

УДК 678.744:546.56-121

Н.Й. Чабан, А.С. Масюк, В.Є. Левицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології та переробки пластмас

ТЕРМОЛІЗ І ВІДНОВЛЕННЯ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ У ПРИСУТНОСТІ ФУНКЦІЙНОАКТИВНИХ ПОЛІМЕРІВ

© Чабан Н.Й., Масюк А.С., Левицький В.Є., 2013

Встановлено фізико-хімічні закономірності одержання наночастинок металів з їх солей внаслідок термолізу комплексу метал – гліцерин, а також осадженого ферум оксиду з водних розчинів його хлоридів. Досліджено вплив функційноактивних полімерів: полівінілпіролідону і полівінілового спирту на процес комплексоутворення та осадження.

Ключові слова: комплексоутворення, купрум, гліцерин, полівінілпіролідон, полівініловий спирт, відновлення, термоліз.

The physical and chemical patterns of nanoparticles metals from their salts obtaining due to thermolysis of complex metal – glycerol and precipitated iron oxide from water solutions of its chlorides are established. The influence of functional and active polymers, namely of polyvinyl pyrrolidone and polyvinyl alcohol on the process of complexation and sedimentation is discovered.

Key words: complex formation, copper, glycerol, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, recovery, thermolysis.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Розроблення сучасних полімерних композитів з нанорозмірними металічними наповнювачами останніми роками набуває особливого значення, оскільки їм притаманний комплекс цінних експлуатаційних

властивостей: підвищена електропровідність та теплопровідність, здатність до намагнічування, низька питома маса, еластичність тощо. Особливо перспективними наповнювачами є нанорозмірні частинки металів та їхніх оксидів. У зв'язку з цим, пошук раціональних напрямів їх синтезу є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Як показали дослідження [1–4], перспективні методи одержання нанорозмірних частинок металів та їхніх оксидів ґрунтуються на реакціях відновлення і термолізу різних за природою металовмісних сполук. Зазвичай реакції відновлення потребують специфічних умов проведення процесу, використання обмеженого кола металовмісних сполук, відновників та розчинників, завдяки цьому одержані частинки забруднені компонентами реакційного середовища [5]. У зв'язку з цим, реакції термолізу мають низку переваг [6]: утворення легких продуктів розкладу, що не забруднюють частинки металу, висока швидкість процесу, простота апаратного оформлення. Поряд з цим, для зниження температури реакції термолізу, підвищення стійкості одержаних частинок до окиснення і агломерації, вбачається доцільним проведення процесу за наявності комплексоутворювача та поверхнево-активних високомолекулярних сполук. Використання високомолекулярних сполук як стабілізатора [7] під час синтезу нанорозмірних металів також призводитиме до підвищення спорідненості поверхні металевих частинок під час їх подальшого суміщення з полімерною матрицею для одержання металополімерів [8].

Мета роботи. Встановити фізико-хімічні та технологічні засади процесів одержання наночастинок металів та оксиду заліза за наявності полівінілового спирту та полівінілпіролідону з підвищеною стійкістю до агломерації та окиснення.

Результати досліджень та їх обговорення. У цій роботі досліджено синтез нанорозмірних частинок металів та їхніх оксидів внаслідок термолізу і відновлення їхніх солей за наявності функційноактивних полімерів, які розчинні в реакційному середовищі.

Для синтезу наночастинок металів були використані ацетати металів, зокрема Cu, Ni, Co. Зазначимо, що на повітрі ці сполуки розкладаються за 240–250 °С, внаслідок чого утворюються метали, які є надзвичайно реакційно здатними, що призводить до швидкого їх окиснення з утворенням оксидів відповідних металів. Враховуючи ці недоліки, синтез частинок з необхідними характеристиками є утрудненим. Для нейтралізації впливу кисню, а також зменшення температури розкладу та стабілізації частинок від агломерації, доцільно здійснювати термоліз таких сполук за наявності органічних комплексоутворювачів. Як комплексоутворювач і одночасно як розчинник використовувався гліцерин, що пов'язано з його доступністю, нетоксичністю, високою розчинністю ацетатів металів у ньому та його високою комплексотвірною здатністю [9].

