

УДК 541.64:546.56

## ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И НЕИОНОГЕННОГО ПОЛИМЕРА<sup>1</sup>

© 2003 г. О. Е. Литманович, Г. В. Мармузов, А. А. Литманович, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 18.03.2003 г.

Принята в печать 14.05.2003 г.

Исследована конкуренция макромолекул полиэлектролита (поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата) и неионогенного полимера (поли-N-винилпирролидона) за связывание с наночастицами меди в водных средах. Показано, что как в предварительно полученных золях металла, так и в процессе формирования наночастиц при восстановлении ионов меди в присутствии двух полимеров избирательность взаимодействий наночастиц с макромолекулами конкурирующих полимеров зависит от температуры и ионной силы среды. Теоретически и экспериментально показано, что высокая избирательность взаимодействий макромолекул и наночастиц может быть использована для контроля распределения по размерам и среднего размера частиц металлического золя на стадии его синтеза. Обратимое замещение цепей полимерных конкурентов за связывание с металлическими наночастицами позволяет избежать разрушения золя при варьировании температуры и ионной силы среды.

Частицы золей металлов, формирующиеся при восстановлении ионов металлов в полимерных растворах, можно рассматривать как комплексы полимер–частица. Будучи стабилизованными кооперативными системами нековалентных связей между макромолекулами и поверхностью металлических наночастиц, такие комплексы в известной мере аналогичны интерполимерным комплексам [1, 2]. Принимая во внимание это обстоятельство, удалось выявить факторы, от которых зависит устойчивость комплексов макромолекула–частица и, следовательно, устойчивость золей металла к агрегации и окислению [3–6]. Опираясь на представления о псевдоматричном механизме формирования частиц новой фазы в полимерных растворах, удалось установить связь между термодинамическими параметрами комплексообразования полимер–частица и размером металлических частиц золей, образующихся в процессе их синтеза [3–5].

Известно, что размер частиц металлического золя сильно влияет на его свойства (например, на катализическую активность и селективность [7]). Поэтому чувствительность устойчивости металлических золей к варьированию внешних условий может существенно ограничить возможности их практического использования (как катализаторов в том числе).

Цель настоящей работы заключалась в обосновании принципов использования фундаментального свойства макромолекул и наночастиц – обратимости и высокой избирательности их взаимодействий в отношении строения полимерных цепей – как для контроля размера частиц металлических золей в процессе их синтеза, так и для защиты сформированного золя от разрушения при варьировании температуры и состава дисперсионной среды. Высокая избирательность взаимодействий наночастиц с полимерными цепями была теоретически обоснована и экспериментально подтверждена в работах [1, 8, 9].

Для экспериментального исследования выбраны золи меди, образующиеся при восстановлении ионов меди в водных растворах катионного полиэлектролита поли-1,2-диметил-5-винилпириди-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32263) и научной программы “Университеты России” (проект УР 06.01.024).

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

нийметилсульфата (**КФ**), неионогенного полимера поли-*N*-винилпирролидона (**ПВП**) и их смеси. Выбор этой пары полимеров обусловлен тем, что как температура, так и ионная сила среды по-разному влияют на устойчивость их комплексов с наночастицами меди и соответственно – на размер частиц металла, формирующихся в растворах указанных полимеров [4–6].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди и хлорид натрия квалификации х.ч., гидразинборан с температурой плавления 61°C в качестве восстановителя [10], ПВП с  $M_n = 6 \times 10^4$  ("Loba", Австрия) и поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат (торговая марка КФ-91) с  $M_n = 2.5 \times 10^6$  использовали без дополнительной очистки.

Начальные концентрации ионов меди и восстановителя 0.01 и 0.03 моль/л соответственно. Концентрации ПВП и КФ (исходные в реакционной среде или добавленные в готовый золь) – 0.02 и 0.01 осново-моль/л соответственно. Концентрацию NaCl варировали в интервале 0–1 моль/л. Восстановление проводили по методике, описанной в работах [6, 11]. Температуру в ходе реакции получения золя и при последующем его экспонировании поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$ . Время реакции составляло 2–12 ч в зависимости от температуры, используемого полимера и концентрации NaCl в реакционной среде. pH среды после окончания реакции стабилизировался на уровне 7.0–7.5.

