

УДК 541.64.539.199

## УЗНАВАНИЕ И ЗАМЕЩЕНИЕ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ И НАНОЧАСТИЦ<sup>1</sup>

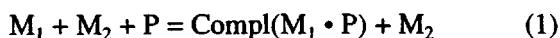
© 1998 г. О. Е. Литманович, А. Г. Богданов, А. А. Литманович, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 24.04.97 г.

Принята в печать 08.07.97 г.

При исследовании восстановления ионов двухвалентной меди до нульвалентного металла в растворах полимеров нами обнаружено, что в системах, включающих наночастицы Р и способные взаимодействовать с их поверхностью макромолекулы разного строения  $M_1$  и  $M_2$ , возможно протекание реакций узнавания по схеме



и замещения



где  $\text{Compl}(M_1 \cdot P)$  и  $\text{Compl}(M_2 \cdot P)$  – комплексы частиц с соответствующими макромолекулами.

Восстановление  $Cu^{2+}$  в водных растворах поливинилпирролидона (ПВП) и разветвленного полиэтиленамина (ПЭИ) приводит к образованию устойчивых в течение 20 суток и более дисперсий наночастиц нульвалентной меди. В системе  $Cu^{2+}$ -ПЭИ наиболее благоприятные условия для формирования таких дисперсий создаются в интервале исходных составов  $2 \leq \text{ПЭИ}/Cu^{2+} \leq \phi_0$  [1], где  $\phi_0 = 5$  – состав полимер-металлического комплекса ионов  $Cu^{2+}$  с ПЭИ при взаимном насыщении компонентов [2]. В системе  $Cu^{2+}$ -ПВП устойчивые дисперсии металлической фазы образуются в интервале соотношений ПВП :  $Cu^{2+} = 1-5$  осново-моль/моль (изменений в УФ-спектрах  $Cu^{2+}$  в присутствии ПВП в исходных растворах мы не наблюдали).

Поперечный размер образующихся наночастиц нульвалентной меди составляет 4–7 нм в растворах ПВП и 7–10 нм в растворах ПЭИ. В соответствии с теорией псевдоматричных процессов эта разница в размерах свидетельствует о большей устойчивости связей макромолекул с поверхностью частиц в случае ПВП [3, 4] (образование наночастиц в подобных процессах объясняют экранированием поверхности растущих частиц макромолекулами при их взаимодействии друг с другом [5]).

Частицы, полученные в присутствии ПВП, характеризуются очень узким распределением по размерам, и размер их со временем не изменяется. Распределение по размерам частиц, полученных в присутствии ПЭИ, со временем становится шире: первичные частицы заметно укрупняются, достигая в поперечнике 30–50 нм. Последнее согласуется с выводом о более слабом взаимодействии частиц с ПЭИ (возможные причины лабильности связи ПЭИ с поверхностью частиц меди обсуждаются в работе [1]).

Если восстановление ионов меди проводить в присутствии двух полимеров, например в условиях, когда ПЭИ :  $Cu^{2+} = 2.5$  (напомним, что ионы меди связываются в комплекс только с ПЭИ), то образующиеся частицы нульвалентной меди имеют такой же размер, как частицы, полученные в присутствии только ПВП, и точно так же себя ведут, т.е. не увеличиваются во времени. Из этого следует, что рост частиц контролируют только макромолекулы ПВП, поскольку они образуют более устойчивый комплекс с поверхностью частиц и успевают прекратить их рост до того, как они достигнут размера, достаточного для связывания с ПЭИ. Иными словами, в данном случае реализуется схема (1).

При введении ПВП в свежеприготовленную дисперсию, полученную восстановлением ионов меди в присутствии только ПЭИ (при таком же компонентном составе в расчете на исходную смесь, что в системе (I)), дальнейший рост частиц прекращается. Это значит, что более сильный комплексообразователь ПВП замещает ПЭИ в комплексе полимер-частица по схеме (2).

Ранее реакции узнавания и замещения типа (1) и (2) наблюдали только при исследовании интерполимерных взаимодействий и матричной полимеризации [6]. Факт обнаружения подобных реакций с участием макромолекул и частиц свидетельствует о принципиальном сходстве нековалентных взаимодействий типа полимер-олигомер и полимер-малая частица. Это дает уверенность в правомерности распространения основных положений

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

теории молекулярного узнавания [6] на взаимодействия макромолекул с малыми частицами и обоснованности основных положений теории псевдоматричных процессов формирования новой фазы в полимерных растворах [3, 4]. По-видимому, механизм замещения и узнавания в системах типа полимер–малая частица аналогичен механизму, предложенному для систем, включающих только макромолекулы [7].

Восстановление ионов меди гидразинбораном проводили в водных растворах полимеров как описано в работе [1]. Концентрация ионов меди в исходных растворах составляла 0.01 моль/л, концентрация ПЭИ (разветвленный, "Polymin", Германия,  $M = 2 \times 10^5$ ) 0.025 осново-моль/л, концентрация ПВП ("Loba", Австрия,  $M = 2 \times 10^4$ ) 0.01–0.05 осново-моль/л. pH растворов до восстановления составлял 5.5–7.0 в зависимости от состава, pH дисперсий после восстановления 7.2–7.8. Размеры частиц определяли на просвечивающем электронном мик-

роскопе JEM-100B-1 ("Jeol") при  $10^5$ -кратном увеличении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
2. Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 118.
3. Papisov I.M., Litmanovich A.A., Polyachevskaya K.I., Yablokov Yu.S., Prokof'ev A.I., Litmanovich O.Ye., Markov S.V. // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 287.
4. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
5. Napper D.H. // J. Colloid. Interfaice. Sci. 1977. V. 58. P. 390.
6. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 140.
7. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 1096.