Для утворення комплексу метал – гліцерин, розчиняли ацетат металу в гліцерині за 80–90 °С. Така температура є оптимальною з низки причин: забезпечує високу швидкість розчинення, забезпечує легкість утворення низькомолекулярних речовин (CH₃COOH, H₂O), зменшує в'язкість розчину. У гліцерині ці метали утворюють з ним хелатний комплекс [9]. Встановлено, що розклад комплексу купрум-гліцерин відбувався за 145–155 °С за постійного перемішування з утворенням металічної міді. Водночас, розклад комплексів гліцерину з Co і Ni відбувався за 220–230 °. Завдяки цьому, внаслідок хімічної взаємодії за участю гліцерину утворювались акролеїн та вода [10], що є небажаним процесом, оскільки відбувається забруднення частинок металу та їх взаємодія з продуктами реакції. Підвищення температури розкладу комплексу Co і Ni з гліцерином, очевидно, свідчить про його більшу стійкість.

На підставі проведених фотоколориметричних досліджень підтверджено комплексоутворення між металом та гліцерином в досліджуваних системах. Для проведення фотоколориметричного аналізу готували розчини гліцерину і ацетатів металів у воді однакової молярної концентрації і змішували їх у співвідношеннях від 1:9 до 9:1, зберігаючи оптимальні умови комплексоутворення і

загальний об'єм розчину. У цьому разі сумарна кількість молей обох компонентів у розчині залишалась постійною. Результати фотоколориметричних досліджень наведено на рис. 1.

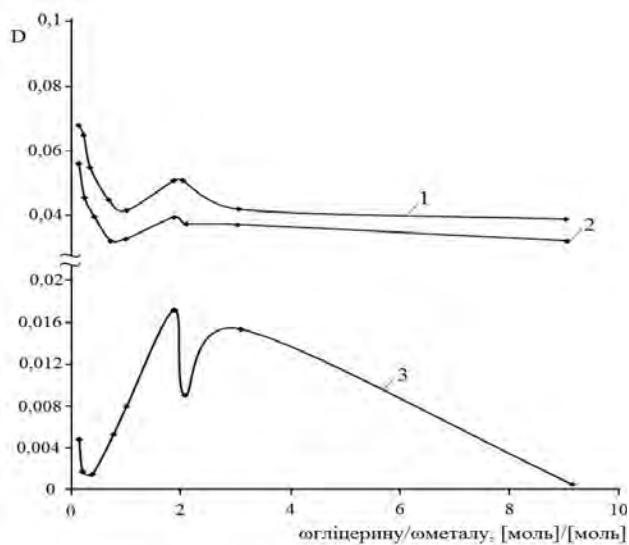


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчину (D) від співвідношення: гліцерин – ацетат металу:
1 – кобальту; 2 – нікелю; 3 – купруму за довжини хвилі: 340 нм

