобы исключить частичное протонирование карбоксилат-ионов. В работе использовали ПВС с $M_n \sim 6 \times 10^4$ и содержанием ацетатных групп 0.14% и ПАК с $M_n \sim 3 \times 10^5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты по кинетике изменения массы пленки ПАК-ПВС, содержащей 12.5% ионов Cu²⁺, при ее обработке 0.01 M раствором Na₂S (pH ~ 9–10). Как следует из рисунка, уже за 10 мин привес образца достигает ~90% его максимального значения, т.е. все реакции, вызывающие увеличение массы образца, за это время в основном завершаются. В исследуемых системах только два процесса могут приводить к увеличению массы образца – реакции, протекающие при образовании сульфида меди, и реакции, связанные с образованием полиакрилата натрия. Первый процесс обусловлен внедрением в полимерную матрицу сульфид-ионов S²⁻, второй – ионов Na⁺.

Чтобы выяснить механизм формирования частиц дисперской фазы, понять, какие реакции приводят к увеличению массы образца, процесс образования CuS в матрице полимера исследовали спектральными методами. Спектроскопия в УФ- и видимой областях позволяет делать некоторые выводы о тех изменениях, которые происходят в электронном окружении ионов меди на всех этапах формирования дисперской фазы, начиная от ионов Cu²⁺, иммобилизованных в объеме исходной полимерной матрицы, и кончая стабилизованными наночастицами CuS. За состоянием

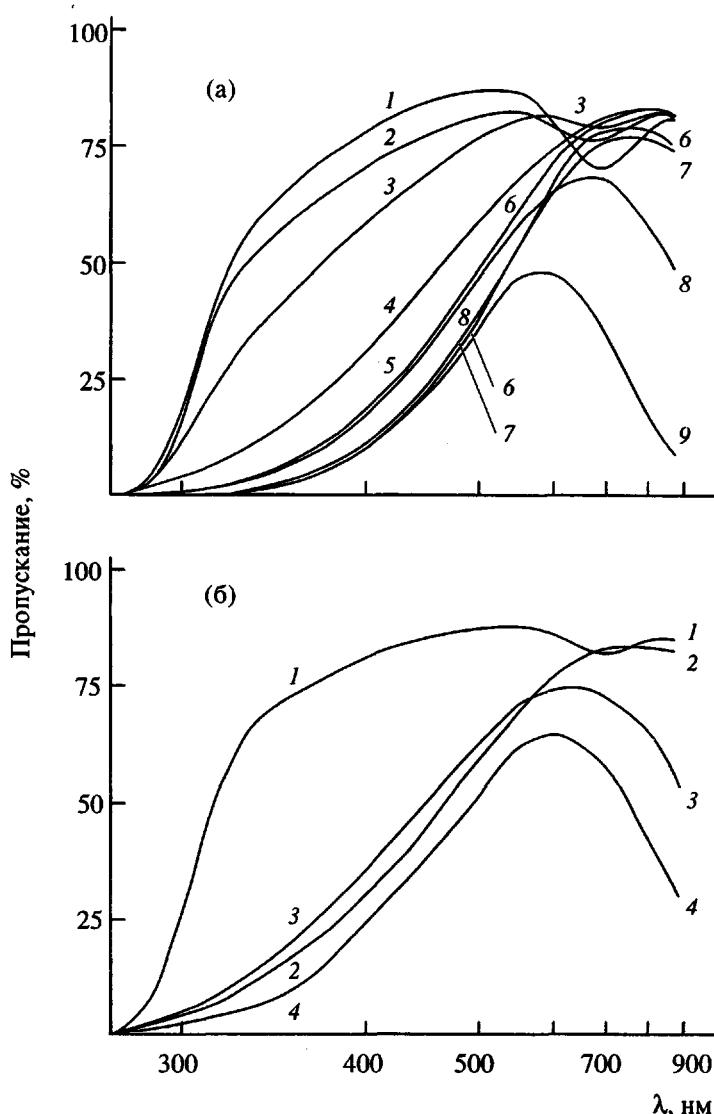


Рис. 2. Электронные спектры образца ПАК-ПВС/ Cu^{2+} : а – исходный, $d = 6-8 \mu\text{m}$ (1) и после его обработки в 0.01 М растворе Na_2S в течение 0.25 (2), 0.75 (3), 1.75 (4), 2.75 (5), 13 (6), 40 (7), 300 (8), 1200 и 1440 мин (9); б – исходный, $d = 4-6 \mu\text{m}$ (1) и после его обработки в 0.01 М растворе Na_2S в течение 13 мин (2) и последующей обработки в 0.1 М растворе Na_2S в течение 0.25 (3) и 1 и 18 мин (4).