Концентрацию КФ в супернатантах золей определяли методом электронной спектрофотометрии в УФ-области по оптической плотности полосы поглощения при  $\lambda = 274$  нм (значение мольного коэффициента экстинкции 5250 л/осново-моль см). Ошибка в определении концентрации не превышала  $2 \times 10^{-4}$  осново-моль/л.

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

Образцы золей для электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп JEM-100B, "Jeol", увеличение  $10^5$ ) готовили, нанося каплю золя на подложку из формвара (золь перед нанесением тщательно перемешивали). Избыток

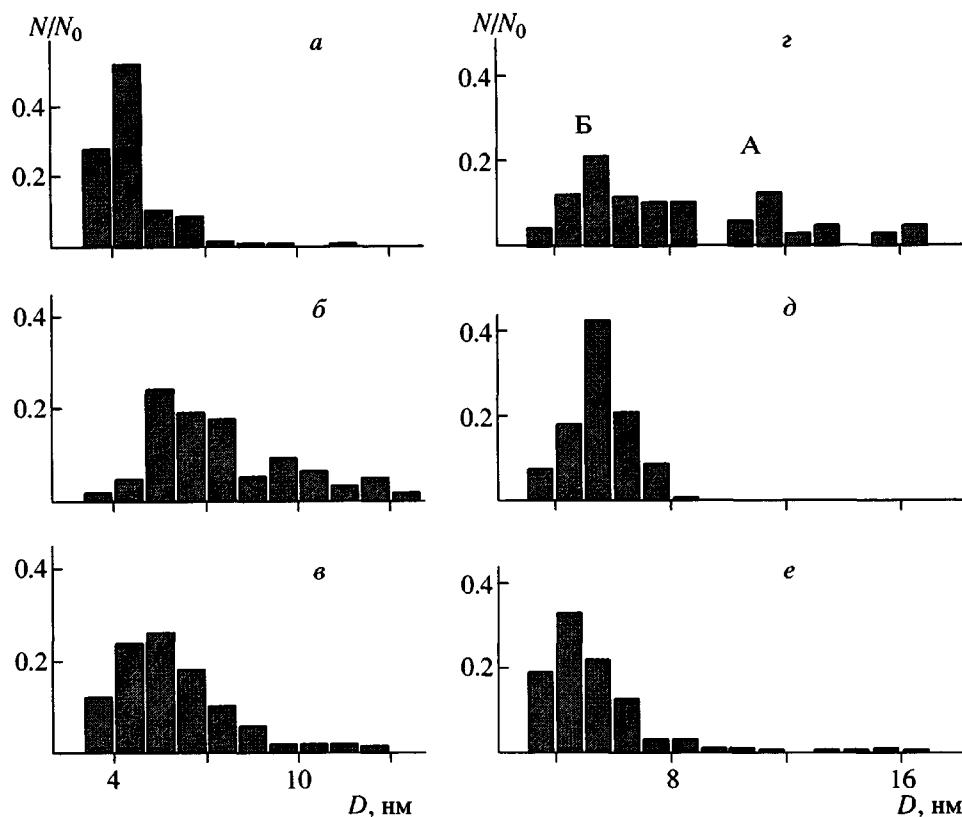
жидкости удаляли фильтровальной бумагой, и образец термостатировали до высыхания при той же температуре, при которой золь был экспонирован (время высыхания пленки не превышало 2–3 мин). Для определения среднеквадратичного диаметра частиц меди и построения гистограмм их численного распределения по размерам микрофотографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли размер случайно выбранных 300–600 частиц. Ошибка в определении не превышала 0.5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние температуры на избирательность взаимодействий макромолекул ПВП и КФ с наночастицами меди*

На рис. 1 представлены гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди, полученных восстановлением ионов меди в водной среде при 30 и 6°C в присутствии КФ, ПВП и смеси этих полимеров в реакционной среде. Из сравнения гистограмм, относящихся к одной температуре, следует, что в присутствии смеси полимеров распределение частиц по размерам практически такое же узкое, как и в присутствии только одного из них, а именно того, который обеспечивает формирование наиболее мелких в данных условиях частиц.

