

Комплексное соединение поливиниловый спирт–титановая кислота/оксид титана

© И.Ю. Просанов

Институт Химии Твердого Тела и Механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2012 г.)

Получено комплексное соединение поливиниловый спирт–титановая кислота. Проведены его исследования методами КР- и ИК-спектроскопии, рентгенофазового и синхронного термического анализа. Утверждается, что оно представляет собой интерполимерный комплекс поливинилового спирта с гидратированным оксидом титана.

1. Введение

В структуре поливинилового спирта (ПВС) имеются регулярно расположенные гидроксильные группы, благодаря чему его можно использовать как шаблон для построения цепей неорганических полимеров. Гидроксиды некоторых элементов можно рассматривать как координационные полимеры [1]. Проводя их синтез и полимеризацию в ПВС можно попытаться получить одномерные структуры с необычными физико-химическими свойствами [2]. Такой подход был использован нами в данной работе для получения комплекса ПВС–титановая кислота. Проводя его дегидратацию можно далее попытаться получить интерполимерный комплекс ПВС с полимерным оксидом титана. Оксид титана находит широкое практическое применение [3]. Большое число работ посвящено синтезу частиц оксида титана и структур на его основе, в том числе и созданию гибридных материалов [4–11]. В связи с этим представляет интерес получение оксида титана с необычным строением.

Известно, что соединения титана взаимодействуют с ПВС, что приводит к его сшивке и образованию геля [12–15]. Считают, что в результате такого взаимодействия образуются поливинилтитановые эфиры. При этом возникают как валентные, так и координационные связи между атомом титана и ПВС [13,15]. На каждый атом титана в таких соединениях приходится от двух до шести звеньев ПВС [15]. С другой стороны, взаимодействие ПВС с некоторыми другими соединениями, например с гидроксидом меди, трактуется как образование чисто комплексных соединений [12–14]. Мы полагаем, что таким же образом следует рассматривать и взаимодействие титановой кислоты с ПВС.

2. Техника эксперимента

В экспериментах использовался ПВС марки 11/2 российского производства, 25% водный раствор аммиака „осч“ и раствор $Ti(SO_4)_2$ „чда“. 6 ml 15% раствора $Ti(SO_4)_2$ смешивалось с 50 ml 1% водного раствора

ПВС. Этот состав выливался в чашку Петри и высушивался при температуре 320 К. Расчетное соотношение реагентов составляло один атом титана на три звена ПВС. Полученные пленки обрабатывались водным раствором аммиака, промывались дистиллированной водой и сушились при 320 К. В результате получались непрозрачные и хрупкие слои светло-коричневого оттенка. Для сравнения использовался образец белого цвета, осажденный аммиаком из 15% раствора $Ti(SO_4)_2$, промытый и высушенный в аналогичных условиях.

Рентгенофазовый анализ производился на дифрактометре D8 Advance с $Cu-K\alpha$ излучением. ИК спектры регистрировались на Фурье-спектрометре Infracum FT-801 с разрешением 4 cm^{-1} на образцах, полученных по стандартной методике прессованием с KBr. Спектры КР получены на Фурье-спектрометре RFS 100/S. Возбуждение производилось с помощью линии 1064 нм Nd : YAG лазера. Разрешающая способность — 4 cm^{-1} .

Синхронный термический анализ проводился на приборе STA 449F1 „Jupiter“, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C в токе аргона (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).

3. Результаты и их обсуждение

Данные синхронного термического анализа показали, что при прогреве образца сравнения до 875 К. Изменение его массы составило 14%. Основной вклад в изменение массы ($\sim 95\%$) дает дегидратация. Наблюдалось также выделение небольших количеств аммиака, углекислого газа и кислорода. Из этого можно сделать вывод, что образец сравнения в основной массе представляет собой смесь титановых кислот H_4TiO_4 и H_2TiO_3 . В дальнейшем будем называть эту смесь просто титановой кислотой.

