

## Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями

© И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 4 марта 2013 г.)

Получены гибридные материалы поливиниловый спирт–гидроксиды/оксиды Be, Mg, Zn, Cd, B, Al, Cr и Fe. Проведены их исследования методами оптической спектроскопии, рентгенофазового и синхронного термического анализа. Дана интерпретация экспериментальных данных, предполагающая образование в системах с гидроксидами/оксидами цинка, бора, алюминия, хрома и железа интерполимерных комплексов поливинилового спирта с соответствующими полимерными неорганическими соединениями. Они являются представителями нового класса материалов с необычной структурой, содержащих изолированные в органической матрице цепи неорганических полимеров.

### 1. Введение

Известно, что поливиниловый спирт (ПВС)– $(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n$  — образует комплексы с неорганическими соединениями некоторых элементов [1–3]. Обычно их синтез осуществляют в водных растворах ПВС с использованием растворимых веществ. Представляет интерес последующее получение из них комплексов ПВС с нерастворимыми соединениями. Есть основания полагать, что в них неорганический компонент может образовывать необычные структуры. С одной стороны, его молекулярно-дисперсное состояние в полимерной матрице не представляется термодинамически стабильным. С другой стороны, химическое взаимодействие между органическим и неорганическим компонентами, а также кинетические затруднения препятствуют образованию объемной фазы. В таких условиях можно ожидать появления цепочечных структур (рис. 1). Новые одномерные структуры могут обладать необычными свойствами. В [4] такие свойства были обнаружены у гибридного материала ПВС–CuO.

Одной из областей применения новых материалов является молекулярная электроника. Для создания объемных гетеропереходов здесь предлагается использовать различные органические и гибридные структуры, в частности органические интерполимерные комплексы

[5,6]. Рассматриваемые нами материалы предположительно представляют собой интерполимерные комплексы, один из компонентов которых является неорганическим. Неорганические материалы, как правило, имеют более высокую подвижность зарядов, что является их преимуществом. Другими возможными областями использования этих материалов является создание на их основе химических сенсоров и устройств для накопления электрического заряда, альтернативных углеродным и гибридным наноструктурам.

В настоящей работе изучена возможность образования полимерных комплексов ПВС с нерастворимыми гидроксидами двухвалентных и трехвалентных металлов. Анализ полученных материалов производился методами ИК-, UV–VIS- (пропускание в ультрафиолетовой и видимой области) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), рентгенофазового анализа и комплексного термического анализа. Для сравнения теми же методами исследован известный комплекс ПВС с растворимым соединением — борной кислотой [1,7].

Нами использовалась следующая схема действий. Сначала из водного раствора ПВС с водорастворимой солью металла получалась твердая пленка. Затем ее обрабатывали раствором щелочи или аммиака, чтобы получить соединение ПВС–гидроксид. Далее путем его термической обработки получался состав ПВС–оксид. Предполагается, что при этом могут возникать структуры, представленные на рис. 1, где *E* обозначает двух- и трехвалентные элементы.

### 2. Техника эксперимента

В экспериментах использовались ПВС марки 11/2 российского производства и марки 18-88 фирмы BDH Chemicals Ltd, 25% водный раствор аммиака (осч), раствор  $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{Be}(\text{OH})_2$  (ч),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (чда),  $\text{ZnBr}_2$  (хч),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (чда),  $\text{KOH}$  (чда),  $\text{AlCl}_3$  (чда),  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чда),  $\text{FeCl}_3$  (ч) и  $\text{B}(\text{OH})_3$  (хч). Образ-

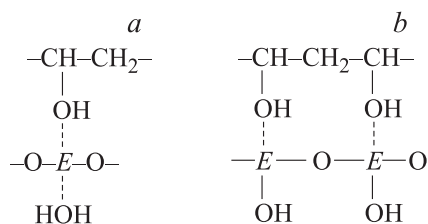


Рис. 1. Предполагаемые структуры интерполимерных комплексов ПВС с гидроксидами/оксидами двух- (а) и трехвалентных (б) элементов.

цы для исследований готовились в виде пленок толщиной 120–200  $\mu\text{m}$ . Соединения хрома, железа и бора добавлялись к 1% раствору, а остальные — к 10% водному раствору ПВС. Эти составы выливались в чашку Петри и высушивались при температуре 320 К. Количество реагентов подбиралось таким образом, чтобы один атом металла приходился на четыре звена ПВС. Полученные пленки (кроме образца с борной кислотой) подвергались химической обработке водным раствором аммиака или щелочи, промыванию и сушке. Для сравнения использовались гидроксиды, осажденные аммиаком или щелочью из водных растворов солей, промытые и высушенные в аналогичных условиях. Термическая обработка пленок производилась в вакууме ( $p \sim 1 \text{ Pa}$ ).