Рост размера частицы при формировании золя прекращается из-за экранирования ее поверхности полимером. В соответствии с представлениями о псевдоматричном характере процессов формирования частиц новой фазы в полимерных растворах [2, 12] экранирование происходит в результате "узнавания" макромолекулы растущей частицей (т.е. образования комплекса). Вероятность "узнавания" (доля связанных в комплекс частиц определенного диаметра) зависит от термодинамической устойчивости комплекса в заданных условиях. При данной величине свободной энергии образования комплекса в расчете на единицу площади поверхности частицы устойчивость экспоненциально зависит от квадрата диаметра частицы (если ее форма сферическая). Поэтому в процессе увеличения размера частицы вероятность прекращения ее роста вследствие экранирования полимером быстро возрастает от нуля до практически единицы в достаточно узком интервале диаметров. При прочих равных условиях чем сильнее полимерная псевдоматрица как комплексообразователь, тем при меньших разме-



**Рис. 1.** Гистограммы численных распределений по размерам частиц меди в золях, полученных при 30 (а–в) и 6°C (г–е) в присутствии КФ (а, г), ПВП (б, д) и их смеси (в, е).  $N/N_0$  – численная доля частиц с диаметром от  $D$  до  $D + 1$  нм.

рах прекращается рост частиц из-за экранирования поверхности. Узость интервала диаметра частицы, в котором вероятность “узнавания” ее макромолекулой быстро увеличивается, обеспечивает узость распределения по размерам частиц металла, образующихся в псевдоматричных процессах.

Очевидно, что если частица металла растет в присутствии двух разных по строению (и силе как комплексообразователей) полимерных псевдоматриц, то макромолекулы наиболее “сильной” из них должны связывать растущую частицу в комплекс и прекращать ее рост до того, как эта частица достигнет размера, достаточного для образования более или менее устойчивого комплекса со “слабой” псевдоматрицей. Следует ожидать, что контролировать размер и распределение по размерам частиц в процессе образования золя будет наиболее “сильная” псевдоматрица.

Об относительной силе псевдоматриц в сопоставимых условиях можно судить по величинам среднеквадратичных диаметров частиц, образующихся в их присутствии, если распределения час-

тиц по размерам достаточно узки. Этому условию отвечают данные, относящиеся к формированию золей меди при 30°C (рис. 1, гистограммы а–в). Золь, образующийся в присутствии смеси КФ и ПВП (гистограмма в), состоит в основном из частиц того же размера (диаметром не более 8 нм), что и золь, полученный в присутствии только КФ (гистограмма а). Это означает, что при данной температуре наиболее “сильной” псевдоматрицей, макромолекулы которой контролируют размер частиц золя несмотря на присутствие ПВП, является КФ. С таким выводом согласуется и тот экспериментально установленный факт, что концентрация свободных (не связанных в комплекс с частицами) макромолекул КФ в супернатантах золей, сформированных при 30°C в присутствии только КФ и смеси КФ–ПВП, различается незначительно (ниже исходной на 26 и 20% соответственно). Иными словами, присутствие ПВП практически не влияет на количество КФ, вовлеченного в защитные экраны наночастиц.

Ниже будет приведено независимое доказательство того, что при 30°C КФ является более сильным комплексообразователем в отношении наночастиц меди, чем ПВП.

Интерпретация картины, складывающейся при 6°C (рис. 1, гистограммы 2–e), не столь проста. Распределение по размерам частиц, формирование которых контролируется поликатионами КФ, достаточно широкое (из гистограммы 2 видно, что оно практически бимодально: среднеквадратичные диаметры частиц фракций А и Б равны 12.5 и 5.5 нм соответственно при общем среднем диаметре 9.8 нм). Поэтому сопоставление средних диаметров частиц, образующихся в растворах КФ и ПВП при 6°C (9.8 и 5.6 нм соответственно), может привести к ошибочному выводу.

В работе [6] показано, что комплекс КФ с наночастицами меди стабилизирован гидрофобными и кулоновскими взаимодействиями, причем их относительная роль изменяется в процессе образования золя. По мере расходования в реакции восстановления потенциалобразующих ионов меди меняется заряд металлических частиц. На начальной стадии он положителен из-за адсорбции ионов меди, поэтому образование комплекса обеспечивается за счет гидрофобных взаимодействий и формируется фракция А. К концу реакции, когда концентрация ионов меди низка и растущие частицы меди заряжены отрицательно, начинают преобладать кулоновские взаимодействия и формируется фракция Б (разумеется, деление процесса на два этапа довольно условно, поскольку концентрация потенциалобразующих ионов изменяется в ходе реакции непрерывно). В интервале 6–30°C размер частиц фракции Б практически не зависит от температуры получения золя, а фракции А уменьшается с ее повышением и при 30°C практически совпадает с размером частиц фракции Б. В результате с понижением температуры восстановления ионов меди в присутствии КФ распределение по размерам частиц меди в золе становится все более широким [6] (рис. 1, гистограммы а и 2).

