

УДК 541.64.546.56-121

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА¹

© 2001 г. О. Е. Литманович, А. Г. Богданов, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.
Принята в печать 03.07.2001 г.

Изучено влияние температуры восстановления ионов меди в водном растворе поли-Н-ванилкапролактама на средний размер и распределение по размерам наночастиц металлической меди. Показано, что с ростом температуры размер частиц металла уменьшается вследствие увеличения устойчивости защитного макромолекулярного экрана на их поверхности. Это указывает на доминирующую роль гидрофобных взаимодействий при образовании комплекса полимер–частица в изученной системе.

Одним из распространенных методов получения золей наноразмерных частиц металлов является восстановление ионов соответствующих металлов или их комплексов в полимерных растворах. Прекращение роста частиц металла связывают с экранированием их поверхности полимером. Полагают, что основной причиной экранирования являются гидрофобные взаимодействия макромолекул с поверхностью частиц [1, 2], однако экспериментальные обоснования такого предположения в литературе отсутствуют. Сильным аргументом в его пользу было бы обнаружение системы металл–полимер, в которой устойчивость комплекса макромолекул с поверхностью растущей частицы металла увеличивается с ростом температуры (энтропия образования комплекса положительна несмотря на уменьшение числа независимых частиц в системе). Согласно представлениям о псевдоматричном характере процессов формирования частиц новой фазы в полимерных растворах [3, 4], это должно выражаться в уменьшении размера формирующихся металлических частиц с повышением температуры восстановления ионов металла.

Ранее для систем металл (никель, медь)–полимер (поли-Н-ванилпирролидон – ПВП) в воде было установлено увеличение размера частиц металла с ростом температуры восстановления [5, 6], что не давало возможности однозначно судить о роли гидрофобных взаимодействий полимер–металл в данных системах (хотя увеличение размеров частиц при переходе к водно-спиртовым смесям не

противоречило этому [5]). Мы предположили, что усилинию роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации наночастиц металла в водных средах должно способствовать ухудшение термодинамического качества воды как растворителя полимера с повышением температуры, т.е. наличие ярко выраженной (и достаточно низкой) НКТР полимера в воде. Это, например, реализуется в случае ближайшего аналога ПВП – поли-Н-ванилкапролактама (ПВК). При 25°C в воде величина параметра “*a*” в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для этого полимера составляет 0.57 [7, с. 88], а НКТР при высоких ММ находится в интервале 30–35°C (для сравнения: НКТР поли-Н-ванилпирролидона в воде лежит выше 100°C) [7, с. 95, 8, 9]. По указанным причинам в данной работе мы исследовали влияние температуры восстановления ионов Cu²⁺ в водном растворе ПВК на размер и распределение по размерам образующихся частиц металлического золя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч. и ПВК с *M* = 5.02 × 10⁵ (полимер синтезирован и охарактеризован Ю.Э. Киршем по методике работы [9]). Начальная концентрация ионов меди и восстановителя составляла 0.01 и 0.03 моль/л соответственно, концентрация ПВК 0.02 осново-моль/л. Восстановление проводили гидразинбораном при 6, 20 и 29°C (с точностью термостатирования ±1°) по методике, использованной при синтезе золей меди в присутствии ПВП [6]. Реакция заканчивалась через 1.5–3.5 ч в зависимости от температуры. pH среды изменялся в ходе реакции от 3.5 до 7.2, что исключало побочную реакцию осаждения гидро-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33470).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

ксида меди при текущих концентрациях ионов металла в процессе восстановления [10]. pH среды измеряли с помощью pH-метра "Mettler Toledo" (Швейцария).