функциональных групп полимерной матрицы удобнее всего наблюдать, используя метод ИК-спектроскопии.

На рис. 2 и 3 приведены соответствующие кинетические спектральные данные в УФ-, видимой и ИК-областях. Анализ ИК-спектров показывает, что при обработке матрицы ПАК-ПВС раствором сульфата меди $\sim 60-70\%$ карбоксильных групп (полоса 1715 cm^{-1}) вступают с ними во взаимодействие. Состояние ионов Cu^{2+} в матрице ПАК-ПВС по данным ИК-спектроскопии, характеризуется образованием связей двух типов – донор-

но-акцепторных ковалентных $-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ (1620 cm^{-1}) и связей с преобладанием ионного типа взаимодействия $-\text{COO}^-\text{Cu}^{2+}$ (1580 и 1415 cm^{-1}), последняя полоса на рис. 2 отсутствует [1]. При этом образуются комплексы с координационным числом по карбоксильным группам ПАК, равным 1 и 2, приблизительно в равных пропорциях [2]. Поскольку максимальное количество лигандов в ближайшем окружении ионов Cu^{2+} , как известно [4], достигает шести, следует полагать, что наряду с карбоксильными группами ПАК в координационную сферу Cu^{2+} могут входить

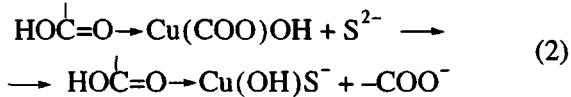
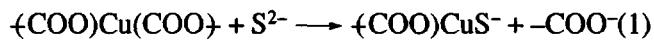
гидроксильные группы ПВС и молекулы воды, причем OH-группы ПВС в зависимости от pH среды могут находиться как в протонированном, так и в депротонированном состоянии. Молекулы H₂O в координационной сфере Cu²⁺ в щелочной среде также могут отщеплять протон и переходить в OH-группы.

В электронном спектре полимерной матрицы ПАК-ПВС после введения в нее ионов Cu²⁺ наблюдается очень интенсивное поглощение ниже ~300 нм (постепенно спадающее до уровня рассеяния при ~450 нм) и мало интенсивная, но очень характерная для исследуемых медьсодержащих систем полоса 690 нм, наличием которой объясняется голубая окраска исходного образца.

Электронные спектры комплексов Cu²⁺ с кислородсодержащими лигандами, вообще говоря, определяются двумя сериями электронных переходов, связанных с переносом заряда, и d-d-переходов, являющихся результатом расщепления d-уровней переходного металла в "кристаллическом" поле лигандов [5, 6]. Полосы переноса заряда находятся в УФ-области и видимой области, непосредственно примыкающей к УФ-диапазону, полосы d-d-переходов – в видимой и ближней ИК-областях (в нашем случае соответственно диапазон поглощения ~450...≤300 нм и полоса 690 нм). Интенсивность полосы 690 нм в 0.01 M растворе Na₂S, как следует из рис. 2а и 4, очень быстро (за 1.5–2 мин) спадает до нуля. Удаление полосы 690 нм из спектра сопровождается резким ростом интенсивности поглощения в широком спектральном диапазоне от ~500–550 до ≤300 нм. Кинетические кривые изменения оптической плотности полосы 690 нм и поглощения при 400 нм (наиболее характерной частоты, находящейся в указанном диапазоне) приведены на рис. 4. Как видно, временные интервалы наиболее быстрого роста поглощения при 400 нм и спада интенсивности полосы 690 нм совпадают и составляют ~1.5–2 мин от начала реакции. При увеличении времени обработки выше этого значения рост интенсивности поглощения при 400 нм (как и во всем указанном диапазоне) начинает замедляться. Возвращаясь к результатам по исследованию кинетики привеса (рис. 1), можно видеть, что именно через 1.5–2 мин после начала реакции скорость увеличения массы образцов заметно понижается. Приток массы образца по отношению к исходной полимерной матрице (т.е. с учетом со-