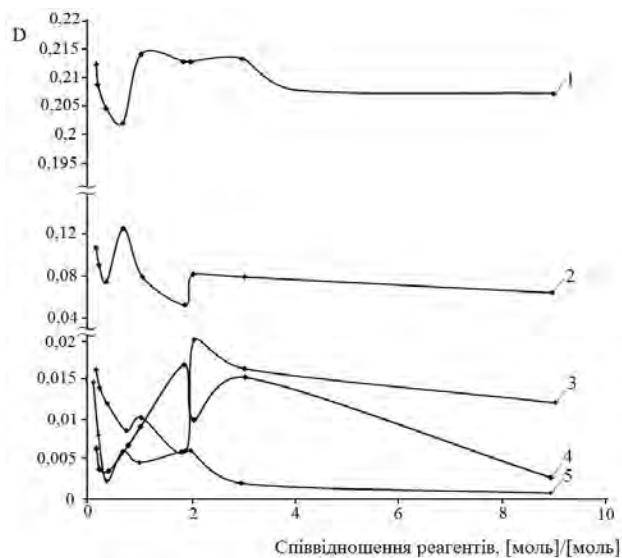


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину (D) від співвідношення реагентів за наявності полімеру:
1 – додавання ПВП спочатку до розчину купрум ацетату; 2 – додавання ПВС до розчину гліцерину;
3 – розчин ПВП-купрум ацетат без гліцерину;
4 – без полімеру; 5 – додавання ПВП спочатку до розчину гліцерину

Як бачимо, максимуми поглинання спостерігаються у разі співвідношень гліцерин – ацетат металу близьких до 2, а у разі купруму і 3. Це підтверджує теорію про будову досліджуваного комплексу складу MeR_2 з можливим утворенням складніших структур з перерозподілом координаційних та ковалентних зв'язків для купруму. Проте, комплекси кобальту і нікелю мають менш виражений пік поглинання, що свідчить про інший характер взаємодії метал – гліцерин і, як виявлено, більшу стабільність комплексу, яка вочевидь залежить від природи перехідного металу. У зв'язку з цим, для синтезу нанорозмірних частинок металу внаслідок термічного розкладу комплексу метал – гліцерин вбачається доцільним використання купрум ацетату.

Для стабілізації утворених частинок, а також для покращення їхньої сумісності з полімерною матрицею під час подальшого одержання полімерних композиційних матеріалів використано функційноактивні полімери полівінілпіролідон (ПВП) і полівініловий спирт (ПВС). Такі стабілізатори впливають не тільки на синтез частинок, а й на процес комплексоутворення. Тому доцільним є проведення досліджень з встановлення впливу ПВП та ПВС на перебіг процесу комплексоутворення. Проведено фотоколориметричні дослідження системи гліцерин-ацетат купруму-ПВП та гліцерин-ацетат купруму-ПВС. Завдяки цьому ПВП додавали в реакційне середовище: до і після розчинення солі купруму в гліцерині, а концентрація ПВП і ПВС залишалася сталою і становила $2,5 \cdot 10^{-3}$ осн.-моль/л. Одержані результати наведено на рис. 2.

Як бачимо, у разі зміни черговості додавання ПВП, характер залежностей оптичної густини від співвідношення реагентів відрізняється – з'являється характерний і сильно виражений пік комплексу ПВП-купрум, водночас пік, характерний для комплексу гліцерин-купрум, виражений слабо, що вказує на зв'язування йонів купруму ланками полімеру. У зв'язку з цим, ПВП доцільно додавати в систему вже після розчинення солі купруму в гліцерині. Водночас, для композицій, в яких ПВС попередньо додавали до гліцерину, спостерігається нехарактерний пік комплексу з купрумом, що, очевидно, свідчить про молекулярну взаємодію в системі гліцерин-ПВС.

Вплив функційноактивних полімерів на комплексоутворення у досліджуваних системах підтверджено потенціометричними дослідженнями, результати яких наведено на рис. 3.

