

УДК 539.1.044:539.25

СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА В ПЛЕНКЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА

*Буиклиский В. Д.¹, Костырина Т. В.², Зайцев А. С.³, Сирота А. В.⁴,
Письменская Н. Д.⁵, Sistat Ph.⁶*

THE STRUCTURE OF COBALT CLUSTERS IN THE FILM BASED ON COPOLYMER ACRYLIC ACID AND ACRYLAMIDE

Buikliskiy V. D., Kostirina T. V., Zaytcev A. S., Sirota A. V., Pismenskaya N. D., Sistat Ph.

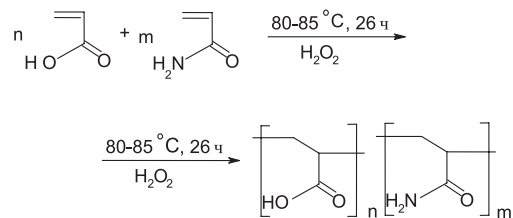
In the work we investigated the structure of the film based on copolymer acrylic acid and acrylamide containing cobalt clusters, which were obtained with the use of chemical reduction. The method of high-resolution electronic scanning microscopy has made it possible to establish that under the conditions of chemical reduction cobalt clusters are formed with a diameter from 5 to 20 nanometers.

В ближайшем будущем нанокompозитные магнитные материалы могут найти широкое прикладное применение. В таких материалах в присутствии кластеров переходных металлов наблюдаются эффекты туннельного магнитосопротивления, а также необычные магнитные явления. В настоящее время магнитные наноструктуры синтезируются в основном методом ионно-лучевого распыления. Этот метод достаточно дорогостоящий, а получаемые с его помощью структуры несовершенны. В тоже время возможен синтез кластеров переходных металлов в растворах при протекании реакций восстановления алюмо- и боргидридами щелочных металлов.

В данной работе исследована структура пленки сополимера акриловой кислоты и акриламида содержащей кластеры кобальта, полученные путем химического восстановления. При этом выявлены условия связывания металла сополимерной матрицей и выделены твердые полимерные пленки, содержащие кластеры кобальта. Водорастворимый сополимер полиакриловая кислота: полиакрила-

мид ПАК: ПАА (1:1) синтезировали по известной методике [1].

Процесс сополимеризации акриловой кислоты с акриламидом проводили по следующей схеме:



В работе использовали акриловую кислоту марки «х.ч.», акриламид квалификации «х.ч.», пероксид водорода (30 % раствор) марки «о.с.ч.», кристаллогидрат нитрата кобальта марки «ч.д.а.», гидроксид калия марки «ч.д.а.», гидрохинон марки «ч.д.а.».

Молекулярную массу сополимера регулировали добавлением различных количеств инициатора (H_2O_2) к реакционной смеси. Синтезированы образцы сополимеров с молярными массами 7 000–10 000 и 14 000–16 000. Полученные полимеры водорастворимы, причем

¹Буиклиский Виталий Дмитриевич, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии, декан химического факультета Кубанского государственного университета.

²Костырина Татьяна Васильевна, канд. хим. наук, зам. декана по учебной работе, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

³Зайцев Алексей Сергеевич, аспирант кафедры органической химии Кубанского государственного университета.

⁴Сирота Анна Валерьевна, канд. хим. наук, преподаватель кафедры органической химии Кубанского государственного университета.

⁵Письменская Наталия Дмитриевна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета.

⁶Sistat Philippe, Ph. D., Institut Européen des Membranes, Université Montpellier II (Франция).