На рис. 1 представлены температурные зависимости выделения паров воды и теплового эффекта для образца

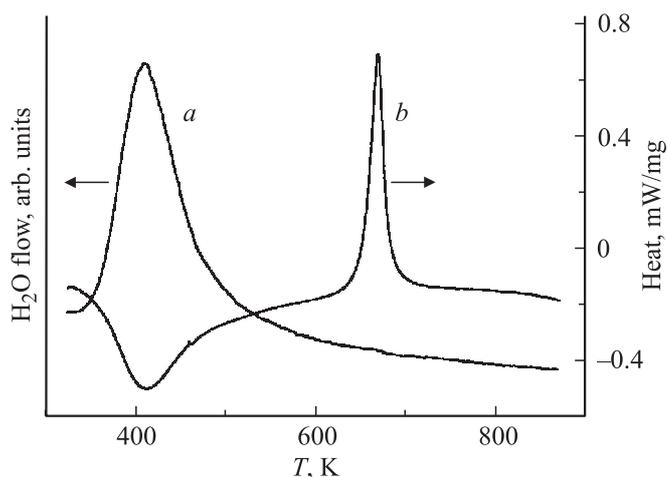


Рис. 1. Температурные зависимости выделения паров воды (а) и теплового эффекта (б) в титановой кислоте.

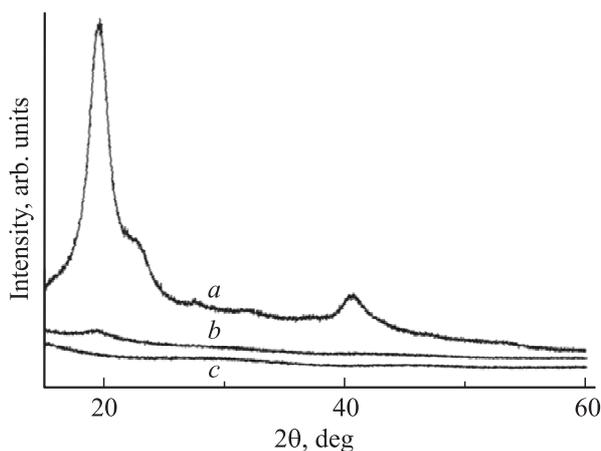


Рис. 2. Дифрактограммы ПВС до (а) и после (б) химической обработки и образца сравнения (с).

сравнения. Они показывают, что дегидратация протекает с заметной скоростью при температуре свыше 375 К. Это значительно ниже температуры дегидратации ПВС (475 К) [12]. Обращает внимание тепловой эффект в районе 675 К. Мы связываем его с переходом оксида титана из аморфной фазы в кристаллическую, происходящим в этой области [16].

На рис. 2 представлены дифрактограммы образца сравнения и ПВС до и после химической обработки. Они позволяют заключить, что образец сравнения аморфен, химическая обработка ПВС приводит к деградации его кристаллической структуры и образованию аморфного продукта. Такое поведение характерно для комплексов ПВС, в частности, для комплекса с хлоридом титана [17].

В спектре КР-образца сравнения (рис. 3, *d*) наблюдаются широкие полосы в области $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Они также наблюдаются в спектре ПВС после химической обработки. В этом спектре присутствуют и группы полос ПВС в областях $800\text{--}950$, $1300\text{--}1450$ и $2650\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$

практически в неизменном виде (рис. 3, *b*). Это позволяет заключить, что рассматриваемый нами материал представляет собой ПВС содержащий аморфную титановую кислоту. Взаимодействие между этими двумя компонентами обнаруживается в изменении спектра в районе $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связи С–ОН ПВС. Этот эффект является свидетельством образования комплексов ПВС с титановой кислотой.

В ИК-спектрах ПВС после химической обработки обнаруживаются значительные изменения (рис. 4). Исчезает полоса 1140 cm^{-1} , обусловленная кристаллическостью ПВС, а так же полосы 916 и 850 cm^{-1} по которым можно судить о соотношении синдио- и изотактических последовательностей [12]. Это означает, что в полученном материале не содержится ПВС не связанного с титановой кислотой. Сильно изменяется форма полосы валентных колебаний ассоциированных

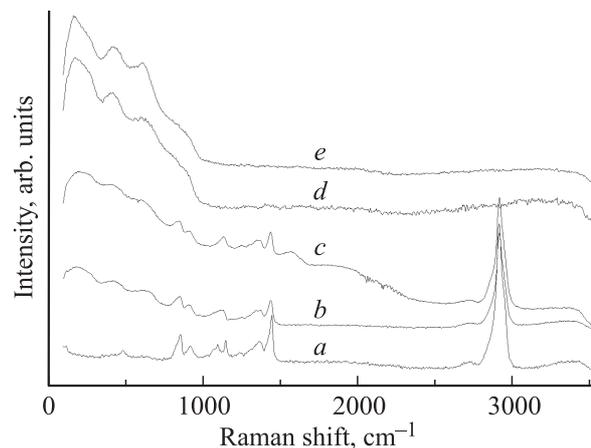


Рис. 3. Спектры КР ПВС (а), комплекса ПВС–титановая кислота до (б) и после (с) прогрева, и образца сравнения до (д) и после (е) прогрева.