держания в ней ионов Cu²⁺ – 12.5%) составляет при этом 18–19%, а общая величина привеса достигает ~45% его максимального значения. Полученное значение привеса достаточно хорошо соответствует состоянию, при котором все ионы Cu²⁺ в исходной матрице реагируют с ионами S²⁻ (нестранный подсчет показывает, что при взаимодействии 12.5% ионов Cu²⁺ с ионами S²⁻ в отношении 1 : 1 прирост массы образца должен составить 18.7%).

Сопоставляя данные электронных спектров с результатами весового анализа, логично предположить, что на первом этапе реакции за очень короткое время (1.5–2 мин) происходит связывание всех ионов Cu²⁺ в матрице полимера с ионами S²⁻. Такое взаимодействие происходит, по-видимому, путем внедрения сульфид-ионов в координационную сферу ионов Cu²⁺ с образованием S-содержащих комплексов меди. Ниже представлены два возможных варианта протекания этой реакции с участием наиболее вероятных в исследуемой системе комплексов меди:

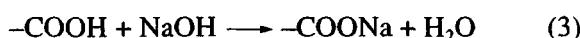


Исчезновение из спектра полосы 690 нм согласуется с реакционными схемами (1) и (2), поскольку замена кислородсодержащего лиганда, в частности карбоксильной группы ПАК, в координационной сфере иона меди на серу должно приводить (в соответствии с порядком расположения ионов COO⁻ и S²⁻ в нефелоксетическом ряду [5]) к уменьшению параметра расщепления d-уровней и к смещению частоты соответствующего перехода в ближнюю ИК-область ≥900 нм. Быстрый рост поглощения в спектральном диапазоне ~500–300 нм также должен быть обусловлен образованием S-содержащих комплексов меди, поскольку появление атома серы в лигандном окружении иона меди (благодаря более высокой поляризуемости серы по отношению к атому кислорода) может приводить к понижению частоты соответствующих электронных переходов. В пользу такой интерпретации свидетельствуют данные по исследованию комплексов меди с низкомолекулярными S-содержащими лигандами. Так, в электронном спектре комплекса Cu²⁺ с ди-

этилдитиокарбоматом натрия появляется широкая интенсивная полоса с максимумом 430 нм, т.е. в том же диапазоне, в котором наблюдается быстрый рост поглощения на начальной стадии реакции в исследуемой системе.

Константа скорости реакции образования CuS достаточно велика, на что косвенно указывает весьма низкое значение его произведения растворимости (10^{-28}), поэтому надо полагать, что процесс образования дисперсной фазы в исследуемой системе должен лежать в диффузионной области. Принимая это во внимание, данные электронных спектров и гравиметрии можно объяснить, счиная, что именно за 1.5–2 мин (время, за которое исчезает полоса 690 нм из спектра и наблюдается наиболее резкий прирост массы образца) ионы S^{2-} успевают проникнуть на всю глубину образца, т.е. на 3–4 мкм с обеих его сторон. Для подтверждения выдвинутого предположения мы определяли скорость продвижения фронта реакции в пленке полимера ($d \sim 60$ мкм). Для этого использовали метод тонких срезов. Глубину проникновения ионов S^{2-} в образец оценивали по толщине окрашенного слоя на поперечном срезе образца с использованием оптического микроскопа. Время диффузии ионов S^{2-} на глубину 3–4 мкм (в пленке толщиной 60 мкм), оцененное таким образом, составляет 2.5–4.5 мин. Такое значение, на наш взгляд, достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными методами электронной спектроскопии и весового анализа, поскольку скорость диффузии ионов S^{2-} с уменьшением толщины пленки, как было показано нами, растет, поэтому для пленок 6–8 мкм время проникновения ионов S^{2-} через все поперечное сечение образца должно составлять ~2 мин. Итак, на самой начальной стадии процесса формирования дисперсной фазы в матрице ПАК–ПВС привес осуществляется главным образом за счет образования S-содержащих комплексов меди.

