

УДК 541(64+13):537.3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ЗОЛЯ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОКОМПОЗИТА¹

© 2002 г. О. Е. Литманович, Г. В. Мармузов, Е. А. Елисеева,
А. А. Литманович, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Принята в печать 13.09.2001 г.

Показано, что при изменении температуры и концентрации низкомолекулярной соли (NaCl) изменяются характер распределения по размерам, устойчивость к агрегации и окислению частиц золей меди, формирующихся при восстановлении ионов Cu²⁺ в водных растворах поликатиона (поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфат). Эти изменения интерпретированы в рамках представлений о том, что, в зависимости от условий синтеза и последующего экспонирования, изменяются вклады различных типов взаимодействий (кулоновских и гидрофобных) в стабилизацию полимер-металлических нанокомпозитов.

Полимер-металлические нанокомпозиты, включающие наночастицы металлов, привлекают внимание исследователей благодаря уникальным свойствам (электромагнитным, каталитическим и т.д.) [1, 2]. Один из путей синтеза таких нанокомпозитов – восстановление ионов металлов или их комплексов в полимерных растворах. Продуктами подобных реакций являются, как правило, золи нульвалентных металлов с достаточно узким распределением частиц по размерам и средним размером частиц в пределах 1–10 нм [3]. Необходимое условие практического использования золя – его стабильность (к агрегации, окислению металлических частиц), которую обеспечивают защитные макромолекулярные экраны на поверхности каждой частицы. Эти экраны образуются благодаря связыванию полимерных цепей и частиц в комплекс за счет нековалентных взаимодействий между компонентами. Исследование факторов, влияющих на устойчивость таких комплексов, не-

обходимо и для контроля размера частиц в процессе синтеза золя металла, и для предсказания поведения этого золя при варьировании различных условий (состава, pH, ионной силы дисперсионной среды, температуры и т.д.).

Очевидно, что степень влияния описанных выше условий на поведение соответствующего комплекса должна зависеть от природы связи полимер–частица. Ранее высказывали предположение, что существенную роль в стабилизации макромолекулярного экрана на поверхности металлических наночастиц играют гидрофобные взаимодействия [4]. Это получило прямое экспериментальное подтверждение в работе [5]. В то же время в работе [6] приведены данные, указывающие на возможность стабилизации комплекса поликатион–наночастица металла за счет преимущественно кулоновских взаимодействий между положительно заряженными цепями полимера и отрицательно заряженными частицами металла.

Настоящее исследование предпринято с целью установить, возможно ли на самом деле существование таких комплексов, в какой степени они аналогичны полиэлектролитным комплексам, как зависит их устойчивость от различных факторов и, наконец, как условия синтеза соответствующих

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33470) и программы “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (проект 203.02.06.013).

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

золей влияют на размер частиц и их распределение по размерам. В качестве поликатиона и металла использовали, как и в работе [6], поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат (КФ) и медь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза золей использовали без дополнительной очистки безводный сульфат меди квалификации х.ч., поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат с $M = 2.5 \times 10^6$ (торговая марка КФ-91) и поли-N-виниллпирролидон (ПВП) с $M = 6 \times 10^4$ ("Loba", Австрия). Для варырования ионной силы дисперсионной среды и приготовления буферных растворов применяли хлорид натрия квалификации х.ч. Буферные растворы с pH 6.7 (для электрофореза золей) готовили на основе глицина ("Reanal", Венгрия) и хлорида натрия (0.01 моль/л). Буферные растворы с pH 3.5 (для синтеза и электрофореза золей) на основе этих же компонентов содержали рассчитанное количество соляной кислоты [7]. Для отделения дисперсной фазы золя от раствора использовали анионообменную смолу – диэтиламиноэтилцеллюлозу ("Whatman", Англия).