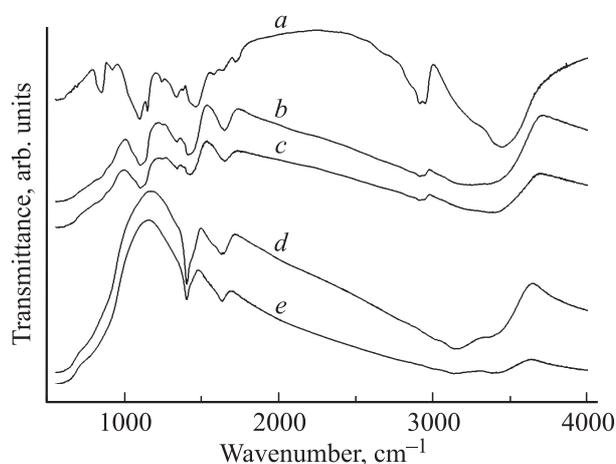


Рис. 4. ИК-спектры ПВС (а), комплекса ПВС–титановая кислота до (б) и после (с) прогрева и титановой кислоты до (д) и после (е) прогрева.

ОН групп в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Появляется характерное для спектра титановой кислоты плавное уменьшение пропускания с возрастанием волнового числа. Оно может быть обусловлено частотной зависимостью интенсивности рассеяния на неоднородностях структуры, а так же дисперсией показателя преломления частиц образца в матрице КВr. Происходит некоторое изменение формы и соотношения других полос поглощения ПВС. Вместе с тем, можно отметить, что изменения полос 1094 и 1330 см^{-1} относящихся к валентным и деформационным колебаниям спиртовых групп ПВС не столь значительны, как можно было бы ожидать при образовании поливинилтитанового эфира. Таким образом, данные КР- и ИК-спектроскопии показывают, что правильнее говорить об образовании комплексного соединения ПВС с титановой кислотой. Подобный же вывод об образовании комплекса был сделан в [17] при изучении ПВС с добавкой TiCl_3 на основе анализа данных ИК-спектроскопии.

Существует мнение, что титановые кислоты можно рассматривать как гидратированные формы оксида титана [16]. Для ИК-спектров таких соединений характерно наличие полосы деформационных колебаний воды в районе 1600 см^{-1} , тогда как у гидроксокомплексов присутствует полоса поглощения деформационных колебаний группы металл–гидроксил ниже 1200 см^{-1} . Такой полосы ни в образце сравнения, ни в комплексе с ПВС не наблюдается. Полоса же деформационных колебаний воды присутствует в обоих образцах. ИК-спектр образца сравнения (рис. 4, *d*) аналогичен описанному в литературе спектрам частиц TiO_2 [18,19]. В нем наблюдаются полоса валентных колебаний ассоциированных ОН групп в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, полоса деформационных колебаний воды 1630 см^{-1} , полоса колебаний остаточных групп NH_4^+ на 1400 см^{-1} и широкая полоса колебаний Ti–O связей в области низких частот. Отсюда можно сделать вывод, что комплекс ПВС с титановой кислотой по существу представляет собой комплекс ПВС с гидратированным оксидом титана. На рис. 5 представлена предположительная структура этого комплекса.

Была изучена возможность дегидратации комплекса ПВС–титановая кислота. На рис. 6 представлена температурная зависимость выделения паров воды из комплекса. Для сравнения повторно приведена аналогичная зависимость для титановой кислоты. Видно, что

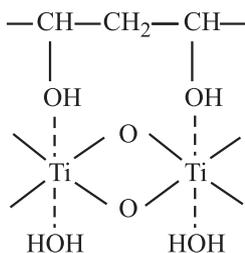


Рис. 5. Предполагаемая структура комплекса ПВС–титановая кислота.