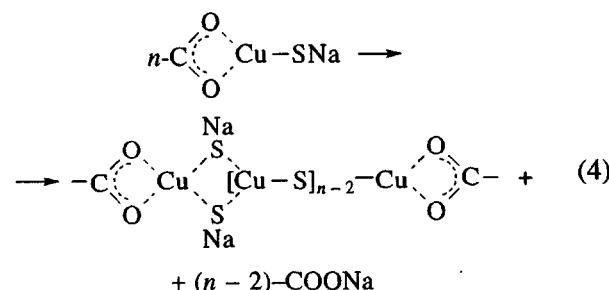
Другой реакцией, приводящей к увеличению массы образца, является реакция депротонирования карбоксильных групп ПАК с образованием полиакрилата натрия, которая сопровождается понижением интенсивности полос поглощения свободных (1715 cm^{-1}) и связанных с ионами Cu^{2+} (1620 cm^{-1}) COOH-групп (рис. 3, 4)



Эта реакция, очевидно, лимитируется скоростью диффузии ионов OH^- и Na^+ в матрицу полимера и, как следует из данных рис. 3, 4, заканчивается за 3–4 мин. Согласно данным рис. 1, увеличение массы образца за это время составляет 55–60% его максимального привеса. Некоторое различие результатов спектральных и гравиметрических измерений может быть обусловлено достаточно большой неоднородностью по толщине пленочного образца, используемого для весового анализа.

Итак, увеличение массы образца при формировании нанокомпозиций ПАК–ПВС/CuS происходит на начальной стадии процесса в результате реакций образования S-содержащих комплексов меди и полиакрилата натрия. Время достижения максимального привеса определяется временем диффузии соответствующих ионов реакционной среды S^{2-} , Na^+ , OH^- в объем полимерной матрицы.

Образование S-содержащих комплексов меди является первым звеном в цепи реакций, приводящих к формированию наночастиц CuS. Последующие реакции не вызывают увеличение массы образца. По-видимому, сразу же после возникновения S-содержащих комплексов меди в полимерной матрице начинает протекать процесс их соединения, приводящий к образованию различных ассоциатов CuS (димеров, тримеров и т.д. как линейного, так и разветвленного строения). Такой процесс ассоциации имеет некоторые аналогии с процессом поликонденсации, а S-содержащие комплексы меди при этом формально можно рассматривать в качестве мономерных единиц. Ниже приведен возможный вариант образования линейного ассоциата $(\text{CuS})_n$