Восстановление ионов меди гидразинбораном проводили по методике, описанной ранее [6]. Начальные концентрации ионов меди и восстановителя в реакционных системах составляли 10 и 30 ммоль/л соответственно, концентрации КФ и ПВП 0.01 и 0.02 осново-моль/л. Температуру получения золей и температуру их дальнейшей экспозиции в контакте с реакционной средой поддерживали с точностью до $\pm 1^\circ$. Реакция заканчивалась через 1–4 ч в зависимости от природы полимера, температуры и ионной силы среды. Значения pH среды в ходе реакции либо изменялись характерным для данного восстановителя образом в пределах 3.3–7.6 [6] (что исключало побочную реакцию осаждения гидроксида меди при текущих концентрациях иона восстанавливаемого металла), либо поддерживались в интервале 3.5–4.2 до конца реакции с помощью буферного раствора (солянокислый раствор глицина и NaCl с их концентрациями в реакционной системе 0.06 моль/л). pH растворов и золей измеряли с помощью pH-метра "Mettler Toledo" (Швейцария).

Остаточную концентрацию ионов меди в растворе определяли, отбирая пробу супернатанта после частичного расслоения золя, добавляя в нее избыток комплексона (Тесталон III – динатриевая соль этилендиаминетрауксусной кислоты) и регистрируя оптическую плотность в максимуме полосы поглощения при $\nu = 13500$ – 13700 см⁻¹.

Для расчета концентрации использовали калибровочную зависимость мольного коэффициента экстинкции ϵ комплекса Cu²⁺-тесталон от pH. Электронные спектры в видимой области регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena).

Для определения знака заряда частиц золя в качестве боковой жидкости в приборе для электрофореза Рабиновича–Фодиман использовали буферные растворы с тем pH (6.7 или 3.5), который практически не отличался от pH исследуемого золя. Электрофорез золей проводили при напряженности электрического поля 5 В/см.

Образцы золей нанокомпозитов для электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп JEM-100B ("Jeol") увеличение 10^5) готовили в виде тонкой пленки на подложке из формвара (путем отсасывания избытка жидкости из нанесенной капли золя фильтровальной бумагой) и термостатировали до высыхания при температуре получения. Время высушивания такой пленки не превышало нескольких минут. Для определения среднеквадратичного диаметра частиц металла и построения гистограмм их числового распределения по размерам микрофотографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли случайную выборку из 200–300 частиц; ошибка не превышала 0.5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лилово-красные золи меди, образующиеся при восстановлении ионов Cu²⁺ в растворе положительно заряженных макромолекул КФ в отсутствие посторонних низкомолекулярных солей, отличаются высокой устойчивостью к агрегации и окислению. Видимые признаки окисления таких золей (изменение цвета золя на буро-коричневый из-за образования оксида одновалентной меди) появляются спустя почти 50 суток при 20°C. Однако, в отличие от золей этого металла, стабилизованных незаряженными полимерами, они весьма чувствительны к концентрации соли (NaCl), добавленной после завершения процесса восстановления и формирования золя. При этом время расслоения золей (уменьшение объема до 3% от первоначального) совпадает с временем появления видимых признаков окисления металла (в присутствии NaCl это бледно-желтая окраска нерастворимого хлорида одновалентной меди на поверхности лилово-красного металлического осадка) и быстро сокращается по мере увеличения концентрации добавленного к золю NaCl (рис. 1, кривая 1). Однако при концентрациях NaCl в дисперсионной среде, превышающих 0.6 моль/л, устойчивость

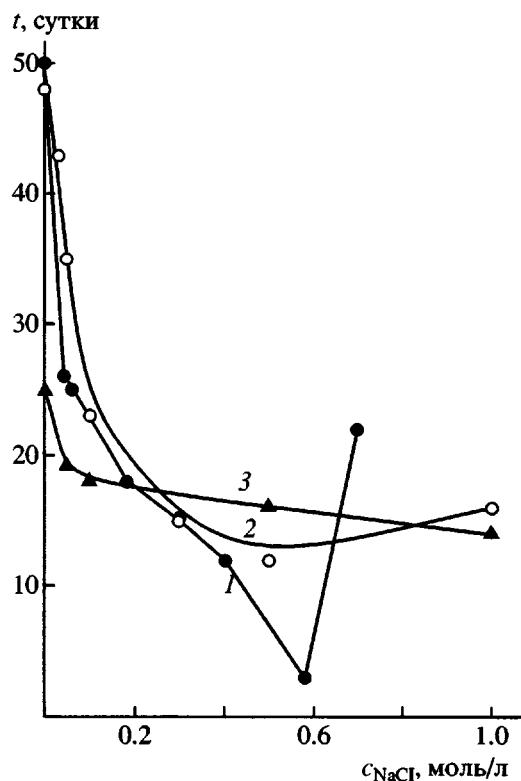


Рис. 1. Зависимость времени окисления наночастиц меди в золях нанокомпозитов Cu-КФ (1, 2) и Cu-ПВП (3) от концентрации хлорида натрия при добавлении соли в готовые золи (1, 3) и при получении золя в солевой среде (2).