Содержание ионов кобальта в растворе, связанных с сополимерной матрицей ПАК:ПАА(1:1)

Соединение	pH раствора комплекса	Содержание ионов кобальта в водном 0,5 % растворе комплекса ПАК:ПАА(1:1)+Co ²⁺ ±0,300 * 10 ⁻³ г/мл
ПАК: ПАА(1:1)+Co ²⁺ M _{7000–10000}	7,83	8,3*10 ⁻³
ПАК: ПАА(1:1)+Co ²⁺ M _{7000–10000}	8,35	6,6*10 ⁻³
ПАК: ПАА(1:1)+Co ²⁺ M _{7000–10000}	9,09	2,2*10 ⁻³
ПАК: ПАА(1:1)+Co ²⁺ M _{14000–16000}	8,35	1,78*10 ⁻⁴

растворимость в воде сохраняется и для твердых образцов, полученных испарением водных растворов при 70°C. При высушивании растворов сополимеров образуются бесцветные прозрачные хрупкие пленки.

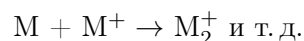
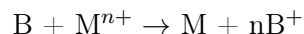
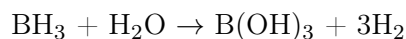
Для рассмотрения возможности связывания ионов кобальта синтезированными лигандами в 0,5 % растворы сополимеров с pH 4,8; 6,0; 7,0 вносили избыточное количество гидроксида кобальта. Реакции комплексообразования проводили при 70°C в круглодонных колбах, снабженных обратными холодильниками при постоянном перемешивании в течение 4–5 ч. Нерастворившуюся часть гидроксида кобальта отфильтровывали. В течение всего времени растворы оставались прозрачными, а цвет менялся с бесцветного на розовый. После проведения реакции комплексообразования отмечали увеличение pH растворов до 7,83; 8,35 и 9,09 соответственно. При испарении растворов синтезированных комплексных соединений кобальта при 70°C получали прозрачные светло-фиолетовые пленки. Концентрацию связанных ионов кобальта в водном 0,5 % растворе комплекса ПАК: ПАА(1:1)+Co²⁺ определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС-3) с коррекцией неселективного поглощения, дейтериевой лампой и блоком автоматизации, при длине волны 240 нм, током на лампе 7 мА, стехиометрическим пламенем воздух–ацетилен. Данные атомно-абсорбционного анализа представлены в таблице.

Установлено, что в выбранном диапазоне pH, а также молекулярных масс сополимеров наилучшее связывание ионов кобальта наблюдается в комплексе с ПАК: ПАА (1:1) молекулярной массой 7 000–10 000 и pH раствора 4,8, поэтому восстановление проводили именно в этой системе.

Для восстановления ионов кобальта использовали водные растворы тетрагидробората натрия [2]. Восстановитель вводили в двукратном избытке по отношению к концентрации ионов кобальта в растворе и при его добавлении наблюдали изменение окраски от розового до красно-коричневого. Электронные спектры раствора комплексного соединения кобальта с сополимерной матрицей и раствора содержащего восстановленный кобальт регистрировали на приборе «Shimadzu UV-2101 PC» в диапазоне от 190 до 800 нм (рис. 1).

Из рисунка видно, что электронный спектр раствора, содержащего восстановленный кобальт (кривая 3), является более сглаженным, чем спектр раствора комплексного соединения с сополимером (кривая 4), что присуще коллоидным частицам металлов.

Известно [3], что восстановление комплексных металлов протекает через образование активных комплексов с мостиковыми связями M–H–B и последующим переносом атома водорода, разрывом мостиковой связи, окислительно-восстановительной реакцией и разрывом связи. Образующийся при этом боран далее гидролизует:



Полученные системы являются нестабильными и в течении 2–4 ч раствор снова меняет окраску с красно-коричневого до светло-малинового, что связано с окислением восстановленного кобальта растворенным в воде кислородом. Для предотвращения обратного окисления, полученный раствор переносили в чашку Петри и выпаривали, получая при этом хрупкие темно-фиолетовые пленки, обладающие адгезией к стеклу.

