

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 2, с. 323–326

УДК 541.64.539.199

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССАХ, КОНТРОЛИРУЕМЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПСЕВДОМАТРИЦАМИ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ<sup>1</sup>

© 1997 г. А. А. Литманович, И. М. Паписов

Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет)  
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 04.06.96 г.

Принята в печать 20.06.96 г.

Базируясь на идее о сходстве контролируемых макромолекулами процессов полимеризации (матричная полимеризация) и формирования частиц новой фазы, предложены варианты модели псевдоматричного процесса, в котором взаимное узнавание макромолекулы и растущей частицы сопровождается прекращением роста последней из-за экранирования поверхности полимером. Получены уравнения, связывающие средний размер образующихся частиц и их распределение по размерам с термодинамическими параметрами взаимодействия макромолекула–частица. Показано, что уже при очень слабых взаимодействиях, сравнимых по величине с энергией теплового движения (для металлов это составляет доли процента от величины поверхностной энергии), должны получаться частицы порядка нанометра в поперечнике и с очень узким распределением по размерам. Этот вывод согласуется с полученными ранее экспериментальными данными о размерах частиц новой фазы, например золей металлов, формирующихся в растворах полимеров. Уравнения могут быть использованы для количественных расчетов энергетических параметров взаимодействия полимер–частица и направленного синтеза нанокомпозитов, включающих полимер и частицы заданного размера.

Полимерные растворы и гели широко используются как среда, активно влияющая на размеры формирующихся в результате физической или химической конденсации частиц новой фазы (получение фотоэмulsionий, различных золей и т.п.). В присутствии макромолекул возможно образование и стабилизация малых частиц с поперечником до нескольких нанометров и даже меньше нанометра. Например, в водных растворах различных полимеров получают золи благородных металлов [1–3], никеля [4–6], причем распределение малых частиц по размерам в ряде случаев оказывается очень узким [1, 6]. Подобные материалы, включающие полимер и малые частицы, принадлежат к классу нанокомпозитов. Методы синтеза и свойства таких материалов интенсивно исследуются в связи с их уникальными особенностями, которые находятся в прямой связи с размерами частиц. Однако при обсуждении возможных причин влияния полимера на размеры частиц формирующейся фазы не принимается во внимание

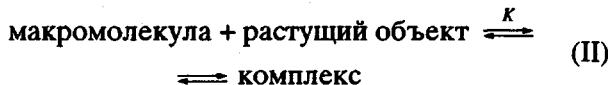
кооперативный характер взаимодействия макромолекул с поверхностью частиц.

В данной работе предпринята попытка установления количественных соотношений между условиями формирования новой фазы в присутствии макромолекул и размерами образующихся частиц этой фазы. Отправной точкой послужила идея о принципиальном сходстве таких процессов с матричной полимеризацией, если макромолекула способна нековалентно взаимодействовать с поверхностью частиц [4–7]. Такое сходство в первую очередь определяется кооперативностью систем нековалентных межмолекулярных связей между макромолекулой–матрицей и соответственно растущей “дочерней” целью (в матричной полимеризации) либо поверхностью растущей частицы (в рассматриваемом процессе формирования новой фазы). В обоих случаях системы связей могут быть представлены схемой



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32133а).

где А и В – обладающие сродством друг к другу атомы или группы атомов, принадлежащие соответственно матрице и растущему объекту, т.е. дочерней цепи или поверхности частицы. Устойчивость продуктов взаимодействия прогрессивно растет с увеличением размера компонента комплекса, определяющего длину последовательности связей А…В. Эту устойчивость можно характеризовать константой равновесия  $K$  в реакции



При условии, что размер макромолекулы-матрицы больше размера растущего объекта, т.е. дочерней цепи или частицы (в последнем случае это означает, что при взаимном насыщении макромолекула может связать более одной частицы).

$$K = K^x \quad (1)$$

Здесь

$$K_1 = \exp(-\Delta G_1/RT), \quad (2)$$

где  $\Delta G_1$  – суммарная средняя энергия образования ( $i+1$ -й) межмолекулярной связи А…В после  $i$ -й, а  $x$  равно степени полимеризации растущей цепи [8–11] или пропорционально площади поверхности частицы [12] в зависимости от типа объекта взаимодействия. Вид уравнения (1) не зависит от того, идеальна система межмолекулярных связей или содержит дефекты типа свободных фрагментов любого из компонентов комплекса [12].