Рентгенофазовый анализ измельченных пленок производился на дифрактометре D8 Advance с  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением при регистрации одномерным детектором Lynx-Eye. ИК-спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Infracum FT-801 с разрешением  $4 \text{ cm}^{-1}$  на образцах, полученных по стандартной методике прессованием с КВг. Спектры КР получены на Фурье-спектрометре RFS 100/S. Возбуждение производилось с помощью линии  $1064 \text{ nm}$  Nd:YAG-лазера. Разрешающая способность —  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Комплексный термический анализ проводился на приборе STA 449F1 „Juritec“, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C в токе аргона марки А (чистота 99.995%) 50 ml/min. Скорость нагрева составляла 3 K/min. Масс-спектры регистрировались в режиме мультиионного детектирования (запись временных зависимостей ионных токов для выбранных значений  $m/e$ ). Этим методом предварительно были изучены температурные зависимости выделения воды из гидроксидов. Максимумы кривых для гидроксидов цинка, алюминия, хрома и железа лежат ниже, а гидроксидов бериллия и магния выше 470 К — температуры, при которой с заметной скоростью начинает протекать дегидратация ПВС [1]. Исходя из этих данных выбирались параметры температурной обработки для каждой системы. Пленки с гидроксидами алюминия, железа и хрома прогревались при 435 К в течение часа, пленка с гидроксидом цинка — при 370 К в течение 30 min, а ПВС с  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — при 460 К в течение часа.

### 3. Результаты и их обсуждение

Пленки ПВС с гидроксидами бериллия, алюминия, железа и бора были оптически однородными до и после прогрева. Остальные пленки обладали заметным светорассеянием. Мы связываем это с формированием в образцах некоторого количества дисперсной фазы гидроксидов и оксидов.

На дифрактограммах всех образцов ПВС с гидроксидами трехвалентных элементов, кроме ПВС с гидроксидом железа, обнаруживаются диффузные максимумы в районе 20 и 40°. Считается, что наличие этих максимумов обусловлено дифракцией на кристаллической струк-

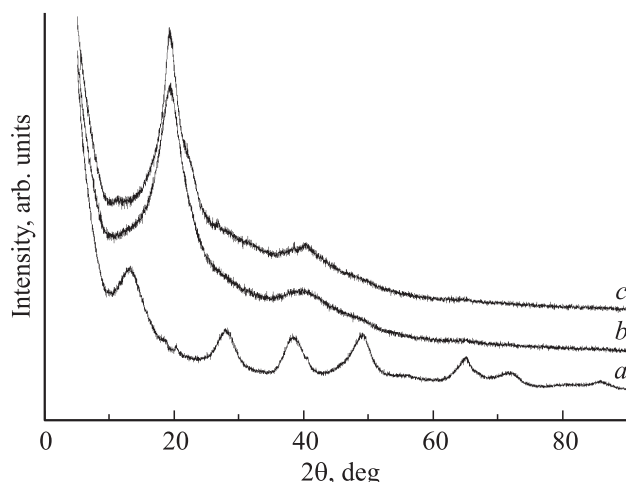


Рис. 2. Дифрактограммы образца сравнения — гидроксида алюминия (а), а также ПВС с гидроксидом алюминия до (b) и после (c) прогрева.

туре ПВС с орторомбической элементарной ячейкой [2]. В частности, дифракционный максимум при 20° связывается с системой кристаллических плоскостей (101). При введении в ПВС добавок интенсивность указанных дифракционных максимумов снижается, что приписывается уменьшению степени кристалличности полимера. Высказывалась и другая точка зрения на структуру ПВС, согласно которой максимумы рентгеновского рассеяния объясняются наличием ближнего порядка в расположении полимерных цепей [2]. Кроме дифракционных максимумов, присущих исходному полимеру, в ПВС с борной кислотой наблюдается слабый относительно узкий максимум при 27°. В ПВС с гидроксидом железа обнаруживается серия слабых полос, которую можно отнести к орторомбической фазе железа. На образцах сравнения — гидроксидах алюминия и железа — наблюдается ряд размытых максимумов, относящихся соответственно к структурам бемита  $\text{AlOOH}$  и  $\gamma\text{-FeOOH}$ , изоструктурного бемиту. Образец сравнения — гидроксид хрома — аморфен. Борная кислота (гидроксид бора) имеет кристаллическую структуру. В качестве примера на рис. 2 представлены дифрактограммы гидроксида алюминия и ПВС с гидроксидом алюминия до и после прогрева. Общая закономерность заключается в том, что на дифрактограммах ПВС с гидроксидами трехвалентных элементов отсутствуют дифракционные максимумы гидроксидов. Из этих данных можно заключить, что в ПВС затруднено образование кристаллических частиц гидроксидов алюминия, бора и железа.

