

УДК 541.64:546.56-121

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЕЙ МЕДИ СМЕСЬЮ ПОЛИ-Н-ВИНИЛЛАКТАМОВ¹

© 2003 г. О. Е. Литманович, Е. А. Елисеева, А. Г. Богданов, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 11.07.2002 г.
Принята в печать 18.10.2002 г.

Устойчивость золей меди, полученных восстановлением ионов Cu^{2+} в растворах поли-N-винилпирролидона или поли-N-ванилкапролактама, при последующем варировании температуры существенно увеличивается, если к золю, образованному в присутствии одного из этих полимеров, добавить другой полимер. На основе представлений об избирательности взаимодействий макромолекул с наночастицами дано теоретическое обоснование стабилизации золя парой полимеров, способных конкурировать за связывание с наночастицей.

Восстановление ионов металлов в полимерных растворах является известным методом синтеза золей металлов с малыми размерами частиц и узкими распределениями по размерам [1]. Частицы от агрегации и окисления предохраняют макромолекулярные экраны, образующиеся в результате нековалентных взаимодействий полимерных цепей с поверхностью частиц. Такие золи обладают уникальными свойствами (например, как активные и селективные катализаторы), причем свойства золей существенно зависят от размера частиц. Это диктует необходимость разработки принципов повышения устойчивости металлических наночастиц к агрегации и окислению при варировании условий использования золей, тем более что золи обычно используют не при тех условиях, при которых они образуются.

Цель настоящей работы – разработка подхода к защите золя от разрушения при варировании температуры путем обратимого замещения одного полимера на другой в комплексе полимер–частица. Для экспериментального исследования выбраны золи меди, образующиеся при восстановлении ионов Cu^{2+} в водных растворах поли-N-винилпирролидона (ПВП) и поли-N-ванилкапролактама (ПВК). Золи меди выбраны по той причине, что за их устойчивостью можно следить не только по агрега-

ции частиц, но и по их окислению. Изменение устойчивости стабилизованных указанными полимерами золей при варировании температуры имеет разный характер [2, 3], так что теоретически смесь может обеспечить стабильность медного золя в достаточно широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление ионов меди гидразинбораном проводили методике [4]. Без дополнительной очистки использовали безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., гидразинборан с температурой плавления 61°C [5], ПВП с $M = 6 \times 10^4$ ("Loba", Австрия) и ПВК с $M = 5.02 \times 10^5$ (полимер синтезирован и охарактеризован Киршем по методике [6]). НКТР в системе ПВК–вода при данной ММ составляет 32°C [6]. Молекулярные массы полимеров были достаточно большими, чтобы обеспечить высокую устойчивость к окислению металлических частиц золя в изученном температурном интервале [7].

Начальная концентрация ионов меди и восстановителя 0.01 и 0.03 моль/л соответственно, а концентрация полимеров (как при раздельном использовании их в растворе, так и в смеси) – 0.02 осново-моль/л для ПВП и 0.01 осново-моль/л для ПВК.

Золь меди в присутствии ПВП получали при $T_{red} = 6^\circ\text{C}$ (реакция заканчивалась в течение 12 ч),

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке научной программы "Университеты России" (проект УР 06.01.024).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