золя к расслоению и окислению меди снова возрастает.

Подобная зависимость характерна и для золей, полученных в присутствии NaCl (рис. 1, кривая 2). Причины несовпадения кривых 1 и 2 будут обсуждены ниже. На устойчивость к окислению золя, стабилизированного электронейтральным полимером (ПВП), добавление NaCl при тех же концентрациях влияет гораздо слабее (рис. 1, кривая 3).

Сильная зависимость устойчивости от концентрации низкомолекулярной соли типична для комплексов между противоположно заряженными полиэлектролитами ("полиэлектролитные комплексы") [8]. Поэтому логично предположить, что в случае золя медь-КФ мы имеем дело с комплексом положительно заряженных макромолекул и отрицательно заряженных металлических наночастиц.

Установить наличие заряда на наночастицах меди и его знак можно по электрофоретической подвижности частиц золя. Однако получить устойчивый золь металлической меди в водных сре-

дах без стабилизатора невозможно. Нами исследована электрофоретическая подвижность золей меди, стабилизованных электронейтральным ПВП. Такие золи образуются при восстановлении ионов меди в водном растворе ПВП [9]. Полагали, что по крайней мере на качественном уровне защита поверхности наночастицы электронейтральным полимерным экраном не отразится на знаке ее заряда и на характере влияния различных факторов на этот заряд.

Оказалось, что по завершении процесса восстановления ионов меди в растворе ПВП, когда концентрация ионов меди мала (порядка 1 ммоль/л), а pH близок к нейтральному значению, частицы золя движутся к аноду, т.е. заряжены отрицательно. Такое же направление движения частиц золя наблюдается и после завершения реакции в буферном растворе при pH 4.2, когда остаточная концентрация ионов меди составляет 3.3–3.7 ммоль/л. Иными словами, изменение pH реакционной среды при обычном способе получения золя (в интервале 3.3–7.6) не должно сказываться на знаке заряда металлических наночастиц. В то же время добавление в золь Cu-ПВП, полученный в буферном растворе, свободных ионов меди до концентрации 10 ммоль/л (как в исходных реакционных растворах) приводит к снижению практически до нуля электрофоретической подвижности золя, что указывает на отсутствие заряда его частиц. Эти результаты показывают, что в исследуемых условиях роль потенциал-определяющих ионов играют в основном ионы меди, и их концентрация в растворе может влиять как на наличие нескомпенсированного отрицательного заряда частиц, так и на его величину.

Наличие отрицательного заряда на металлических частицах в золе позволяет считать, что существование полиэлектролитного комплекса наночастиц меди с макромолекулами поликатиона КФ действительно возможно. Чтобы золь такого комплекса был устойчив, полимер в частице комплекса должен находиться в избытке (по аналогии с известными нестехиометрическими полиэлектролитными комплексами [10]). В самом деле, в случае золя, сформировавшегося по завершении восстановления ионов меди в присутствии КФ, частицы движутся к катоду, т.е. в частице комплекса полимер находится в избытке. Данный результат согласуется с установленным ранее [6] составом соответствующего комплекса (одна-две наночастицы металла на макромолекулу), если принять во внимание высокую ММ использованного поликатиона.

В рамках представлений о псевдоматричном характере процессов формирования наночастиц

новой фазы в полимерных растворах [11, 12] размер и распределение по размерам частиц образующегося золя определяется зависимостью вероятности взаимного узнавания (связывания в комплекс) макромолекулы и растущей частицы от размера последней. Вероятность узнавания p связана с устойчивостью комплекса полимер–частица и определяется концентрацией полимера c и величиной константы равновесия K реакции



$$p = cK/(1 + cK), \quad (2)$$

где

$$K = \exp(-\pi D^2 \Delta G / kT) \quad (3)$$

Здесь D – диаметр наночастицы (в предположении, что ее форма сферическая), ΔG – свободная энергия образования комплекса в расчете на единицу площади поверхности частицы.