Дифрактограммы гидроксидов двухвалентных металлов показывают, что все они, кроме гидроксида бериллия, имеют хорошо выраженную кристаллическую структуру. В пленках ПВС с гидроксидами наблюдаются слабые дифракционные максимумы, наиболее выраженные у образца с гидроксидом магния. Необходимо отметить, что только на его дифрактограмме эти дифракционные максимумы совпадают с максимумами соответствую-

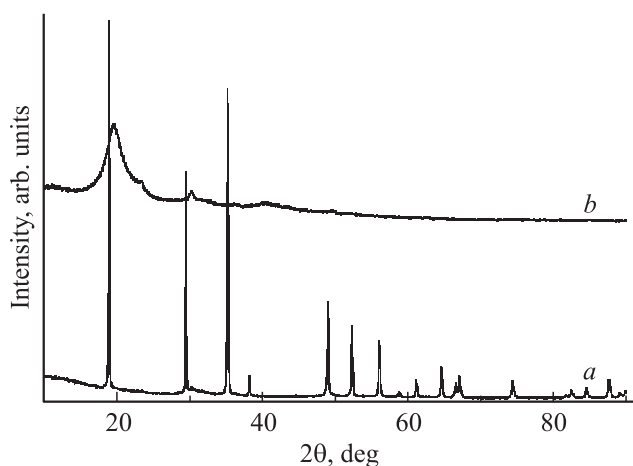


Рис. 3. Дифрактограммы образца сравнения  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (a) и  $\text{PVC}-\text{Cd}(\text{OH})_2$  (b).

ющего гидроксида. На дифрактограмме  $\text{PVC}$  с  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  максимумы обусловлены дифракцией на частицах оксида цинка, а у  $\text{PVC}$  с  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  присутствуют максимумы, происхождение которых не очевидно. Так же как и в случае с гидроксидами трехвалентных элементов, из данных рентгенофазового анализа следует, что при синтезе в  $\text{PVC}$  в разной степени затруднена кристаллизация гидроксидов двухвалентных металлов. Иллюстрацией этого могут служить дифрактограммы  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  и  $\text{PVC}-\text{Cd}(\text{OH})_2$ , представленные на рис. 3. Появление фазы  $\text{ZnO}$  в  $\text{PVC}$  можно объяснить побочным процессом — гидролизом исходного растворимого соединения цинка.

В ИК-спектрах представляет интерес область валентных колебаний  $\text{OH}$ - групп  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ . У гидроксидов кадмия, магния и цинка в согласии с литературными данными [8–16] здесь наблюдаются узкие полосы колебаний, у гидроксидов остальных элементов,  $\text{PVC}$  и комплексов  $\text{PVC}$  — широкая полоса, свидетельствующая об образовании различных ассоциатов. Эти данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа. Потеря кристалличности неорганических соединений при их синтезе в  $\text{PVC}$  сопровождается исчезновением узких полос ИК-поглощения. Примером могут служить ИК-спектры  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{PVC}-\text{Zn}(\text{OH})_2$  (рис. 4).

Характерной чертой спектров КР композиций  $\text{PVC}$  с гидроксидами цинка и всех трехвалентных элементов является появление в них дополнительно к полосам, наблюдающимся в исходном  $\text{PVC}$ , одной новой полосы. В  $\text{PVC}$  с борной кислотой это полоса при  $785\text{ cm}^{-1}$ , в  $\text{PVC}$  с гидроксидом хрома — широкая полоса при  $525\text{ cm}^{-1}$ . В  $\text{PVC}$  с гидроксидом алюминия полоса при  $462\text{ cm}^{-1}$  появляется после прогрева. Интенсивность комбинационного рассеяния в образцах с гидроксидом железа очень мала по сравнению с наблюдаемой для других образцов, по-видимому из-за сильного поглощения. Возможно, по этой причине на них сначала не удается наблюдать дополнительную полосу в спектре

КР. С течением времени спектр образца сильно изменяется. После хранения при комнатных условиях в течение нескольких месяцев в нем проявляется дополнительная полоса при  $330\text{ cm}^{-1}$ .