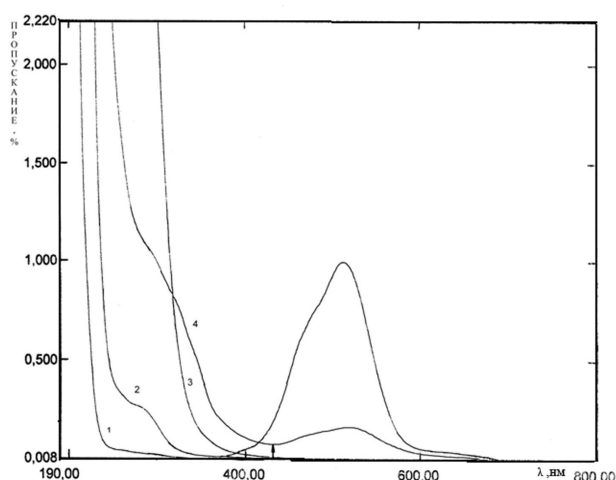


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов: 1 — CoCl_2 , 2 — ПАК:ПАА(1:1), 3 — ПАК-ПАА(1:1)+Co, 4 — ПАК:ПАА(1:1)- Co^{2+}

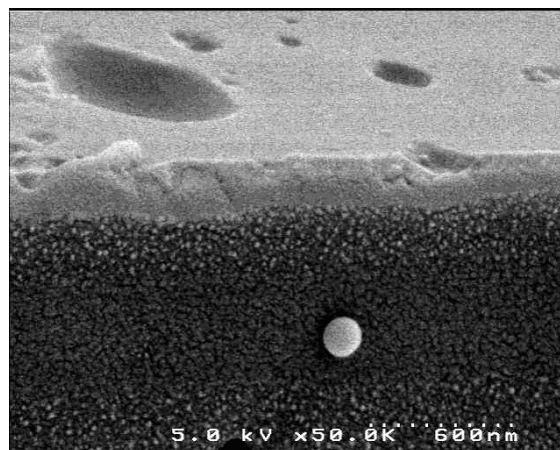


Рис. 2. Микрофотография поперечного сечения пленки состава ПАК: ПАА (1:1) + Co(II)

Фотографии поперечного сечения микропленки состава ПАК: ПАА (1:1) + Co(II) получали с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO (ex LEICA, ex CAMBRIDGE) Type S260 (рис. 2).

Перед микрофотографированием пленки выдерживали в эксикаторе при 25°C в течение 24–48 ч для удаления из них влаги. Поперечное сечение пленок производили скальпелем с толщиной лезвия 0,1 мм предварительно выдержав образцы 1–2 мин. в жидком азоте. Затем на изучаемую поверхность напыляли тонкий слой платины. Непосредственно перед исследованием, пленки 10 мин. держали в вакуумной камере для удаления из них следов воды.

Как видно из микрофотографий, в условиях проведения эксперимента получены однородные пленки с небольшими пустотами, объем которых не превышает 2 %. В полимерных пленках располагаются кластеры восстановленного кобальта. Размер получаемых в условиях эксперимента кластера кобальта остаёт-

ся практически одинаковым — материалы состоят из сферических частиц диаметром 5–20 нм, в которых имеются редкие вкрапления сферических частиц диаметром более 100 нм. Это указывает на то, что скорость химического восстановления является лимитирующей. Не обнаружено агрегатов кластерных частиц. Наиболее вероятно, что конденсация металла в жидкой фазе происходит непосредственно в момент восстановления ионов, соединенных с сополимером. Полученные нанокомпози́ты устойчивы при хранении в сухом воздухе, но при контакте с влагой продукты восстановления окисляются.

Литература

1. Сирота А. В. Дисс. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2004. 111 с.
2. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. М.: Химия. 2000. 729 с.
3. Сергеев Б. Г. Нанохимия. М.: МГУ, 2004. 289 с.

Статья поступила 28 ноября 2006 г.

Кубанский государственный университет (г. Краснодар)

Institut Européen des Membranes (Франция)

© Буйклиский В. Д., Костырина Т. В., Зайцев А. С., Сирота А. В., Письменская Н. Д., Sistat Ph., 2006