Устойчивость комплекса неионогенного ПВП с наночастицами меди увеличивается с понижением температуры синтеза золя [4, 5]. Соответственно размер частиц меди, образующихся в присутствии этого полимера, с понижением темпера-

туры уменьшается (рис. 1, гистограммы б и д). Образующиеся в растворе ПВП при 6°C частицы имеют размер, практически совпадающий с размером частиц фракции Б в растворе КФ (среднеквадратичные диаметры 5.6 и 5.5 нм соответственно), но существенно меньше, чем размер частиц фракции А (рис. 1, гистограммы г и д).

В связи с этим логично предположить, что в присутствии обоих полимеров в реакционной среде при 6°C на начальной стадии восстановления размер частиц должен контролировать ПВП как более “сильная” в данных условиях псевдоматрица. Именно по этой причине в присутствии двух полимеров (рис. 1, гистограмма е) крупные частицы (фракция А) не образуются. Ближе к концу реакции устойчивость комплекса Си–КФ растет, приближаясь к устойчивости комплекса Си–ПВП (об этом свидетельствует практически одинаковый размер частиц фракции Б и частиц в золе Си–ПВП). Поэтому в конце реакции оба полимера будут контролировать размер частиц примерно с равной эффективностью. По окончании процесса при низкой температуре золь должен представлять собой смесь частиц меди, стабилизованных тем и другим полимером.

Выводы об относительной устойчивости комплексов наночастиц меди с КФ и ПВП при 30 и 6°C подтверждаются результатами независимых экспериментов по замещению макромолекул в защитных экранах частиц золей меди.

Золь, полученный в присутствии КФ при 6°C и нагретый до 30°C, сопоставим по устойчивости к агрегации и окислению при этой температуре с золем, сформированным при 30°C (время до обратимой агрегации золя и появления признаков окисления металла составляет ~20 суток). Добавление к этому золю ПВП никак не сказывается на его устойчивости. (Не имеет значения, что в золе Си–КФ, синтезированном при низкой температуре, имеется фракция крупных частиц, так как по завершении реакции все частицы находятся в одинаковых условиях и стабилизированы одинаковыми кулоновскими взаимодействиями. Более того, комплекс КФ с частицами фракции А должен быть всегда устойчивее комплекса с частицами фракции Б, так как устойчивость комплексов полимер–частица быстро растет с увеличением размера частиц независимо от характера взаимодействий между компонентами).

Иная картина наблюдается для золя, полученного в присутствии ПВП при 6°C и затем нагретого до 30°C (рис. 2, гистограмма а). Уже через 3 ч после нагревания в золе практически исчезают частицы диаметром менее 5 нм, а среднеквадратичный диаметр 8.5 нм совпадает (в пределах ошибки) со средним диаметром частиц в золе Си–ПВП, полученном при 30°C (рис. 1, гистограмма б). Окисление металла в обоих случаях фиксируется также через одинаковое время экспонирования при 30°C (13–15 суток). Эти результаты дают основание полагать, что снижение устойчивости комплекса Си–ПВП с повышением температуры сопровождается дестабилизацией макромолекулярных экранов на самых мелких частицах металла. Дестабилизация приводит к агрегации частиц, а образующиеся более крупные частицы вновь экранируются полимером, поскольку с увеличением размера частиц устойчивость комплекса полимер–частица возрастает.

Если в нагретый до 30°C золь Си–ПВП сразу добавить КФ, то это стабилизирует золь (рис. 2, гистограмма б). Даже самые мелкие частицы не исчезают, и среднеквадратичный диаметр частиц (5.7 нм) не увеличивается по сравнению с исходным золем (5.6 нм). Время появления признаков окисления меди в этих условиях возрастает до 20–25 суток, т.е. становится практически таким, как в золе Си–КФ, полученном при 30°C. И в золе Си–КФ, сформированном при 30°C, и в золе Си–ПВП, полученном при 6°C и нагретом до 30°C с одновременным добавлением КФ, с частицами меди оказывается связанным практически одинаковое количество макромолекул КФ (24–26% от их общего количества). Все это можно объяснить только замещением макромолекул ПВП в защитном экране частиц на макромолекулы КФ как более сильного в новых условиях комплексообразователя.