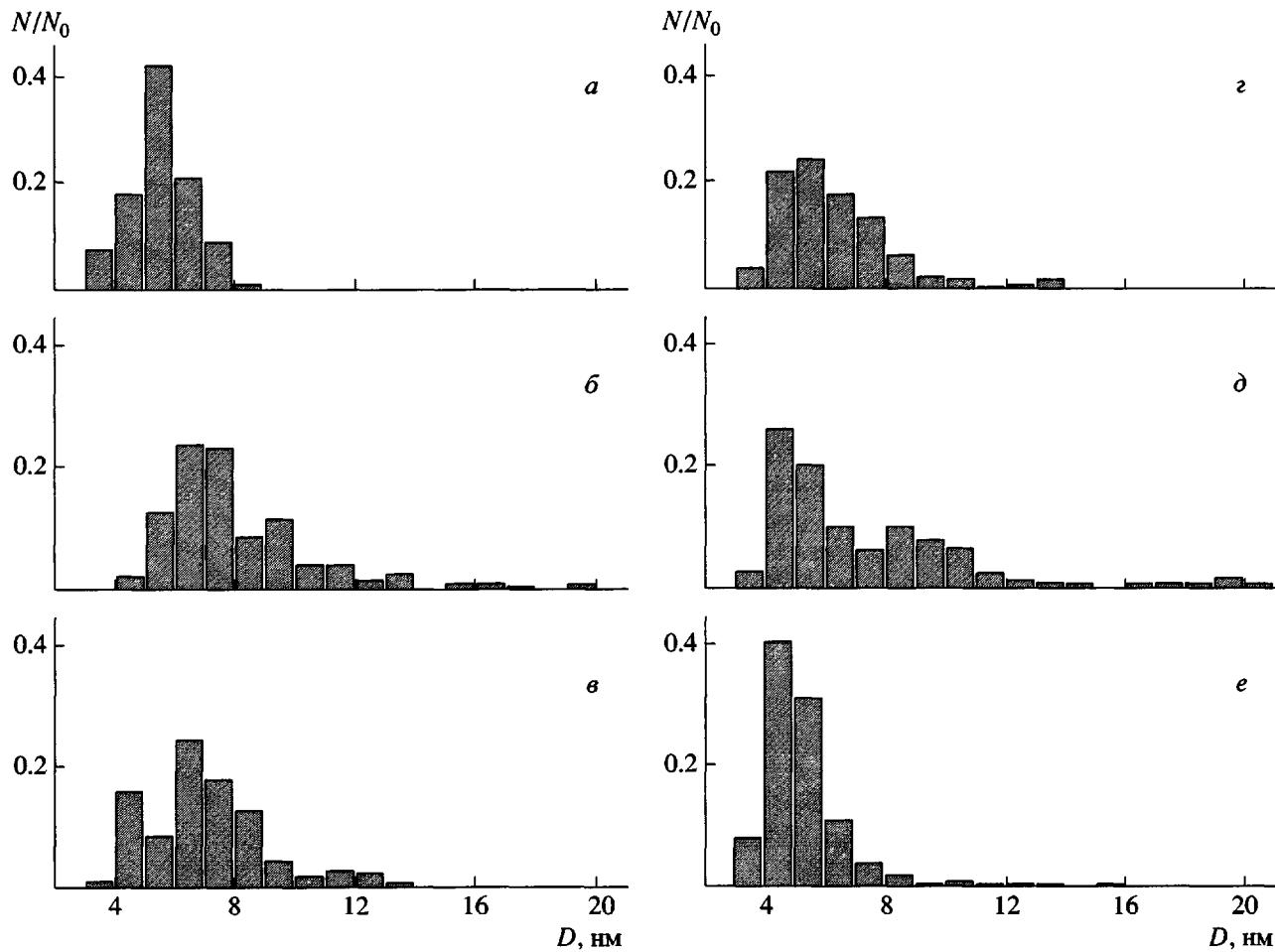


Рис. 1. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди, полученных в растворе ПВП (a–в) и ПВК (г–е) при 6 (a) и 30°C (г), выдержаных при 30 (б) и 6°C (д) без изменения состава среды и после добавления в золь ПВК (в) или ПВП (е).

нагревали до $T_{exp} = 30^\circ\text{C}$ и добавляли рассчитанное количество раствора ПВК. Распределение наночастиц меди по размерам анализировали сразу после получения золя и через 3 ч экспозиции при 30°C.

В присутствии ПВК золь меди получали при $T_{red} = 30^\circ\text{C}$ (реакция заканчивалась в течение 2 ч), охлаждали до $T_{exp} = 6^\circ\text{C}$ и добавляли рассчитанное количество раствора ПВП. Распределение наночастиц меди по размерам анализировали сразу после получения золя и через 2 суток экспозиции при 6°C.

pH золей составлял 7.0–7.3, температуру поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Остаточная концентрация ионов меди в супернатантах не превышала 5×10^{-4} моль/л (электронная спектроскопия в видимой области с Тесталоном в качестве комплексона [4]).

Образцы для электронной микроскопии (протягивающий электронный микроскоп ЛЕМ-100В, "Jeol", увеличение 10^5) готовили как описано в работе [3]. Для построения гистограмм применяли дополнительное увеличение микрофотографий в 10 раз и измеряли выборку из 300–500 частиц. Ошибка в определении среднеквадратичного диаметра частиц составляла ± 0.5 нм.

Электронные спектры в видимой области регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena), pH измеряли с помощью pH-метра "Mettler Toledo" (Швейцария).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены гистограммы численного распределения по размерам частиц меди, полученных при одной температуре с каждым поли-

мером, а затем выдержаных некоторое время либо при более высокой (золь Си–ПВП, гистограммы *a*–*b*), либо при более низкой температуре (золь Си–ПВК, гистограммы *g*–*e*). Температуры экспозиции золей выбирали так, чтобы снижение устойчивости исходных нанокомпозитов к агрегации (росту размера) металлических частиц при смене температур было заметным. Из рисунка видно, что при повышении температуры максимум распределения частиц в золе Си–ПВП смещается в сторону частиц большего размера, распределение становится шире, появляются частицы с диаметром больше 15 нм (гистограммы *a*, *b*). Среднеквадратичный диаметр частиц при этом возрастает от 5.6 до 8.5 нм и становится близким к среднему диаметру частиц в золе, который (при прочих равных условиях) получали при 30°C [7]. Однако, если при смене температуры с низкой на более высокую в золь Си–ПВП добавить ПВК, то распределение частиц по размерам сохраняется очень узким, а содержание наиболее мелких частиц в золе – достаточно высоким (гистограмма *c* на рис. 1). Среднеквадратичный диаметр частиц металла в этом золе, содержащем оба полимера в дисперсионной среде, составляет 7.1 нм и в пределах ошибки совпадает со средним диаметром частиц в золе Си–ПВК, который получали при 30°C (гистограмма *g*).