Если защитный полимерный экран на поверхности заряженной растущей наночастицы металла образуется за счет кулоновских взаимодействий с противоположно заряженной полимерной цепью, то, согласно концепции псевдоматричного синтеза, введение низкомолекулярной соли в реакционную систему при восстановлении должно привести к увеличению размера частиц золя из-за уменьшения устойчивости “полиэлектролитного” комплекса макромолекула–частица (т.е. уменьшения абсолютного значения ΔG). Как видно из представленных ниже значений среднеквадратичного диаметра наночастиц металла $(\bar{D}^2)^{1/2}$ в золях, полученных при 20°C в растворах КФ и ПВП с разной концентрацией NaCl, это в самом деле наблюдается на опыте.

[NaCl], моль/л	0	0.02	0.10	1.0
----------------	---	------	------	-----

Значения $(\bar{D}^2)^{1/2}$, нм для систем

Cu–КФ	7.1	8.4	11.9	17.4
Cu–ПВП	7.6	7.9	9.6	–

Однако на самом деле ситуация несколько сложнее. Ширина распределения частиц золя по размерам существенно зависит от условий формирования золя. Это видно из рис. 2 и 3, на которых представлены гистограммы распределения частиц меди в золях Cu–КФ, полученных при варьировании температуры и концентрации соли в реакционной системе. Например, при температуре восстановления 30°C в отсутствие NaCl (рис. 2в) золь состоит из частиц малого размера с очень узким распределением (от 3 до 7 нм), тогда как в

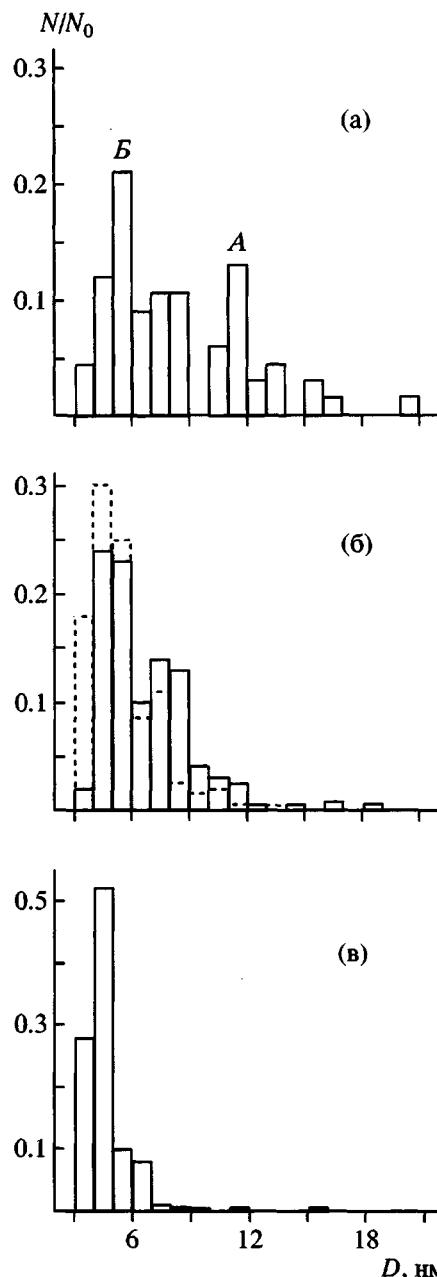


Рис. 2. Гистограммы числового распределения по размерам частиц меди в золях нанокомпозитов Cu–КФ, полученных при температурах 6 (а), 20 (б) и 30°C (в) в отсутствие добавок соли. Сплошная линия на гистограмме б – золь после завершения реакции, точечная – золь, формирующийся после отделения фракции частиц при степени конверсии ионов меди не более 20%. Пояснения в тексте.

других условиях образуются золи с заметно более широким распределением (а при 6°C – практически бимодальным – рис. 2а).