#### *Влияние низкомолекулярной соли на избирательность взаимодействий наночастиц меди с макромолекулами ПВП и КФ*

Ранее было показано [6], что стабилизованный кулоновскими взаимодействиями комплекс наночастиц меди с КФ ведет себя аналогично полиэлектролитным комплексам. С повышением концентрации низкомолекулярной соли (NaCl) в дисперсионной среде устойчивость золя Си–КФ быстро уменьшается. На устойчивость золя меди,

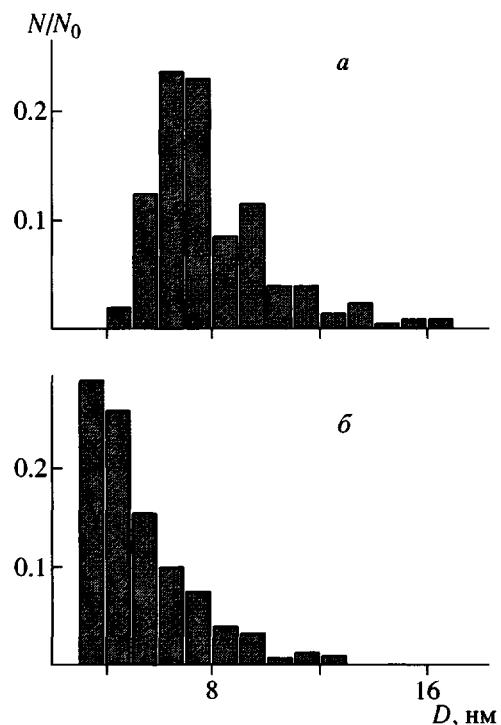


Рис. 2. Гистограммы численных распределений по размерам частиц меди в золе Си–ПВП, полученном при 6°C и нагретом до 30°C (а), и в том же золе после добавления при 30°C полимера КФ (б). Продолжительность экспонирования при 30°C 3 ч.

стабилизированного неионогенным ПВП, ионная сила дисперсионной среды влияет незначительно [6]. Соответственно размер частиц меди, формирующихся при восстановлении ионов меди в растворе КФ, увеличивается с ростом концентрации соли в реакционной среде (рис. 3, зависимость 1), в то время как на размер частиц меди в золе, образующемся в растворе ПВП, низкомолекулярная соль влияет значительно слабее (рис. 3, зависимость 2).

Сопоставление зависимостей 1–3 на рис. 3 показывает, что если восстановление протекает при 20°C и концентрациях соли 0–0.02 моль/л, то средние размеры наночастиц меди, формирующихся в растворах каждого из полимеров в отдельности (зависимости 1, 2) или их смеси (зависимость 3), незначительно отличаются друг от друга. Следовательно, при 20°C и малых концентрациях соли устойчивость комплексов наночастиц меди с КФ и ПВП соизмерима и избирательность во взаимодействиях наночастиц с макромолекулами данных полимеров должна прак-

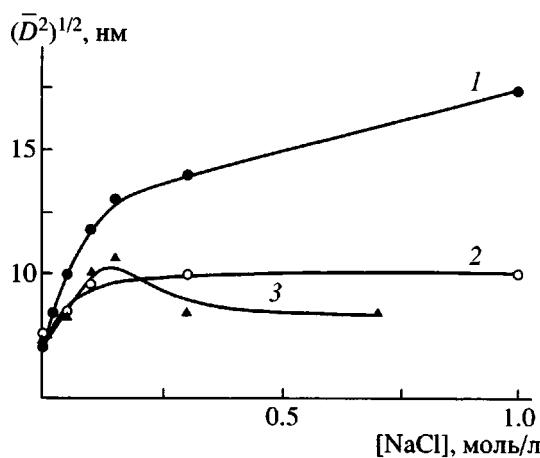


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного диаметра наночастиц меди, формирующихся при 20°C в растворе КФ (1), ПВП (2) и их смеси (3), от концентрации хлорида натрия в реакционной среде.

