

УДК 541.64

## КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА С ИОНАМИ $\text{Cu}^{2+}$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ

© 2019 г. Д. Р. Устякина<sup>а</sup>, А. С. Чевтаев<sup>а</sup>, А. И. Табунщиков<sup>а</sup>,  
А. С. Озерин<sup>а,\*</sup>, Ф. С. Радченко<sup>а</sup>, И. А. Новаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный технический университет  
400005 Волгоград, пр. Ленина, 28, Россия

\* e-mail: asozerin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 01.02.2019 г.

Изучены закономерности образования комплекса полиэтиленimina с ионами меди в водных растворах. Показано, что комплекс полиэтиленimina с ионами меди образуется по принципу равномерного распределения ионов по макромолекуле, а состав комплекса может меняться в зависимости от мольного соотношения реагентов и pH среды. Проведен синтез наноразмерных частиц меди в условиях, когда ионы меди связаны в комплекс с макромолекулами полиэтиленimina. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что использование комплекса полиэтиленimina с ионами меди в качестве прекурсора позволило получить частицы меди с диаметром 1.4 нм и узким распределением по размерам.

DOI: 10.1134/S230811391903015X

Композитные материалы на основе макромолекул полимеров и наноразмерных частиц меди находят широкое применение в катализе [1, 2], смазочных системах [3], при производстве антибактериальных препаратов [4]. Получение наноразмерных частиц меди в присутствии макромолекул полимеров реализуется в виде так называемого псевдоматричного синтеза, суть которого состоит в “узнавании” макромолекулой растущей частицы, достигающей определенного размера, и последующей адсорбции макромолекулы на поверхности частицы с образованием экрана, препятствующего дальнейшему увеличению частицы [5].

Размер частиц зависит не только от термодинамических параметров системы, но и от кинетических, которые выражаются в соотношениях значений скорости протекающих параллельно процессов: роста размера частиц и взаимодействия частиц с макромолекулами полимеров с образованием изолирующего экрана. Для получения частиц с наименьшим размером и узким распределением необходимо, чтобы скорость процесса взаимодействия частиц с макромолекулами была как можно выше.

В разбавленных растворах полимеров увеличение скорости взаимодействия образующихся частиц меди с макромолекулами полимеров может

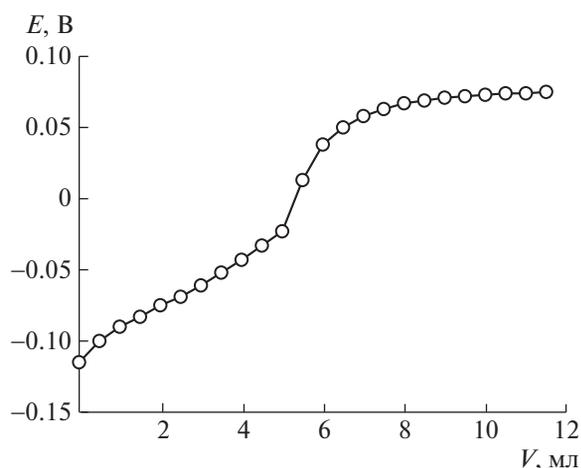
быть достигнуто, при условии предварительного образования комплексов ионов меди с макромолекулами полимеров. В этом случае частицы твердой фазы будут образовываться преимущественно внутри макромолекулярных клубков полимера (нанореакторах), а не равномерно во всем объеме раствора [7, 6].

Полиэтиленimin в данной работе выбран в качестве полимерного стабилизатора частиц меди потому, что он является слабым основанием и способен образовывать в водных растворах комплексы с ионами меди. Наноразмерные частицы меди будут получены путем восстановления ионов меди тетраборатом натрия.

Цель данной работы – исследование закономерностей образования комплекса макромолекул полиэтиленimina с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах и оценка влияния комплекса полиэтиленimin с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  на размер частиц меди и их распределение по размерам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали линейный полиэтиленimin (ПЭИ) с  $M = 2.5 \times 10^4$  производства “Aldrich Chemical Co”, сульфат меди и соляную кислоту квалификации х.ч., тетраборат натрия 99% (“Aldrich Chemical Co”). Рабочие рас-



**Рис. 1.** Кривая потенциометрического титрования 50 мл раствора ПЭИ концентрации 0.01 осново-моль/л 0.02 н раствором  $\text{CuSO}_4$ .