В спектрах КР гидроксидов бериллия, кадмия и магния присутствуют две линии в области  $100-500\text{ cm}^{-1}$ . У композиций  $\text{PVC}$  с гидроксидами бериллия и кадмия эти линии не наблюдаются. В  $\text{PVC}$  с  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  они становятся очень слабыми. У  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  наблюдаются три линии (рис. 5). В  $\text{PVC}$  с  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  сохраняется одна из них с рамановским сдвигом  $178\text{ cm}^{-1}$ . Ее нельзя отнести к имеющейся фазе кристаллического оксида цинка. Вакуумный прогрев образца не оказывает на нее влияния.

По нашему мнению, появление одной новой линии в спектрах КР композиций свидетельствует об образовании в них цепей неорганических полимеров, представленных на рис. 1. В случае  $\text{PVC}$  с борной кислотой

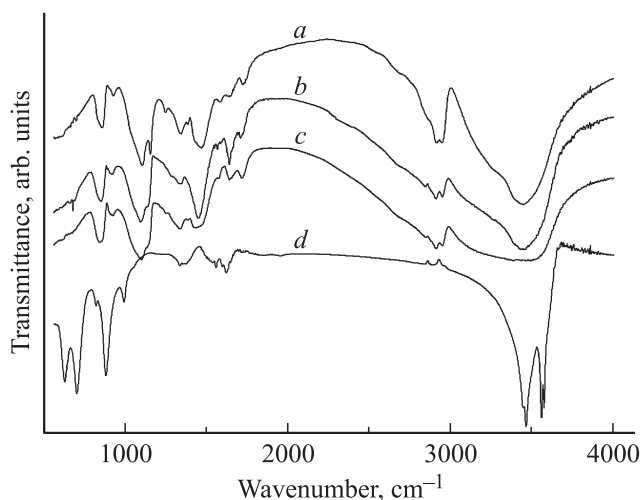


Рис. 4. ИК-спектры пропускания  $\text{PVC}$  (a),  $\text{PVC}-\text{Zn}(\text{OH})_2$  до (b) и после (c) прогрева и образца сравнения  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (d).

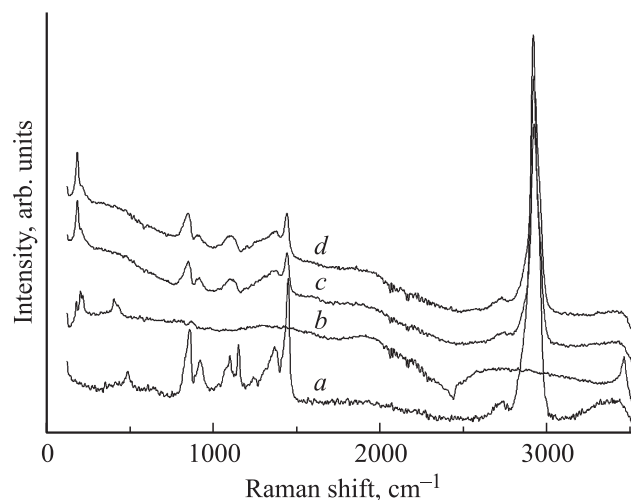


Рис. 5. Спектры КР  $\text{PVC}$  (a), образца сравнения  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (b) и  $\text{PVC}-\text{Zn}(\text{OH})_2$  до (c) и после (d) прогрева.

данные КР подтверждаются также наблюдавшимся нами появлением в ИК-спектре поглощения полосы при  $768\text{ cm}^{-1}$ , обусловленной, согласно [7], колебаниями в цепях  $-\text{B}-\text{O}-\text{B}-$ . Ее интенсивность возрастает при прогреве.

Мы считаем, что в случае с гидроксидом цинка неорганический полимер представляет собой гидратированный аморфный оксид с цепочечной структурой:  $-(\text{Zn}-\text{O})_n-\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При его вакуумном прогреве молекулы воды удаляются. При этом в ИК-спектре происходит уменьшение интенсивности полосы  $1630\text{ cm}^{-1}$ , которую можно отнести к деформационным колебаниям молекул воды, связанных с полимерным оксидом цинка. Уменьшение интенсивности ИК-полос поглощения в районе  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ , обусловленных колебаниями связанных молекул воды, наблюдалось нами также после прогрева ПВС с другими гидроксидами.