Природа нековалентных межмолекулярных взаимодействий в комплексе (схема I) может быть любой (электростатические взаимодействия, водородные связи и т.п.). В случае взаимодействия полимера с поверхностью энергия  $\Delta G_1$  может быть выражена в терминах изменения свободной поверхностной энергии частицы при комплексообразовании. Так как абсолютные величины  $\Delta G_1$  при любых типах нековалентных взаимодействий как правило малы, при малых  $x$  величина константы равновесия  $K$  мала, и сколько-нибудь устойчивый комплекс матрицы и растущего объекта образоваться не может. Однако с увеличением размера растущего объекта  $K$  быстро растет и в некотором интервале значений  $x$  (“критический” размер дочерней цепи или частицы) становится возможным взаимное узнавание матрицы и растущего объекта. Это узнавание выражается в образовании достаточно устойчивого комплекса.

После узнавания рост объекта может или продолжиться, или по какой-либо причине прекратиться. Так как макромолекула матрицы может контролировать рост объекта только после узнавания, в первом случае процесс является матричным. Феномен молекулярного узнавания в интерполимерных взаимодействиях и его роль в матрич-

ной полимеризации подробно проанализированы в обзора [9, 12].

Если же после узнавания рост объекта прекращается, то макромолекула “матрицы” оказывается неспособной контролировать процесс формирования объекта и, строго говоря, не может называться матрицей. Тем не менее она через узнавание растущего объекта контролирует его размер; поэтому, имея дело с подобными процессами, целесообразно использовать термины “псевдоматричный” и “псевдоматрица”.

Для вывода уравнений, связывающих размер и распределение по размерам частиц новой фазы с условиями проведения псевдоматричного процесса, рассмотрим “судьбу” растущей частицы, выделив две основных стадии: начальный рост частицы в растворе без контакта с макромолекулами и взаимное узнавание частицы и макромолекулы с образованием их комплекса, в котором рост частицы прекращается из-за экранирования ее поверхности макромолекулой.

В обоснование последней стадии можно привести данные [4–6] о том, что частицы никеля, полученные в присутствии поливинилпирролидона, стабильны и не окисляются на воздухе в течение нескольких месяцев, тогда как обычно мелкодисперсный никель быстро окисляется, т.е. экранирование поверхности частиц достаточно эффективно.

Основываясь на предложенной модели можно получить численное дифференциальное распределение  $n(r)$  растущих частиц по размеру  $r$  через вероятность обрыва ее роста  $p(r)$ . Для простоты будем полагать, что частицы имеют сферическую форму, тогда  $r$  – радиус частицы.

Предположим, что рост частицы представляет собой последовательное присоединение элементарных блоков (в случае полимерметаллических композитов – атомов металла). Пусть вероятность обрыва роста частицы на шаге  $m$  равна  $p_m$ . Тогда интегральная функция распределения растущих частиц по размерам  $P_m$ , очевидно, записывается в виде

$$P_m = \prod_{i=1}^m (1 - p_i), \quad (3)$$

а тех, что уже не могут больше расти, как

$$Q_m = 1 - P_m \quad (4)$$

Поэтому дифференциальное распределение растущих частиц по размерам может быть записано как

$$n(m) = \frac{d}{dm} Q_m = \frac{d}{dm} \left[ 1 - \exp \left( \sum_{i=1}^m \ln (1 - p_i) \right) \right] \quad (5)$$

В непрерывном случае уравнение (5) переходит в следующее:

$$n(r) = \frac{d}{dr} \left[ 1 - \exp \left( \int_0^r \ln(1 - p(r)) dr \right) \right] \quad (6)$$

Несложно убедиться, что выражение (6) является тождеством, основанным на хорошо известной формуле условной вероятности.