творы готовили на деионизованной воде. Восстановление катионов меди осуществляли при комнатной температуре внося порцию свежеприготовленного раствора тетрабората натрия концентрации 0.005 моль/л в интенсивно перемешивающийся раствор, содержащий 0.01 осново-моль/л ПЭИ и 0.002 моль/л сульфата меди. После введения восстановителя перемешивание продолжали в течение 1 ч.

Потенциометрическое титрование водного раствора ПЭИ раствором сульфата меди проводили при помощи вольтметра V7-40/4. Для определения концентрации ионов меди в растворе применяли в качестве индикаторного электрода медный электрод ЭЛИС-131Cu, а в качестве электрода сравнения — хлор-серебряный электрод ESR-10103.

Водно-метрические титрования осуществляли с использованием рН-метра рН 300 (“HANNA Instruments”, США) со стеклянным электродом HI-1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Спектры поглощения изучали при помощи спектрофотометра СФ-2000 (“ОКБ Спектр”, Россия) с применением кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Измерения динамического светорассеяния выполняли на установке “Photocor Compact Z” (Россия) в кварцевых кюветках при следующих условиях: температура 25°C, длина волны 654 нм, угол рассеяния 160°, начальная мощность излучения лазера 25 мВт. Исследуемые растворы предварительно выдерживали в течение суток до наступления равновесия и обеспыливали фильтрованием через мембранные фильтры Millipore с диаметром пор 0.8 мкм непосредственно в кювету.

Для снятия размеров синтезированных частиц применяли просвечивающий электронный мик-

роскоп “LEO-912 AB OMEGA” (“Carl Zeiss”, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ и разрешающей способностью 0.2–0.3 нм. Образцы, синтезированные для изучений методом ПЭМ, предварительно выдерживали в течение 24 ч в темном месте для наступления равновесия. Затем каплю исследуемого раствора помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц и построения кривой численного распределения частиц по размерам использовали программный комплекс ImageJ [8], обрабатывая выборку из 500–600 частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения закономерностей образования комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  использовали методы потенциометрического и спектрофотометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования водного раствора ПЭИ с исходной средней рН 9.8 раствором  $\text{CuSO}_4$  представлена на рис. 1. Видно, что на кривой титрования наблюдается скачок потенциала соответствующий окончанию комплексообразования макромолекул ПЭИ с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Точка эквивалентности наблюдается при добавлении 5.5 мл раствора  $\text{CuSO}_4$ , что соответствует доле иминных групп, вступивших во взаимодействие с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , равной 22%, и отвечает предельному составу комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$   $\phi = [\text{ПЭИ}]/[\text{ПЭИ} - \text{Cu}^{2+}] = 4.55$ .

Для расчета показателя константы диссоциации ( $pK_{\text{дис}}$ ) комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  построили зависимость  $pK_{\text{дис}}$  от  $\alpha$  (рис. 2). Для этого приняли, что в точке соответствующей исходному ПЭИ степень диссоциации комплекса  $\alpha = 1$ , в точке окончания титрования (точка эквивалентности) степень диссоциации комплекса  $\alpha = 0$ .

Показатель константы диссоциации комплекса рассчитывали по уравнению

$$pK_{\text{дис}} = p[\text{Cu}^{2+}] - \lg(\alpha/(1 - \alpha)) \quad (1)$$

На рис. 2 видно, что зависимость линейная и тангенс угла наклона прямой положительный. Это связано с тем, что по мере увеличения степени диссоциации константа диссоциации комплекса уменьшается, т.е. затрудняется диссоциация комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$ . Такой характер зависимости позволяет сделать вывод, что комплексообразование макромолекул ПЭИ с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  протекает по принципу равномерного распределения ионов меди по макромолекулам ПЭИ. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристического показателя константы диссоциации комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$   $pK_{\text{дис}}^{\text{характ}} = 6.6$ .