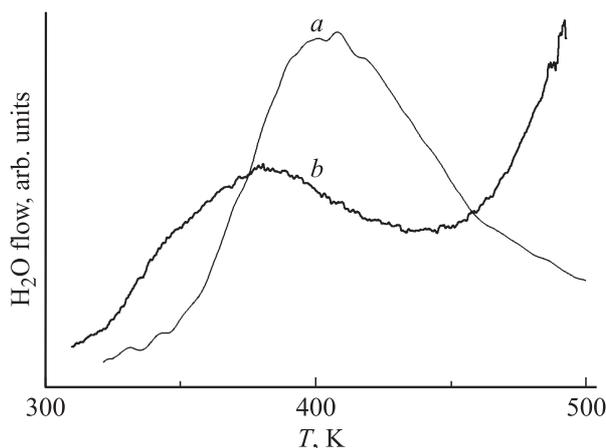


Рис. 6. Температурные зависимости выделения паров воды из титановой кислоты (*a*) и комплекса ПВС с титановой кислотой (*b*).

происходит смещение пика дегидратации в ПВС на $20\text{--}30$ градусов в область низких температур. Исходя из этих данных, мы производили прогрев комплекса в вакууме ($p \sim 1\text{ Па}$) при температуре 435 К в течение 1 ч . Потеря массы образца составила 11% . Расчетная величина при переходе $\text{PVC-H}_4\text{TiO}_4$ в PVC-TiO_2 — 12% . При прогреве образца сравнения в таких же условиях потеря массы составила 19% . Расчетное значение для полной дегидратации H_4TiO_4 — 31% , для H_2TiO_3 — 18% . В ИК-спектре титановой кислоты после прогрева наблюдается уменьшение интенсивности полос обусловленных наличием воды (рис. 4, *e*). По ИК-спектру комплекса с ПВС (рис. 4, *c*) трудно сделать определенное заключение. С одной стороны, после прогрева происходит заметное изменение формы полосы валентных колебаний ассоциированных ОН групп. С другой стороны, существенного изменения полосы деформационных колебаний воды в районе 1630 см^{-1} не наблюдается. В спектре КР комплекса появляется фон, возрастающий в области меньших сдвигов (рис. 3, *c*). Появление фона в спектре КР наблюдалось ранее [20] при дегидратации ПВС. В спектре КР титановой кислоты значительных изменений нет (рис. 3, *d*). Это еще раз подтверждает вывод, что титановая кислота является гидратированной формой оксида титана, структура которого и определяет вид спектра КР.

4. Заключение

Данные синхронного термического анализа, КР- и ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании интерполимерного комплекса ПВС с гидратированным полимерным оксидом титана. Такие материалы, состоящие из взаимопроникающих сетей органического и неорганического полимеров, представляют интерес для молекулярной электроники.

Список литературы

- [1] Ю.С. Черкинский. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Химия, Л. (1967). 224 с.
- [2] И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, Ю.А. Чесалов. ФТТ **54**, 1591 (2012).
- [3] X. Chen, S.S. Mao. Chem. Rev. **107**, 2891 (2007).
- [4] A.I. Kuznetsov, O. Kameneva, N. Bityurin, L. Rozes, C. Sanchez, A. Kanaev. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1248 (2009).
- [5] J. Yu, T. Ma, Sh. Liu. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 3491 (2011).
- [6] E. da Costa, P.P. Zamora, A.J.G. Zarbin. J. Colloid Interface Sci. **368**, 121 (2012).
- [7] S. Aryal, Ch.K. Kim, K.-W. Kim, M.S. Khil, H.Y. Kim. Mater. Sci. Eng. C **28**, 75 (2008).
- [8] Yu. Haga, H. An, R. Yosomiya. J. Mater. Sci. **32**, 3183 (1997).
- [9] P.A. van Hal, M.P.T. Christiaans, M.M. Wienk, J.M. Kroon, R.A.J. Janssen. J. Phys. Chem. B **103**, 4352 (1999).
- [10] J.S. Salafsky. Phys. Rev. B **59**, 10885 (1999).
- [11] J. Zhang, X. Ju, B. Wang, Q. Li, T. Liu, T. Hu. Synth. Met. **118**, 181 (2001).
- [12] М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [13] С.Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1960). 552 с.
- [14] А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. Водорастворимые полимеры. Химия, Л. (1979). 144 с.
- [15] F. Shmidt. Angew. Chem. **64**, 536 (1952).
- [16] J. Barksdale. Titanium. Its occurrence, chemistry, and technology. Ronald press company, N.Y. (1949). 591 с.
- [17] M. Abdelaziz, M.M. Ghannam. Physica B **405**, 954 (2010).
- [18] L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang. Materials Research Bulletin **41**, 1596 (2006).
- [19] M. Kanna, S. Wongnawa. Mater. Chem. Phys. **110**, 166 (2008).
- [20] И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко. ФТТ **52**, 2056 (2010).