Для оценки  $p(r)$  рассмотрим равновесие (II), где растущим объектом является частица. Очевидно, что

$$K = \frac{p(r)}{(1 - p(r))F(c)}, \quad (7)$$

где  $F(c)$  – функция концентрации макромолекул. Примем для простоты, что процесс протекает в большом избытке макромолекул по отношению к растущим частицам, т.е.  $F(c)$  зависит только от исходной осново-мольной доли  $c_0$ . Тогда есть три возможности оценить  $F(c)$ , а именно, считать ее равной концентрации макромолекулярных клубков (а), концентрации звеньев (б) или объемной доле клубков (в)

$$F(c) = c_0/N \quad (8a)$$

$$F(c) = c_0 \quad (8b)$$

$$F(c) = c_0 N^{3v-1}, \quad (8c)$$

где  $N$  – степень полимеризации,  $v$  – показатель степени в зависимости линейного размера клубка от  $N$  (в частности, объемная доля клубков пропорциональна  $N^{0.8}$  в случае хорошего растворителя и  $N^{0.5}$  – в случае  $\theta$ -растворителя).

Наконец, константа равновесия в уравнении (7) может быть записана в виде, аналогичном выражению (1)

$$K = K_1^{r^2} \quad (9)$$

Объединяя уравнения (7)–(9), получаем для вероятности обрыва

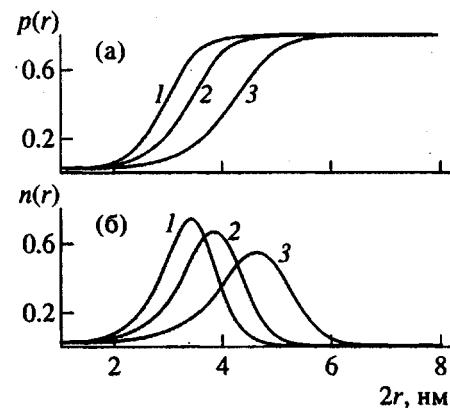
$$p(r) = \frac{c_0 K_1^{r^2}}{N} / \left( 1 + \frac{c_0 K_1^{r^2}}{N} \right) \quad (10a)$$

$$p(r) = c_0 K_1^{r^2} / (1 + c_0 K_1^{r^2}) \quad (10b)$$

$$p(r) = c_0 N^{3v-1} K_1^{r^2} / (1 + c_0 N^{3v-1} K_1^{r^2}) \quad (10c)$$

и распределения частиц по размерам

$$n(r) = \ln \left( 1 + \frac{c_0 K_1^{r^2}}{N} \right) \exp \left( - \int_0^r \ln \left( 1 + \frac{c_0 K_1^{r^2}}{N} \right) dr \right) \quad (11a)$$



Зависимости вероятности обрыва от размера частиц (а) и численные функции распределения их по размерам (б), рассчитанные по уравнению (11б) при  $c_0 = 0.01$  и значениях  $K_1 = 1.7$  (1), 1.5 (2) и 1.3 (3).

$$n(r) = \ln(1 + c_0 K_1^{r^2}) \exp \left( - \int_0^r \ln(1 + c_0 K_1^{r^2}) dr \right) \quad (11b)$$

$$n(r) = \ln(1 + c_0 N^{3v-1} K_1^{r^2}) \times \\ \times \exp \left( - \int_0^r \ln(1 + c_0 N^{3v-1} K_1^{r^2}) dr \right) \quad (11b)$$

Очевидно, что если макромолекулы не находятся в большом избытке по отношению к растущим частицам, то необходимо дополнительное интегрирование по  $F(c)$ .