Спектры поглощения водных растворов  $\text{CuSO}_4$ , а также смесей растворов ПЭИ и  $\text{CuSO}_4$  с различ-

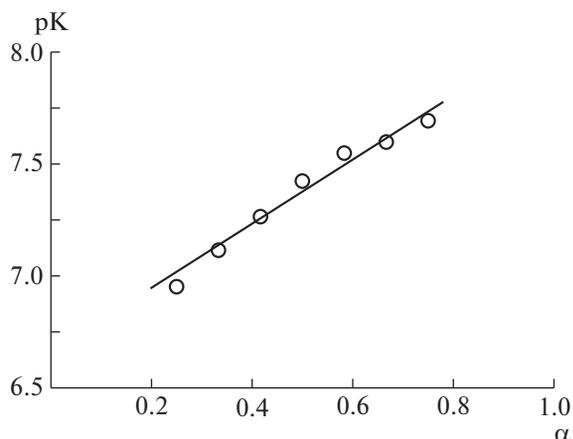


Рис. 2. Зависимость показателя константы диссоциации от степени диссоциации комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$ .

ным соотношением реагентов представлены на рис. 3. Концентрация ПЭИ во всех растворах постоянная – 0.01 осново-моль/л. Спектр поглощения раствора  $\text{CuSO}_4$  (рис. 3, кривая 1) характеризуется максимумом при длине волны  $\lambda = 800$  нм. В спектре раствора ПЭИ максимумов в диапазоне длины волн 200–1000 нм не наблюдается. При добавлении к водному раствору ПЭИ раствора  $\text{CuSO}_4$  (кривая 2) в спектре появляется максимум при длине волны  $\lambda = 620$  нм и исчезает максимум, характерный для чистого раствора меди, что свидетельствует об образовании комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$ . Дальнейшее добавление раствора  $\text{CuSO}_4$  сопровождается увеличением максимума при длине волны  $\lambda = 620$  нм (кривые 3 и 4), что свидетельствует об увеличении концентрации комплекса в растворе.

На рис. 4 представлена зависимость оптической плотности водных растворов смесей  $\text{CuSO}_4$  и ПЭИ от мольного соотношения реагентов  $[\text{CuSO}_4] : [\text{ПЭИ}]$ . Видно, что с ростом содержания ионов меди в смеси оптическая плотность возрастает вплоть до соотношения реагентов  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{ПЭИ}] = 0.21$ , что соответствует предельному составу комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$   $\varphi = [\text{ПЭИ}]/[\text{ПЭИ–Cu}^{2+}] = 4.76$ .

Таким образом, двумя независимыми методами было определено, что в водных растворах ионы меди образуют устойчивый комплекс с макромолекулами ПЭИ. Комплексообразование протекает по принципу равномерного распределения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  по макромолекулам ПЭИ, в результате чего состав комплекса может варьироваться в широком интервале мольных соотношений реагентов. Предельный состав комплекса (с максимальным содержанием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ) достигается в интервале мольных соотношений  $4.55 \leq [\text{ПЭИ}] : [\text{ПЭИ–Cu}^{2+}] \leq 4.76$ .

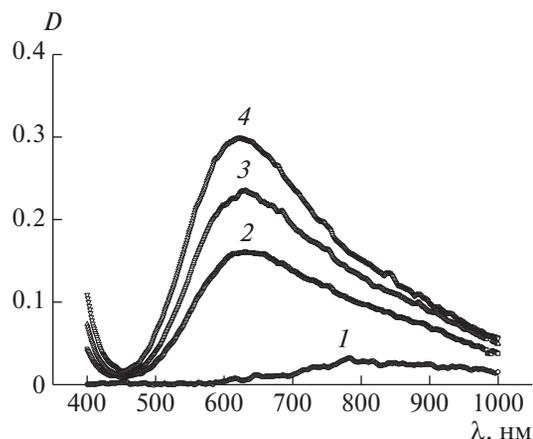


Рис. 3. Спектры поглощения водного раствора  $\text{CuSO}_4$  (1) и смесей водных растворов ПЭИ и  $\text{CuSO}_4$  с мольным соотношением реагентов  $[\text{CuSO}_4] : [\text{ПЭИ}] = 0.04$  (2), 0.12 (3) и 0.20 (4).