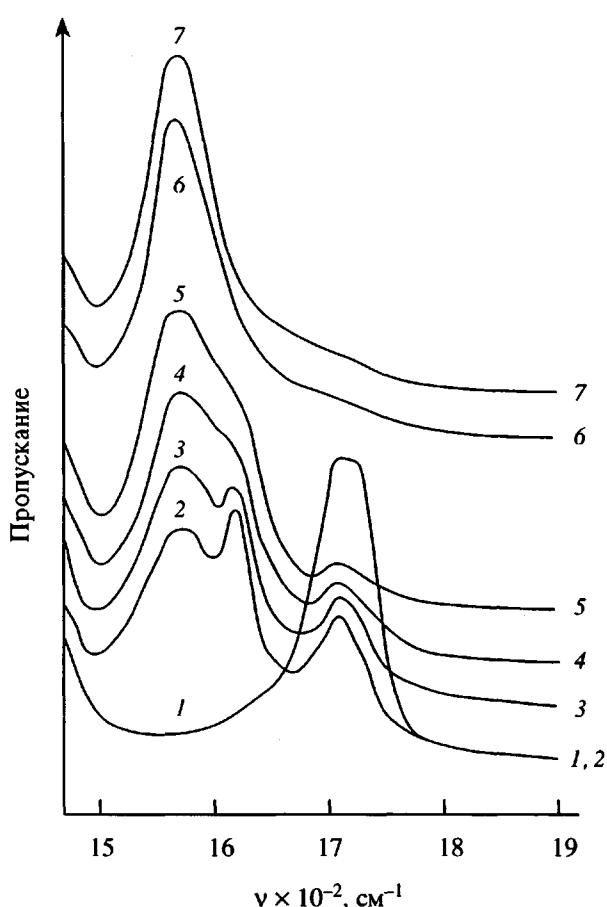


Рис. 3. ИК-спектры исходной матрицы ПАК-ПВС, $d = 6\text{--}8 \mu\text{m}$ (1) и образца ПАК-ПВС/ Cu^{2+} (2) после его обработки в 0.01 М растворе Na_2S в течение 0.25 (3), 0.75 (4), 1.5 (5), 2.75 (6) и 4.5 мин (7).

Образование похожих по форме ассоциатов (CuO)_n рассматривают в работе [4] как результат реакции, протекающей в карбоксилсодержащей полимерной матрице с иммобилизованными ионами Cu^{2+} при ее обработке щелочью. Как видно, схема (4) не предполагает изменения массы образца. При образовании ассоциатов количество атомов серы в координационной сфере ионов Cu^{2+} (при неизменном мольном отношении $\text{Cu} : \text{S}$) возрастает, что вызывает дальнейшее, хотя и менее интенсивное увеличение поглощения в спектральном диапазоне $\sim 550\text{--}300 \text{ nm}$ (временной интервал от 2 до 10 мин, рис. 2а, кривые 4–6 и рис. 4). Рост ассоциатов в конце концов приводит к образованию достаточно плотноупакованных объемных структур — кластеров CuS . Формирование кластеров логично связать с временным интервалом от ~ 10 до 40 мин, в течение которого элек-

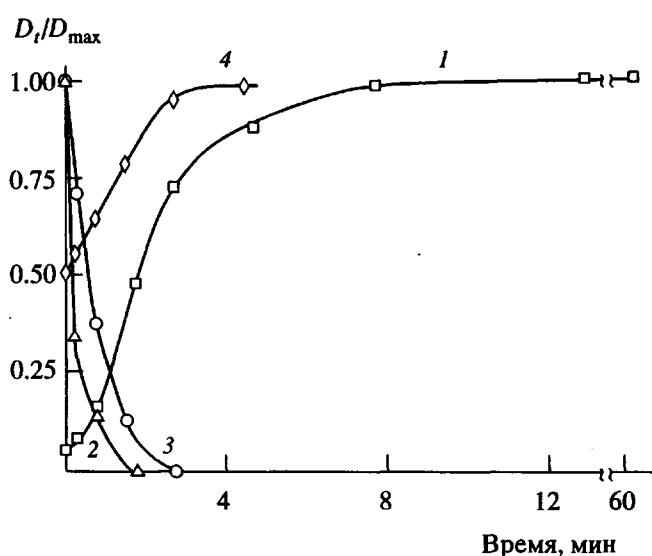


Рис. 4. Относительная интенсивность поглощения полосы 400 (1) и 690 нм (2) в электронном спектре и ИК-полос 1710 (3) и 1580 cm^{-1} (4) в зависимости от времени обработки образца ПАК-ПВС/ Cu^{2+} в 0.01 М растворе Na_2S .

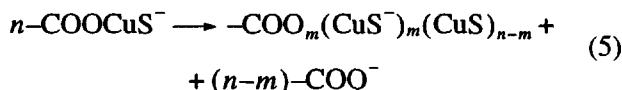
тронный спектр композиции остается практически неизменным (рис. 2а, кривые 6 и 7). Это может быть обусловлено тем, что количество атомов серы в координационной сфере ионов Cu^{2+} при кластерообразовании уже не меняется.