Еще одной важной особенностью спектров КР всех композиций являются изменения в области  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ , где находится полоса, относящаяся к валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{OH}$  ПВС [17]. Этот эффект можно расценивать как наиболее весомое свидетельство образования комплексов ПВС с рассмотренными гидроксидами.

Как уже отмечалось, температуры дегидратации гидроксидов бериллия и магния лежат выше температуры дегидратации ПВС. Температура дегидратации гидроксида кадмия примерно совпадает с ней. При дегидратации ПВС образуется полиацетилен, являющийся модельным органическим полупроводником. Из-за отсутствия гидроксильных групп он не может образовывать комплексы. Получить данные о структуре неорганической составляющей в дегидратированном ПВС затруднительно. Исследованию спектров КР мешает фон, а спектры ИК-поглощения обычно менее информативны. Из всех исследованных нами материалов наиболее четко было выражено смещение низкочастотного максимума от  $835$  к  $790\text{ cm}^{-1}$  у  $\text{PVS}-\text{Be}(\text{OH})_2$  в результате прогрева. Такое же положение имеет максимум полосы поглощения оксида бериллия, полученного нами в результате прогрева  $\text{Be}(\text{OH})_2$  до  $870\text{ K}$ . Это означает, что оксид бериллия в аморфном состоянии образуется в дегидратированном ПВС. Образец остается при этом оптически однородным.

#### 4. Заключение

На наш взгляд, полученные результаты свидетельствуют об образовании комплексов ПВС с гидроксидами бериллия, магния, цинка, кадмия, алюминия, хрома и железа. Последний из них является неустойчивым. В их свойствах наблюдаются как общие черты, так и особенности. Появление одной дополнительной полосы в спектрах КР ПВС с гидроксидами/оксидами цинка, алюминия, хрома и бора рассматривается нами как подтверждение цепочечной структуры этих соединений

в ПВС. Эти материалы, на наш взгляд, являются представителями большого класса соединений комплексобразующих органических полимеров с нерастворимыми неорганическими веществами, которые могут найти практическое применение.

#### Список литературы

- [1] М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [2] С.Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1960). Т. 1. 552 с.
- [3] А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. Водорастворимые полимеры. Химия, Л. (1979). 144 с.
- [4] И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, Ю.А. Чесалов. ФТТ. **54**, 8, 1591 (2012).
- [5] В.Ф. Разумов. Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 2, 223 (2012).
- [6] Д.Ю. Парашук, А.И. Кокорин. Рос. хим. журн. **52**, 6, 107 (2008).
- [7] M. Senel, A. Bozkurt, A. Baykal. Ionics **13**, 4, 263 (2007).
- [8] M. Seredych, O. Mabayoje, M.M. Kolesnik, V. Krstic, T.J. Badosz. J. Mater. Chem. **22**, 16, 7970 (2012).
- [9] J. Zhu, Q. Xuefeng. Solid State Sci. **10**, 11, 1577 (2008).
- [10] G. Zou, R. Liu, W. Chen. Mater. Lett. **61**, 10, 1990 (2007).
- [11] F. Zhang, H. Zhang, Zh. Su. Appl. Surf. Sci. **253**, 18, 7393 (2007).
- [12] J. Wu, H. Yan, X. Zhang, L. Wei, X. Liu, B.J. Xu. Colloid Interface Sci. **324**, 1–2, 167 (2008).
- [13] X.-F. Wu, G.-Sh. Hu, B.-B. Wang, Y.-F. Yang. J. Cryst. Growth **310**, 2, 457 (2008).
- [14] B. Li, Y. Zhang, Y. Zhao, Zh. Wu, Zh. Zhang. Mater. Sci. Eng. A **452–453**, 302 (2007).
- [15] D. An, L. Wang, Y. Zheng, Sh. Guan, X. Gao, Y. Tian, H. Zhang, Z. Wang, Y. Liu. Colloids Surf. A **348**, 1–3, 9 (2009).
- [16] I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janusz. Appl. Surf. Sci. **252**, 12, 4071 (2006).
- [17] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. ФИЗМАТЛИТ, М. (2001). 656 с.