Для изучения влияния рН среды на устойчивость комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  провели потенциометрическое титрование водного раствора  $\text{CuSO}_4$  раствором  $\text{HCl}$  и наоборот. Исследование показало, что добавление кислоты к раствору  $\text{CuSO}_4$  вызывает более значительные изменения потенциала медного электрода, чем при добавлении раствора  $\text{CuSO}_4$  к раствору  $\text{HCl}$ . Следовательно, при титровании раствора комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  раствором  $\text{HCl}$  в изменение потенциала медного электрода основной вклад будет вносить рН среды, а не выделившиеся при диссоциации комплекса ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . В связи с этим, для исследования влияния рН среды на устойчивость комплекса

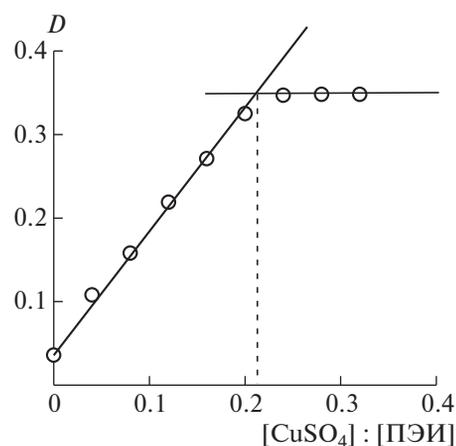
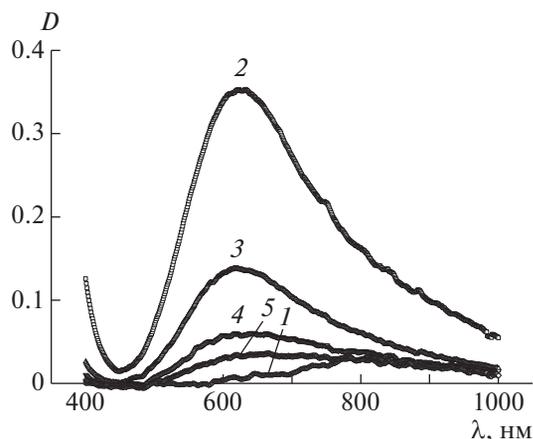


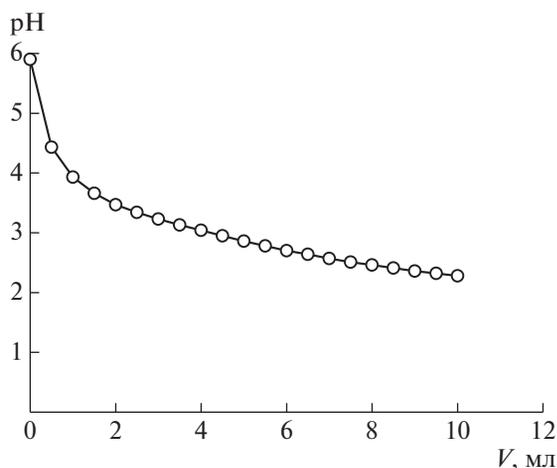
Рис. 4. Зависимость оптической плотности при  $\lambda = 620$  нм смесей водных растворов  $\text{CuSO}_4$  и ПЭИ с различным мольным соотношением реагентов. Пояснения в тексте.



**Рис. 5.** Спектры поглощения водного раствора  $\text{CuSO}_4$  (1) и водного раствора комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от pH среды: pH = 5.5 (2), 2.3 (3), 2.0 (4), 1.8 (5).

ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  использовали методы спектрофотометрического и pH-метрического титрования.

Исследование влияния pH на устойчивость комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  предельного состава, проведенное спектрофотометрическим методом (рис. 5), показало, что добавление к комплексу ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  раствора  $\text{HCl}$  влечет уменьшение оптической плотности при длине волны  $\lambda = 620$  нм с последующим сглаживанием максимума и его сдвигом в длинноволновую область (вплоть до  $\lambda = 830$  нм), характерного для растворов чистого  $\text{CuSO}_4$ . Следовательно, уменьшение pH среды приводит к диссоциации комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$ , однако появление максимума в области  $\lambda = 830$  нм было достигнуто при pH 1.7, что соответ-



**Рис. 6.** Зависимость pH водного раствора комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  концентрации 0.01 осново-моль/л от объема добавленного титранта –0.1 н  $\text{HCl}$ .

ствует большому избытку  $\text{HCl}$  по отношению к ПЭИ.