На качественном уровне изменение характера распределения частиц по размерам при варьирова-

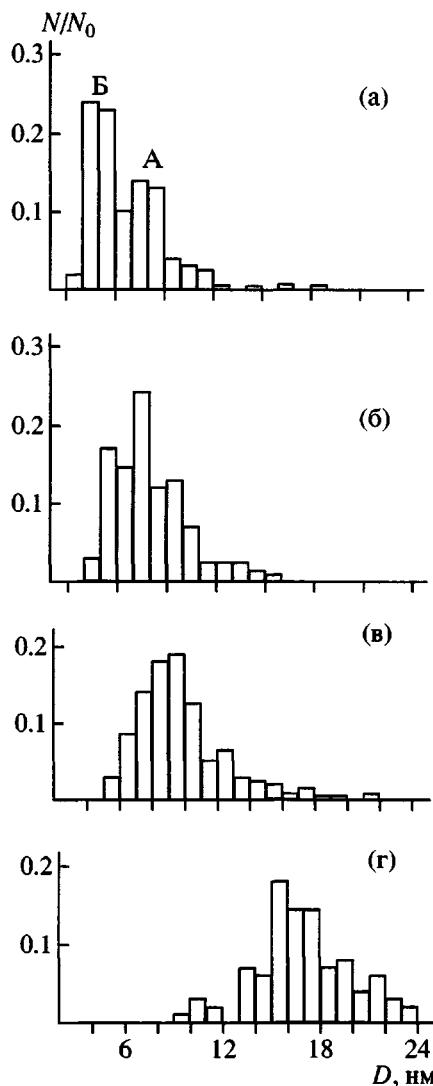


Рис. 3. Гистограммы числового распределения по размерам частиц меди в золях нанокомпозитов Cu–КФ, полученных при 20°C и концентрациях NaCl в реакционной системе 0 (а), 0.02 (б), 0.1 (в) и 1.0 моль/л (г).

ни условий получения золей можно объяснить, если предположить, что в стабилизации комплекса полимер-частица могут принимать участие как гидрофобные, так и кулоновские взаимодействия, причем их относительная роль в процессе восстановления изменяется. При низких конверсиях ионов Cu^{2+} в бессолевой среде из-за практически нулевого заряда растущих частиц основная роль в стабилизации защитного полимерного экрана должна принадлежать гидрофобным взаимодействиям. По мере расходования ионов меди величина отрицательного заряда растущих частиц увеличивается (отчего их поверхность становится менее гидрофобной). Поэтому с ростом

конверсии все большую роль в стабилизации экрана будут играть кулоновские взаимодействия.

Если по ходу реакции изменяется энергия взаимодействия макромолекул с растущими частицами (например, за счет изменения температуры в процессе синтеза золя [9] или, как в данном случае, за счет изменения относительной роли гидрофобных и кулоновских взаимодействий в стабилизации защитного полимерного экрана на поверхности частиц), то это может отразиться на ширине и характере распределения частиц золя по размерам. В работе [9] было теоретически и экспериментально показано, что при этом возможны два варианта. Если на начальном этапе формирования золя образуются более крупные частицы, чем на конечном, это значит, что устойчивость полимерного экрана растет по мере увеличения конверсии. Соответственно устойчивость комплекса относительно крупных частиц, сформировавшихся на начальном этапе, с конверсией будет возрастать, и конечное распределение будет широким или даже бимодальным. Если же более мелкие частицы образуются на начальном этапе (что соответствует уменьшению абсолютной величины ΔG по ходу реакции), то конечное распределение может оказаться практически таким же, какое формируется на последнем этапе. Иными словами, малых частиц, образовавшихся на начальном этапе, в золе не окажется. Это связано с тем, что при изменении условий формирования золя по ходу реакции устойчивость комплекса уже образовавшихся малых частиц с макромолекулами уменьшается. В результате частицы будут освобождаться от полимерного экрана и дорастать до размера, при котором их комплекс с полимером в новых условиях станет устойчивым [9].

Проверить предположение о том, что на начальном и конечном этапах реакции образуются частицы золя меди разного размера, можно следующим образом. Нами установлено, что частицы, образовавшиеся к любому моменту реакции восстановления, можно отделить от реакционной среды фильтрованием золя через слой анионообменной смолы. Частицы золя при этом практически полностью связываются анионообменником. На рис. 2б приведены гистограммы частиц золя, полученного в бессолевой среде при 20°C после завершения реакции восстановления (сплошные линии), и золя, полученного после отделения фракции частиц, образовавшихся на начальной стадии реакции при конверсии не более 20% (точечные линии). Из рисунка следует, что на начальной стадии восстановления образуются более крупные частицы (фракция А), чем в конце реакции.