Для примера на рисунке представлены зависимости  $p(r)$  и  $n(r)$  для случая (б) при разных значениях параметров модели ( $K_1$ ). Значение  $K_1 = 1.5$  соответствует выигрышу в свободной энергии при образовании комплекса порядка  $5 \times 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup> (т.е. порядка долей процента от характерного значения удельной поверхностной энергии на границе раздела металл–вода для случая получения композитов типа полимер–металл). В пересчете на звено полимера это соответствует энергии взаимодействия порядка долей  $kT$ . Уже такие незначительные энергетические параметры обеспечивают получение в псевдоматричном процессе частиц с поперечником порядка нанометра и очень узким распределением по размерам: максимум наблюдается на кривой даже численного дифференциального распределения (см. рисунок).

Средний размер частиц в предлагаемой модели выражается очень просто

$$\bar{r}^2 = \frac{\alpha \ln N - \ln c_0}{\ln K_1}, \quad (12)$$

где  $\alpha$  равна 1, 0 или  $1 - 3v$  для случаев а–в соответственно. Несложно видеть, что эти случаи описывают разные типы зависимости размера частиц от степени полимеризации: с ростом  $N$  размер частиц растет (а), не меняется (б) или уменьшается (в), что допускает прямую экспериментальную проверку. Кроме того, по формуле (12) легко рассчитать значения  $\Delta G_1$ , зная из эксперимента средний размер образующихся частиц. Если известна зависимость среднего размера частиц от температуры при синтезе, можно рассчитывать также значения  $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$ .

Следует отметить, что взаимодействия типа  
полимер + олигомер = поликомплекс (IIa)

количественно описываются моделью адсорбции цепей олигомера на непрерывном одномерном адсорбенте – полимере [8, 9, 12]. Поэтому логично ожидать, что из трех рассмотренных вариантов взаимодействие полимер–частица также должно удовлетворительно описываться аналогичной моделью, т.е. уравнениями, соответствующими случаю б.

Таким образом, стабилизация малых частиц формирующейся в присутствии макромолекул новой фазы и узкое распределение этих частиц по размерам получают простое и естественное объяснение. Выведенные соотношения позволяют рассчитывать термодинамические параметры взаимодействия полимер–частица из экспериментальных данных и направленно варьировать раз-

мер частиц, изменяя условия синтеза нанокомпозитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. // Tailored Metal Catalysts / Ed. by Ywasawa Y. Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986.
2. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. P. 1117.
3. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. P. 727.
4. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 515.
5. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
6. Papisov I.M., Litmanovich A.A., Bolyachevskaya K.I., Yablokov Yu.S., Prokofiev A.I., Litmanovich O.Ye., Markov S.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 106.
7. Паписов И.М., Осада Е., Окудзаки Х., Ивабуши Т. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 105.
8. Паписов И.М., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 716.
9. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
10. Baranovsky V.Yu., Litmanovich A.A., Papisov I.M., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 969.
11. Tsushida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
12. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 140.

## Preparation of Nanocomposites in the Processes Controlled by Macromolecular Pseudomatrices. A Theoretical Treatment

A. A. Litmanovich and I. M. Papisov

*Moscow State Automobile and Road Institute (Technical University),  
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

**Abstract**—Resting on the similarity between polymerization on a macromolecular template (matrix polymerization) and the formation of the particles of a new phase controlled by a macromolecular template, we suggested a model of a pseudomatrix process, in which the recognition of a macromolecule and a growing particle terminates the particle growth, because the surface of the particle becomes covered by the polymer. Equations relating the mean particle size and the particle size distribution to thermodynamic parameters describing the interaction between the macromolecule and the particle were derived. As a parameter that may be used to describe the interaction, the decrement of specific surface energy of the particle associated with its binding with the macromolecule was used. It was demonstrated that even for very weak interactions that are comparable to the energy of thermal motion (for metals, the energy of thermal motion is not greater than a few tenths of percent of the surface energy) the particles formed must have a cross section of about a nanometer and a very narrow particle size distribution. This conclusion agrees with the experimental data on the dimensions of the particles of a new phase, for example, metal sols formed in polymer solutions. The equations may be used for quantitative calculations of the energy parameters of the polymer–particle interaction and the targeted synthesis of nanocomposites involving a polymer and particles of specified size.