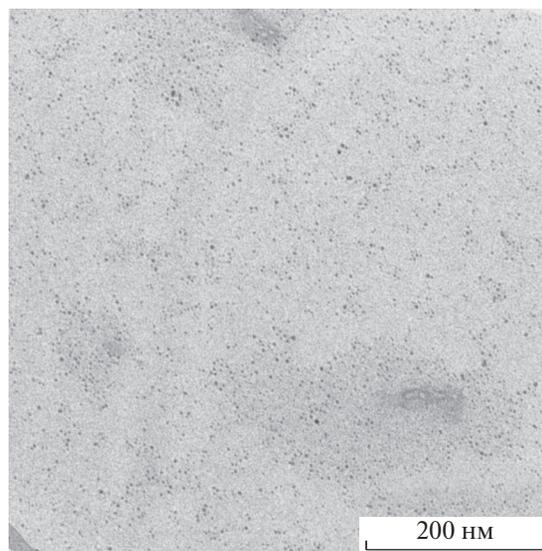
На рис. 6 представлены результаты pH-метрического титрования водного раствора комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  предельного состава соляной кислотой. Можно заметить, что на кривой титрования отсутствует скачок pH. Скорее всего, связано это с тем, что значение константы диссоциации комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  ( $pK_{\text{дис}}^{\text{характ}} = 6.6$ ) и константа диссоциации слабой кислоты ПЭИ– $\text{H}^+$  ( $pK_{\text{а}}^{\text{характ}} = 6.5$ ) [7] имеют очень близкие значения.

Таким образом, результаты позволяют сделать вывод о том, что изменение pH среды не является эффективным способом регулирования состава комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$ .

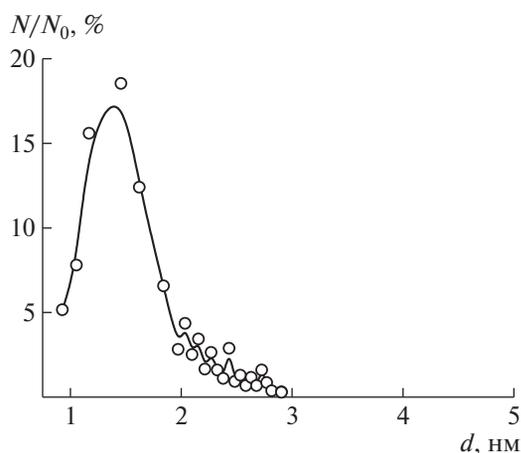
При получении наноразмерных частиц меди с использованием комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  во избежание образования сплошного геля необходимо, чтобы объемная доля занимаемая макромолекулами комплекса в растворе была значительно меньше единицы.

Для приблизительной оценки объемной доли, занимаемой макромолекулами комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  предельного состава, был определен средний гидродинамический радиус макромолекулярных клубков комплекса, который составил 13.8 нм. Значит, объемная доля, занимаемая макромолекулами комплекса в растворе, будет составлять 0.064, что значительно ниже единицы. Поэтому при получении частиц меди в дальнейшем будем использовать комплекс ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  с указанной концентрацией ПЭИ.

На рис. 7 представлены микрофотографии частиц меди, образованных при восстановлении



**Рис. 7.** Электронная микрофотография частиц меди.



**Рис. 8.** Кривая численного распределения по размерам частиц меди.

ионов меди, связанных в комплекс ПЭИ–Cu<sup>2+</sup>. Кривая численного распределения частиц по размерам продемонстрирована на рис. 8. Она характеризуется одним узким пиком со средним диаметром  $1.4 \pm 0.2$  нм.

Таким образом, использование в качестве прекурсора комплекса ПЭИ–Cu<sup>2+</sup> позволило получить частицы меди с узким распределением частиц по размерам со средним диаметром  $1.4 \pm 0.2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00594).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Litmanovich O.E., Papisov I.M., Eliseeva E.A.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 10. P. 1093.
2. *Aleksandrov V.A., Ostaeva G.Yu., Papisova A.I., Papisov I.M., Petrova L.G., Prikhod'ko V.M., Fatyukhin D.S.* // Colloid J. 2015. V. 77. P. 556.
3. *Gao Duoduo, Luo Juhua* // J. Dispers. Sci. Technol. 2016. V. 37. P. 1415.
4. *Kruk T., Szczepanowicz K., Stefańska J., Socha R.P.* // Colloids Surf. 2015. V. 128. P. 17.
5. *Панусов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
6. *Kiryukhin M.V., Sergeev B.M., Prusov A.N., Sergeev V.G.* // Polymer Science B. 2000. V. 42. № 11–12. P. 324.
7. *Krotikova O.A., Ozerin A.S., Radchenko F.S., Novakov I.A.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 3. P. 288.
8. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // Nature Methods. 2012. V. 9. P. 671.