При приготовлении образцов золей нанокомпозита для электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп JEM-100B-1, "Jeol", увеличение 10^5) использовали, как и ранее [5, 6, 11], методику отсасывания фильтровальной бумагой избытка жидкой фазы из капли золя, нанесенной на подложку из формвара, и термостатирования образующейся тонкой пленки до высыхания при температуре получения нанокомпозита (или при температуре, предшествующей экспозиции). Время высыхания такой пленки не превышало нескольких минут. Данная методика наиболее проста в исполнении по сравнению с другими опробованными нами способами приготовления образцов (например, метод теплового прикрепления или распыление золя в виде тумана на подложку, расположенную вертикально) и дает аналогичные результаты (при исследовании конкретного золя). Типичные электронные микрофотографии малых частиц металла в нанокомпозитах полимер–металл или более крупных структурных образований (флокулы или агрегаты, обусловленные условиями получения или экспозиции золя и природой металла) приведены в работах [5, 12].

Для определения среднеквадратичного диаметра частиц меди и их распределения по размерам дополнительно увеличивали микрофотографии в 10 раз и измеряли 150–200 частиц. Ошибка в определении среднеквадратичного диаметра не превышала 0.5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении ионов Cu^{2+} гидразинборатом в водном растворе ПВК образуются устойчивые золи наноразмерных частиц меди, аналогичные золям, полученным в растворах ПВП [6]. Так как в случае использованного нами полимера признаки фазового расслоения (слабая опалесценция) в системе ПВК–вода появляются уже при 32°C , восстановление проводили ниже этой температуры. Частицы золей, полученных при 20 и 29°C , имеют достаточно узкое распределение по размерам (рис. 1), причем среднеквадратичный диаметр частиц уменьшается с температурой восстановления (9.8 и 6.6 нм при 20 и 29°C соответственно).

Частицы, образующиеся при 6°C , очень неоднородны по размерам; помимо мелких (3–15 нм в диаметре) наблюдаются достаточно крупные частицы (~8% от общего числа частиц имеют попечник 20–40 нм, следовательно, более 60% восстановленной меди находится именно в этих частицах). В связи с этим расчет среднего размера частиц, полученных при 6°C , лишен смысла.

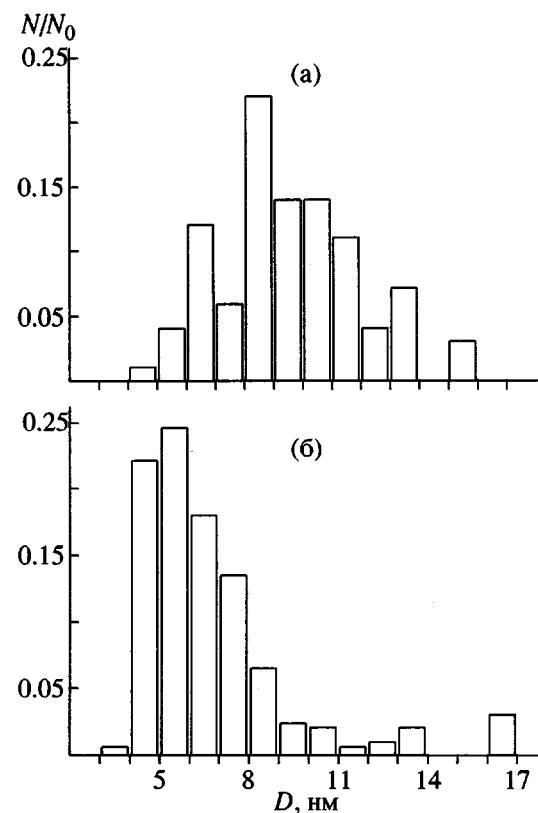


Рис. 1. Гистограммы числового распределения по размерам для частиц нульвалентной меди, сформированных в водном растворе ПВК при 20 (а) и 29°C (б). N_0 – общее число измеренных частиц, N – число частиц с диаметрами от D до $D + \Delta D$ нм.