Образующиеся кластеры почти рентгеноморфны, на что указывает практически полное отсутствие каких-либо рефлексов (в частности, рефлекса при $2\theta \sim 48^\circ$ — рис. 5) на дифрактограмме образца, обработанного в 0.01 М растворе Na_2S в течение 40 мин. Увеличение времени обработки до 24 ч приводит к появлению достаточно интенсивного рефлекса при $2\theta \sim 48^\circ$, характерного для кристаллической фазы CuS . Диаметр кристаллитов, определенный из полуширины этого рефлекса, составляет 3.7 нм. Поскольку, как было показано нами ранее [1, 3], образующиеся в данных условиях частицы монокристалличны, полученное значение характеризует также и размер формирующихся частиц дисперской фазы. Появление кристаллического рефлекса на дифрактограмме сопровождается резким ростом интенсивности поглощения в области $\sim 550\text{--}900 \text{ nm}$. Внешне это проявляется в изменении цвета образца от красно-коричневого до черно-зеленого. Сопоставление данных, полученных методом

рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии, определено указывает на то, что поглощение в области ~500–900 нм обусловлено формированием кристаллической структуры в наночастицах CuS. Формирование такой структуры должно быть связано с ростом и компактизацией кластеров, которые на определенном этапе своего развития из аморфных образований переходят в кристаллические наночастицы. Процесс этот достаточно длительный. В 0.01 М растворе Na_2S кристаллические наночастицы формируются в течение нескольких часов, о чем можно судить по времени достижения системой максимального поглощения в области ~550–900 нм (рис. 2а, кривые 7–9).

Рост поглощения в области ~550–900 нм на первом этапе формирования наночастиц из кластеров CuS сопровождается понижением поглощения в диапазоне ~550–300 нм (рис. 2а, кривые 7, 8 – временной интервал 40–300 мин), связанного с наличием в системе аморфных агрегатов (CuS_n), что также можно считать следствием кристаллизации кластеров при их укрупнении и переходе в наночастицы.

Брутто-реакцию образования агрегатов CuS – ассоциатов, кластеров и наночастиц дисперсной фазы можно представить себе следующим образом:



Химическая формула образующихся при этом продуктов в общем виде отражает наличие в их структуре двух областей – внутренней (ядра) и внешней (поверхностной части, в случае кластеров и наночастиц), соответственно $n-m$ и m единиц CuS. Значительная часть атомов меди, содержащихся во внешней части, связана с функциональными группами полимерной матрицы, причем основной вклад в энергию взаимодействия образующихся агрегатов CuS с полимерным окружением вносят карбоксильные группы ПАК.

Таким образом, весь процесс формирования наночастиц дисперсной фазы включает несколь-

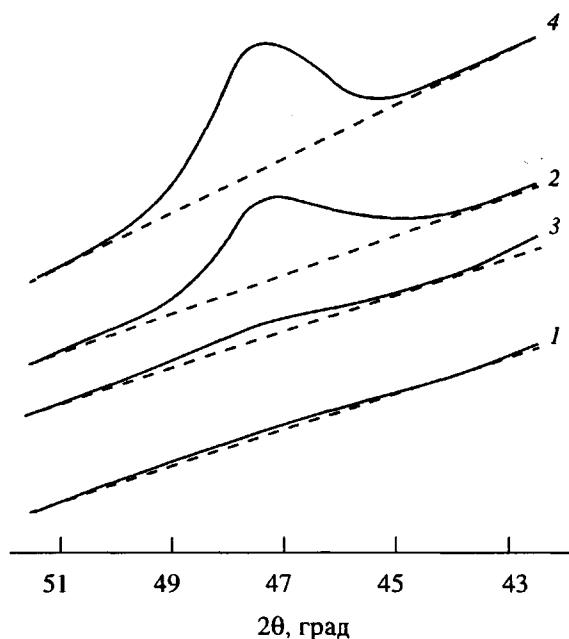


Рис. 5. Дифрактограммы образца ПАК–ПВС/ Cu^{2+} после его обработки в 0.01 М растворе Na_2S в течение 10 мин (1), последующей обработки при 105°C в течение 30 мин (2) и дифрактограммы этого образца после его обработки в 0.01 М растворе Na_2S в течение 40 мин (3) и 24 ч (4).