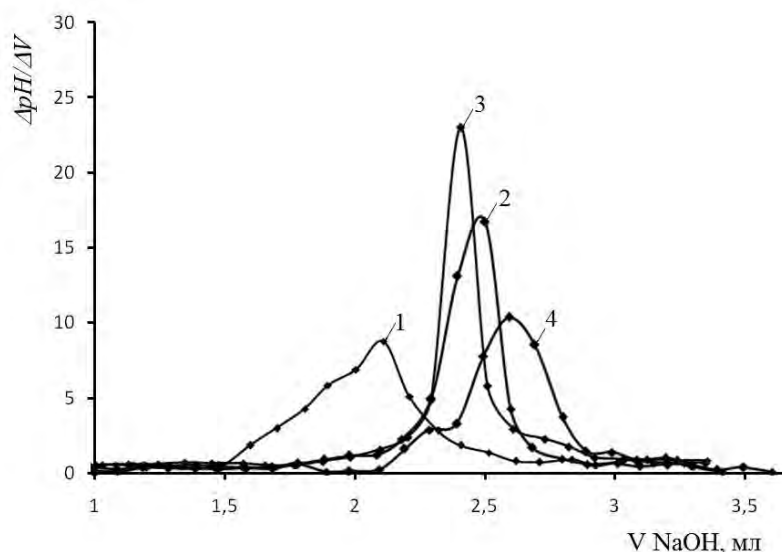


Рис. 3. Потенціометричні криві водних розчинів: 1 – купрум ацетат; 2 – комплекс купрум-гліцерин; 3 – купрум-гліцерин в присутності ПВП; 4 – купрум-гліцерин за наявності ПВС.
 $C_{CuAc} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{гліц} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{полімеру} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ осн.-моль/л

Як бачимо з рис. 3, екстремальні значення $\Delta pH/\Delta V$ для всіх досліджуваних систем зсунуті в сторону більших об'ємів титранту і є більшими за величиною, ніж об'єм титранту і значення $\Delta pH/\Delta V$ для чистого купрум ацетату, що свідчить про зв'язування йонів купруму у стійкіші комплексні сполуки за участю гліцерину та високомолекулярних сполук. У цьому разі, максимальне значення $\Delta pH/\Delta V$ спостерігається для системи купрум ацетат-гліцерин-ПВП, оскільки йони купруму під час взаємодії з макромолекулами ПВП утворюють асоціати і відбувається блокування активних карбаматних груп [11]. Наведені результати підтверджують, що найсильніша міжмолекулярна взаємодія спостерігається у системі купрум ацетат-гліцерин-ПВС. Радше у цьому разі макромолекули ПВС взаємодіють як з йонами купруму, так і з гліцеином, що підтверджується наявністю двох піків потенціометричної кривої 4.

Для дослідження фазового складу утворених частинок проведено рентгенофазові дослідження. Результати рентгенофазового аналізу продуктів термолізу на повітрі купрум ацетату вказують на те, що відбувається переважання утворення Cu_2O , про що свідчать дифракційні піки, які наведено на рис. 4, а.

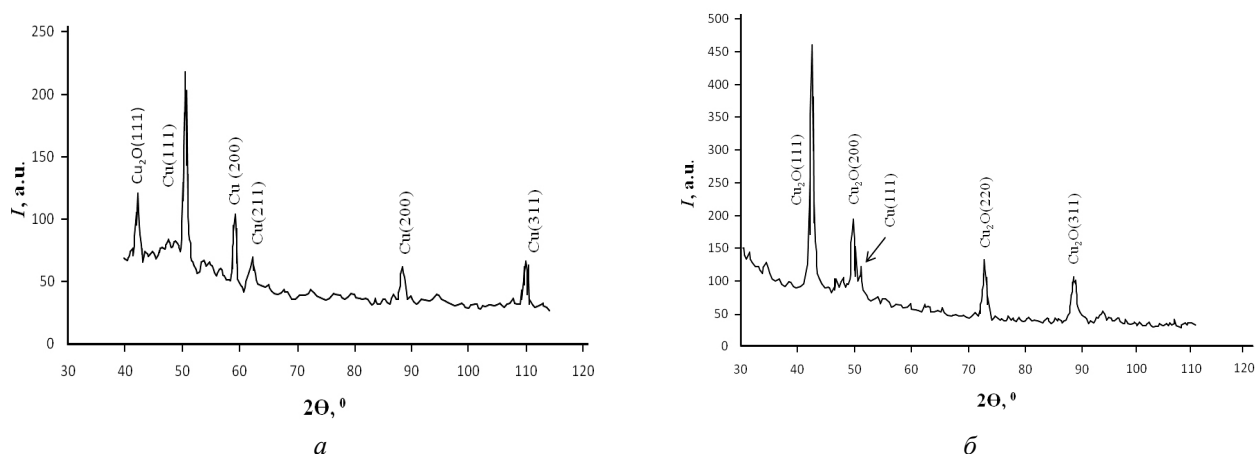


Рис. 4. Рентгенограма частинок, отриманих розкладом купрум ацетату: а – на повітрі; б – внаслідок термолізу комплексу купрум-гліцерин за наявності ПВП