В рамках представлений о псевдоматричных процессах формирования наночастиц новой фазы в полимерных растворах [3, 4] (экспериментальное обоснование дано в работе [6]) экранирование полимером поверхности растущих частиц при достижении ими определенного размера связано с увеличением константы равновесия реакции образования комплекса ("взаимного узнавания") макромолекула–частица с увеличением поверхности частицы. При сферической форме частицы вероятность "взаимного узнавания" экспоненциально зависит от квадрата ее диаметра, поэтому уменьшение размера частиц золя металла с повышением температуры восстановления следует трактовать как увеличение этой вероятности вследствие усиления взаимодействия полимерных цепей с поверхностью частиц при повышении температуры. Это в свою очередь указывает на доминирующую роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса полимер–частица в системе ПВК–меди.

Следует отметить, что если полученный при 29°C золь выдержать затем в течение суток при

6°C, то относительное содержание мелких наночастиц металла в нем уменьшается и появляются практически сферические частицы с диаметром 20–35 нм. Этот золь устойчив к окислению и необратимой агрегации частиц в течение ~50 суток при 6°C, что указывает на наличие защитного полимерного экрана на поверхности относительно больших металлических частиц. По-видимому, ослабление взаимодействий между макромолекулами и частицами при охлаждении золя приводит к дестабилизации экранов в первую очередь на поверхности наиболее мелких частиц, что сопровождается их агрегацией (быстрому окислению незащищенных частиц может препятствовать достаточно низкая температура). Как указывалось выше, вероятность связывания макромолекулы и частицы в комплекс (следовательно, и устойчивость защитного экрана) быстро растет с увеличением размера частицы, поэтому образовавшиеся в результате вторичного роста более крупные наночастицы вновь оказываются защищенными макромолекулярными экранами, а соответствующий золь снова приобретает устойчивость к необратимой агрегации и окислению частиц.

При достаточно узком распределении частиц по размерам из температурной зависимости среднего размера частиц можно приближенно оценить величины энталпии и энтропии комплексообразования по формуле, приведенной в работе [6]. Для системы ПВК–медь результат такого расчета следующий: $\Delta H = 4.2 \times 10^{-3}$ Дж/м², $\Delta S = 1.5 \times 10^{-5}$ Дж/м² К. В случае более гидрофильного полимерного аналога ПВК – поли-N-винилпирролидона эти термодинамические параметры комплексообразования (в том же температурном интервале) имеют отрицательный знак [5, 6].

Аналогичные явления наблюдали ранее при изучении взаимодействий между полиметакриловой кислотой и ПЭГ. Было показано, что в воде устойчивость соответствующего поликомплекса увеличивается с повышением температуры [12]. Замена полиметакриловой кислоты на более гидрофильный аналог – полиакриловую кислоту либо за-

мена растворителя (воды на водно-спиртовую смесь) приводили к уменьшению относительной роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации поликомплекса; в результате знак энталпии и энтропии комплексообразования менялся на отрицательный и устойчивость поликомплекса с ростом температуры уменьшалась.

Таким образом, гидрофобные взаимодействия могут играть определенную, а в некоторых случаях – решающую роль в стабилизации защитных макромолекулярных экранов на поверхности металлических наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Napper D.H. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
2. Sato T., Rush R. // Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. New York: Marcel Dekker, 1980. С. 323.
3. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
4. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 151. P. 399.
5. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1875.
6. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
7. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
8. Кириш Ю.Э., Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 519.
9. Solomon O.F., Corcione M., Ciuta I., Bognina C. // J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. P. 1835.
10. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
11. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
12. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Сергиева Е.И., Антипина А.Д., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1133.

Temperature Dependence of the Size of Copper Nanoparticles Formed in Aqueous Solution of Poly(N-vinylcaprolactam)

O. E. Litmanovich, A. G. Bogdanov, and I. M. Papisov

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

Abstract—The effect of the reduction temperature of copper ions in an aqueous poly(N-vinylcaprolactam) solution on the average size and size distribution of copper metal nanoparticles was studied. As the temperature increases, the size of metal particles decreases due to increasing stability of the protective macromolecular shield on their surface. This indicates the dominant role of hydrophobic interactions in the formation of a polymer–particle complex in the system.