ко стадий – стадию образования S-содержащих комплексов меди, стадию образования различных ассоциатов, затем аморфных кластеров и, наконец, кристаллических наночастиц (нанокристаллитов) CuS. Образование S-содержащих комплексов меди происходит при взаимодействии сульфид-ионов с иммобилизованными в объеме полимерной матрицы ионами Cu^{2+} (уравнения (1) и (2)). Именно на этой стадии происходит введение основного количества ионов S^{2-} в композицию. Ассоциаты различной длины и степени разветвленности образуются при взаимодействии S-содержащих комплексов меди друг с другом и с уже сформированными ассоциатами CuS (уравнения (4) и (5)). Кластеры CuS образуются при взаимодействии ассоциатов, поскольку все S-содержащие комплексы меди к этому времени уже переходят в ассоциаты. Формирование нанокристаллитов происходит при взаимодействии кластеров CuS. В данном случае этот процесс уже можно назвать коагуляцией. Вслед за коагуляцией кластеров идет процесс их коалесценции (т.е. полного слияния кластеров) с образованием нанокристаллитов дисперсной фазы.

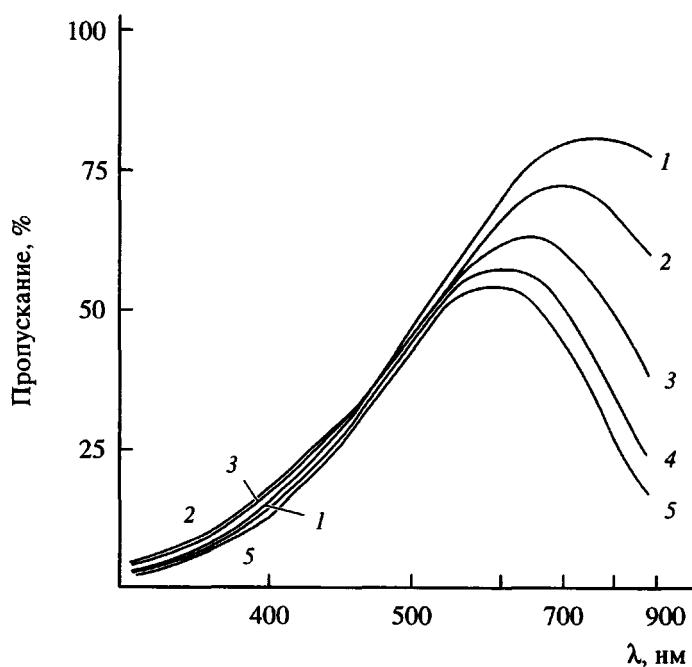


Рис. 6. Электронные спектры образца ПАК–ПВС/ Cu^{2+} после обработки в течение 10 мин в 0.01 М растворе Na_2S (1) и последующей обработки при 105°C в течение 1 (2), 5 (3), 120 (4), 300 и 480 мин (5).

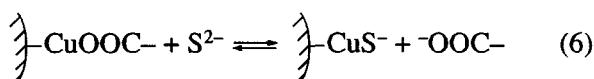
Подтверждение предложенному механизму образования дисперсной фазы получено при исследовании кинетики формирования наночастиц в сухих пленках при повышенной температуре (70–105°C) методом спектроскопии в УФ- и видимой областях. Обработка образца (предварительно выдержанного в 0.01 М растворе Na_2S в течение 10 мин) при 105°C приводит к быстрому росту поглощения в области ~550–900 нм, характерной для нанокристаллитов CuS (рис. 6). Увеличение интенсивности поглощения в области ~550–900 нм сопровождается появлением рефлекса на рентгенограмме при $2\theta \sim 48^\circ$, что подтверждает образование кристаллических наночастиц CuS в процессе термообработки (рис. 5). Возникновение наночастиц CuS в данном случае, т.е. в сухой пленке, в которой отсутствуют свободные ионы S^{2-} , может проходить только путем агрегирования уже имеющихся в ней рентгеноаморфных кинетических единиц (ассоциатов CuS), образованных в процессе предварительной обработки образца в растворе Na_2S . Следует отметить, что процесс образования нанокристаллитов начинается выше ~70°C, т.е. выше T_c полимерной матрицы. Этот факт согласуется с предложенным механизмом, поскольку заметная диффузия S-содержащих кинетических

единиц может происходить в полимерной матрице только выше T_c .