У цьому разі спостерігається відсутність піків, характерних для міді, за винятком піку з малою інтенсивністю за $2\theta = 50,60^\circ$. Отримані дифракційні піки відповідають таким значенням міжплощинних відстаней d_{hkl} : $d_{hkl} = 2,578$ (111); $d_{hkl} = 2,183$ (200); $d_{hkl} = 1,486$ (220); $d_{hkl} = 1,216$ (311).

У зв'язку з тим, що під час розкладу купрум ацетату утворюються наночастинки металічної міді, які є надзвичайно реакційно здатними, відбувається їх швидке окиснення. Пік, який характерний для міді вказує на те, що частинки більші за розмірами вкриваються оксидною оболонкою, проте, всередині є металічна фаза. Однак такі частинки втрачають властивості, які є характерними для наночастинок міді.

Інша картина спостерігається на рентгенограмах продуктів термолізу ацетату купруму в гліцерині за наявності ПВП (рис. 4, б).

Наведено рентгенівські спектри із зазначеними дифракційними піками для металічної фази міді: пік $d_{hkl} = 2,122$ (111); $d_{hkl} = 1,767$ (200); $d_{hkl} = 1,681$ (211); $d_{hkl} = 1,214$ (220); $d_{hkl} = 1,113$ (311). Завдяки цьому спостерігається один пік $d_{hkl} = 2,438$ (111), який є характерний для Cu_2O . Це пояснюється тим, що на поверхні деяких мідних агрегатів частково присутні фрагменти купрум оксиду (I). Відсутність інших характерних піків купрум оксиду свідчить про високу стабілізацію і захист від окиснення синтезованих частинок, що досягається наявністю гліцерину як комплексоутворювача і захисного середовища, а також функційноактивного полімеру, який виконує одразу декілька функцій: захист від окиснення, запобігання агломерації і укрупнення частинок та стійкості отриманої композиції в часі.

Для одержання нанорозмірних оксидів металів, зокрема ферум оксиду, використання водних середовищ і контакт утворених нанорозмірних частинок з киснем повітря значно меншою мірою впливає на перебіг процесу відновлення з солей металів, властивості і природу одержаних частинок, ніж чистих металів.

Для синтезу ферум оксиду використовували солі $FeCl_2$ і $FeCl_3$. Осадження проводили амоній гідроксидом, використання якого дає змогу створити м'які умови осадження оксидів, що сприяє проходженню реакції з утворенням саме високодисперсного ферум оксиду складу $Fe_2O_3 \cdot FeO$, оскільки використання інших осаджувачів призводить до утворення $nFe_2O_3 \cdot mFeO$, де $n \neq m$. Як стабілізатори частинок використано ПВП і ПВС. Готували розчини $FeCl_2$ і $FeCl_3$ у співвідношенні 1:2, що є оптимальним для повноти проходження реакції осадження. Потім за постійного інтенсивного перемішування додавали 25 % розчин амоній гідроксиду, який виконує роль осаджувача. Перемішування проводили до випадання чорного осаду частинок оксиду. Одержано частинки, що характеризувались нанорозмірами і малою дисперсністю, з чутливістю до магнітних полів. Виявлено, що концентрація стабілізуючих полімерів має вплив тільки в певних межах, нижче деякого критичного значення стабілізація не відбувається, а вище певної межі вже істотно не впливає на характеристики одержаних частинок. Оптимальною концентрацією полімерного стабілізатора є 4 – 6 мас. %. Водночас збільшення молекулярної маси полімерів призводить до зменшення середнього розміру і дисперсності частинок, а введення полімеру в реакційне середовище потрібно проводити під час розчинення солей феруму.