Сопоставление гистограмм на рис. 2 показывает, что при повышении температуры размер частиц фракции Б остается практически постоянным, тогда как размер частиц фракции А уменьшается и при 30°C совпадает с размером частиц фракции Б. Согласно теории псевдоматричного синтеза [11, 12], уменьшение размера частиц с повышением температуры свидетельствует о положительном знаке энтропии и энталпии образования комплекса, что подтверждает предположение об определяющей роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса полимер-частица на начальной стадии процесса восстановления в системе Cu–КФ. Аналогичное явление наблюдали при получении золей меди, стабилизованных поли-N-ванилкапролактамом [5].

Очень незначительное влияние температуры на размер частиц фракции Б, сформированных в условиях, когда сами наночастицы меди имеют отрицательный заряд, свидетельствует о близкой к нулю энталпии образования комплекса макрокатионов с частицами металла этой фракции и не противоречит известным данным о влиянии температуры на устойчивость полиэлектролитных комплексов [13].

Если гидрофобные взаимодействия чувствительны в большей степени к температуре получения золя, то на кулоновские взаимодействия в большей мере должна влиять добавка низкомолекулярной соли в реакционный раствор. Иными словами, чувствительность размера частиц фракции А (рис. 3а) к концентрации соли не должна быть значительной (косвенно это подтверждается слабой зависимостью от концентрации NaCl размера частиц меди, полученных в солевых растворах неионогенного ПВП, которые приведены выше). В то же время размер частиц фракции Б должен возрастать с увеличением концентрации соли в реакционной среде. Это обусловлено ослаблением кулоновских взаимодействий полимер-частица, отчего взаимное узнавание растущих частиц и макромолекул происходит при большем размере частиц. Гистограммы на рис. 3 не противоречат тому, что по мере увеличения концентрации соли смещение фракции Б вправо по оси абсцисс обгоняет такое же смещение фракции А.

Таким образом, данные на рис. 2 и 3 являются еще одним подтверждением того, что прекращение роста частиц на завершающей стадии формирования золя меди в присутствии полиэлектролита КФ происходит вследствие преимущественного кулоновского взаимодействия поликатиона с отрицательно заряженными частицами металла.

Вернемся к рис. 1, из которого следует, что при увеличении концентрации NaCl до 0.6 моль/л устойчивость золя, полученного в отсутствие этой соли (с последующим ее добавлением), ниже, чем золя, полученного непосредственно в растворе соли. Этот факт получает удовлетворительное объяснение, если учесть, что в одних и тех же условиях устойчивость полимерного экрана тем выше, чем больше размер частицы. Введение соли непосредственно в реакционную среду приводит к формированию золя с большим размером частиц металла (рис. 3). Выяснение причин роста устойчивости полимерного экрана при концентрациях соли выше 0.6 моль/л (особенно заметного в случае добавления соли в готовый золь Cu–КФ) является предметом дальнейших исследований. Предварительно установлено, что по мере расслоения золей в процессе их выдерживания состав дисперской фазы (соотношение частица/макромолекула) изменяется, причем характер и скорость изменений зависят от концентрации добавленной соли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. Tailored Metal Catalysts /Ed. by Iwasawa Y. Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986. P. 87.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 14.
3. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 6. С. 727.
4. Napper D.H. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
5. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
6. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 267.
8. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаукин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
9. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.

10. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С.1447.
11. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
12. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
13. Комаров В.С., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 1629.

**Effect of Interaction between Polyelectrolyte Macromolecules
and Metal Nanoparticles on the Formation and Properties
of a Polymer–Metal Nanocomposite Sol**

**O. E. Litmanovich, G. V. Marmuzov, E. A. Eliseeva,
A. A. Litmanovich, and I. M. Papisov**

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

Abstract—It was shown that, in the reduction of Cu²⁺ ions in aqueous solutions of a polycation [poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methylsulfate)] temperature and concentration of a low-molecular-mass salt (NaCl) affect the particle size distribution and the aggregation and oxidation stability of copper sol particles. These effects are interpreted under the assumption that, depending on the conditions of synthesis and subsequent exposure, the contributions of various types of interactions (Coulomb and hydrophobic) to the stabilization of polymer–metal nanocomposites change.