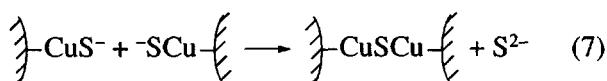
Агрегативная устойчивость нанокомпозиций связана как с высокой (по сравнению с растворами) вязкостью реакционной среды – набухшей полимерной матрицы, так и со структурой межфазного слоя, формирование которого обусловлено образованием достаточно прочных связей между поверхностью атомами переходного металла и функциональными группами полимерной матрицы. Сильное межмолекулярное взаимодействие на границе полимер–частица приводит, во-первых, к резкому снижению межфазной поверхностной энергии и, во-вторых, к появлению положительной компоненты расклинивающего давления, обусловленной структурно-механическим барьером, приводящим к возникновению сил отталкивания между частицами при ихближении [7]. Все это препятствует коагуляции, а следовательно, способствует росту агрегативной устойчивости высокодисперсной системы.

Структура межфазного слоя в значительной степени определяется обратимой реакцией, протекающей на поверхности кластеров и

наночастиц CuS между поверхностными комплексами ионов Cu²⁺ с карбоксильными группами ПАК и ионами S²⁻:



С повышением концентрации S²⁻ в растворе равновесие смещается вправо, карбоксильные группы ПАК вытесняются из координационной сферы ионов Cu²⁺. По мере смещения равновесия вправо возрастает удельная межфазная свободная поверхностная энергия системы, защитное действие ПАК понижается. Размер частиц при этом увеличивается за счет усиления интенсивности коагуляционных процессов. Вероятность образования коагуляционного контакта повышается, если частицы сталкиваются участками, не содержащими поверхностных комплексов переходного металла с функциональными группами полимерной матрицы



Влияние концентрации сульфид-ионов на скорость формирования наночастиц хорошо иллюстрируется данными электронной спектроскопии (рис. 2б). Увеличение концентрации раствора Na₂S в 10 раз после выдерживания образца в 0.01 М растворе Na₂S в течение 13 мин приводит к резкому росту (в течение 1 мин) интенсивности поглощения в области ~550–900 нм, характерной для кристаллической фазы CuS. Сравнение данных рис. 2а и 2б свидетельствует о том, что скорость образования наночастиц (скорость коагуляции) увеличивается при этом на ~3 порядка. Наоборот, удаление сульфид-ионов из реакционной среды (перенесение образцов в воду) приводит к остановке процесса формирования наночастиц на любой его стадии. Пребывание композиции в чистой воде уже не вызывает изменений в его электронном спектре, т.е. процесс коагуляции в отсутствие ионов S²⁻ не идет в связи с эффективной “блокировкой” поверхности частиц

макромолекулами полимерной матрицы. Итак, роль ионов S²⁻ при формировании наночастиц дисперской фазы после образования S-содержащих комплексов меди сводится к влиянию на скорость агрегирования (ассоциации, коагуляции) кинетических единиц путем изменения структуры межфазного слоя. Структура межфазного слоя является важнейшим фактором, определяющим размер частиц в *in situ* композициях.

Таким образом, при реакциях образования CuS *in situ* на всех стадиях формирования наночастиц ее поверхностные атомы металла связаны с функциональными группами полимерной матрицы. Такое взаимодействие играет роль стабилизирующего фактора, определяющего в значительной мере размер образующихся частиц и характер их распределения в матрице полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А.В., Москвина М.А., Каракевич И.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 355.
2. Волков А.В., Москвина М.А., Каракевич И.В., Ребров А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 45.
3. Волков А.В., Москвина М.А., Каракевич И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 304.
4. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
5. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.
6. Howald R.A., Kestok D.P. // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. P. 1211.
7. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.

Mechanism for the Formation of CuS Nanoparticles by *in situ* Reactions in Poly(acrylic acid)–Poly(vinyl alcohol) Matrix

A. V. Volkov, M. A. Moskvina, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

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

Abstract—The mechanism for the formation of CuS nanoparticles by *in situ* reactions in the PAA–PVA polymer matrix was studied by UV-VIS and IR spectroscopy, X-ray diffraction, and gravimetry. As evidenced by kinetic studies, the formation of the CuS disperse phase involves the formation of S-containing copper complexes, associates, amorphous clusters, and CuS crystal nanoparticles (~4 nm). The high aggregate stability of the nanocompositions is associated both with the structure of the mesophase layer and diffusion limitations in the reaction medium (swelled polymer matrix).