Висновки. Встановлені фізико-хімічні і технологічні закономірності одержання стійких до окиснення і агломерації наночастинок міді внаслідок термолізу купрум ацетату в гліцерині за наявності макромолекул полівінілпіролідону (ПВП) і полівінілового спирту (ПВС), а також нанорозмірних частинок ферум оксиду для створення композиційних полімерних матеріалів електротехнічного та медичного призначення.

Досліджено, що розклад ацетатів металів на повітрі призводить до утворення частинок, які швидко окиснюються і втрачають свої властивості, тоді як під час термолізу комплексу метал-гліцерин за наявності ПВП і ПВС ці недоліки відсутні. Встановлено що комплекси Co і Ni з гліцерином мають більшу стійкість і розкладаються за вищих температур порівняно з комплексом Cu -гліцерин. Виявлено, що додавання ПВП і ПВС в кількості 1 мас. % є достатнім для захисту від окиснення і агломерації синтезованих частинок. Визначено, що додавання полімерів потрібно проводити після розчинення солі металу, що дає змогу забезпечити оптимальні умови для

комплексоутворення у системі гліцерин – купрум ацетат і високу стабілізацію частинок необхідного розміру та дисперсності.

Встановлено, що під час синтезу без стабілізатора частинки Fe_3O_4 утворювали агрегати розміром 80–120 нм, що пов'язано з низькою агрегативною стійкістю утворених частинок, а під час додавання полімерного стабілізатора частинки мали менший розмір (15–20 нм) та меншу дисперсність. Виявлено, що збільшення молекулярної маси ПВП і ПВС призводить до зменшення середнього розміру частинок, що очевидно, можна пояснити стеричними факторами і більшою стабілізаційною здатністю полімеру з вищою молекулярною масою, при цьому полімери потрібно додавати під час розчинення солей феруму, тобто до початку реакції осадження.

Дослідження морфологічних особливостей матеріалів виконані у межах European Union Seventh Framework Programme FP7-PEOPLE/2007-2013 under Grant Agreement no PIRSES-GA-2010-269177.

1. Помагайло А.Д. *Металлополимерные наноконкомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой* // *Российский Химический Журнал*. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 64–73. 2. Кособутский И.Д., Юрков Г.Ю. *Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: синтез, физико-химические свойства, применение* // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2000. – Т. 43. – № 5. – С. 3–19. 3. Губин С.П., Кособутский И.Д. *Металлические кластеры в полимерных матрицах* // *Успехи химии*, – 1983. – Т. 52. – № 8. – С. 1350–1362. 4. Сергеев Г.Б. *Нанохимия металлов* // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – С. 915–930. 5. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед.* – 2003. – Т. 45. – № 9. – С. 1533. 6. Помагайло А.Д., Розенберг А.С. *Термолиз металлополимеров, и их предшественников как метод получения наноконкомпозитов* // *Успехи химии*. – 2011. – № 80. – С. 272–307 7. Баран А.А. *Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами* // *Успехи химии*. – 1985. – Т. 54. – № 7. – С. 1100–1117. 8. Левицький В.Є., Ганчо А.В. *Вплив полівінілпіролідон-силікатного модифікатора на структуру та властивості полікапроаміду* // *Східно-європейський журнал передових технологій*. – 2011. – № 4/6 (52). – С. 27–30. 9. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Чанышев Р.Р. *Физические и химические свойства глицерина*. – М.: Химия, 2003. – 200 с. 10. Шабаров Ю.С. *Органическая химия* – М.: Химия, 2002. – 848 с. 11. Левицький В.Є., Ганчо А.В., Моравський В.С., Суберляк О.В. *Вплив природи розчинника на структурні параметри макромолекул полівінілпіролідону* // *Український хімічний журнал*. – 2011. – Т.77. – № 5–6. – С. 124–128.