Аналогичная картина наблюдается в золе Си–ПВК, если его выдержать при более низкой температуре (гистограммы *g*, *d*). Распределение частиц меди по размерам становится значительно шире (появляются частицы диаметром до 20 нм, как видно из гистограммы *d*), а среднеквадратичный диаметр увеличивается от 6.6 нм (гистограмма *g*) до 8.5 нм (гистограмма *d*). Если при смене температуры с более высокой на низкую в этот золь добавить ПВП, то рост размера частиц (агрегация) практически не происходит (гистограмма *e*). Видимое из гистограммы *e* некоторое сужение распределения в сторону частиц меньшего размера по сравнению с исходным (гистограмма *g*) отчасти связано со склонностью к флокуляции частиц золя Си–ПВП при низких температурах, хотя численное содержание флокул незначительно.

Полученные данные о дополнительной стабилизации золя меди введением в этот золь второго полимера получают объяснение в рамках представлений об избирательности кооперативных нековалентных взаимодействий полимер–наночастица в отношении строения полимерных цепей [8]. Изби-

рательность может проявляться как узнавание более “сильного” полимерного комплексообразователя в процессе роста частиц при формировании золя либо (в нашем случае) как замещение более “слабого” комплексообразователя в уже сформированном золе на более “сильный”. (Аналогичные явления наблюдались при исследовании избирательных интерполимерных взаимодействий.) Замена одного полимерного экрана на другой при наличии конкурирующих полимеров приводит к дополнительной стабилизации золя, как это ранее отмечалось в работе [9].

В рассматриваемом нами случае существенно, что наночастицы металла в растворе смеси ПВП и ПВК могут обратимо менять один защитный полимерный экран на другой при варьировании температуры, обеспечивая таким образом стабильность золя в достаточно широком интервале температур. Движущей силой этой обратимости являются разные знаки энталпии комплексообразования при взаимодействии наночастиц меди с ПВП (отрицательный) и ПВК (положительный) [2, 3]. В результате при повышении температуры из-за уменьшения устойчивости комплекса частиц с ПВП и возрастания устойчивости их комплекса с ПВК роль защитного полимера переходит путем реакции замещения к ПВК (гистограммы *a*–*b*), а при понижении температуры – от ПВК к ПВП (гистограммы *g*–*e*).

Используя приведенные в работах [2, 8] формулы для расчета свободных энергий комплексообразования наночастиц меди с полимерами, можно рассчитать (по уравнению из работы [8]) соотношение числа частиц, стабилизованных тем или другим полимером, в их смеси при данной температуре. Расчет показывает, что при 6°C в смеси ПВП и ПВК более 99% частиц меди связаны с ПВП, а при 30°C 88% частиц связаны с ПВК. Данные расчета согласуются с экспериментальными данными об отсутствии агрегации частиц в смеси полимеров при изменении температуры.

Следует отметить, что факт повышения стабильности золя в присутствии смеси двух полимеров свидетельствует о том, что скорость реакций замещения в изученных системах достаточно высока. Важно также, что замещение одного полимерного экрана на другой в комплексе макромолекула–наночастица при смене температур повышает устойчивость золя не только к агрегации, но

и к последующему окислению частиц металла (при том, что стабилизируются частицы меньшего размера, чем в тех же условиях в отсутствие добавленного полимера). Увеличение времени до видимого окисления меди составляет 5–6 суток при 30°C (от 9 до 14–15 суток) и 40–50 суток при 6°C (от 100–110 до 150 суток).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.
2. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
3. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
4. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
5. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
6. Кириш Ю.Э. Поли-Н-винилпирролидон и другие поли-Н-виниламиды. М.: Наука, 1998.
7. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
8. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids and Surfaces. A. 1999. V. 151. С. 399.
9. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 100.

Additional Stabilization of Copper Sols by a Mixture of Poly(N-vinylactams)

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

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

Abstract—The thermal stability of copper sols prepared by the reduction of Cu²⁺ ions in solutions of poly(N-vinylpyrrolidone) or poly(N-vinylcaprolactam) can significantly be increased if one of these polymers is added to a sol obtained in the presence of another polymer. The stabilization of sols by a pair of polymers capable of competitive binding with nanoparticles is theoretically substantiated in terms of selective interaction of macromolecules with nanoparticles.