тически отсутствовать (как в процессе роста частиц при синтезе золя, так и в сформированных золях). Это подтверждается и результатами измерения концентрации КФ в супернатантах золей. Согласно этим данным, при 20°C и концентрациях NaCl в реакционной среде 0–0,02 моль/л только около половины наночастиц меди, сформированных в смеси полимеров, защищены макромолекулами ПВП (т.е. остальные связаны с КФ).

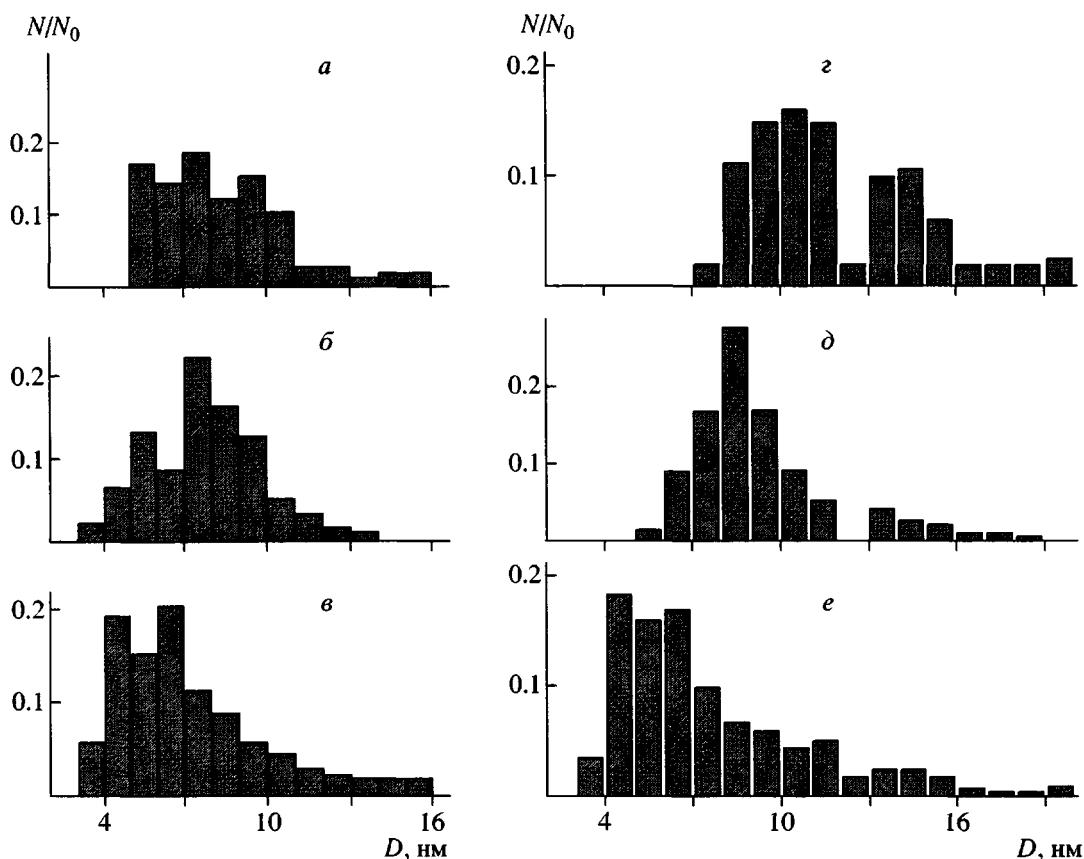
При более высоких ионных силах различия в размерах и, значит, в устойчивости комплексов наночастиц меди с КФ и ПВП становятся существенными (рис. 3). Судя по размерам образующихся частиц, комплекс Cu–ПВП оказывается устойчивее комплекса Cu–КФ. Следовательно, в этих условиях избирательность должна проявляться в полной мере.

Рассмотрим проявление избирательности взаимодействий растущих наночастиц меди с макромолекулами полиэлектролита и неионогенного полимера при восстановлении ионов металла в солевых растворах смеси КФ и ПВП, т.е. в условиях “узнавания” макромолекулы и растущей частицы. Из сопоставления зависимостей 1–3 на рис. 3 следует, что в смеси полимеров при концентрациях соли выше 0,02 моль/л размер частиц контролируют преимущественно макромолекулы ПВП. Это особенно хорошо видно из рис. 4, на котором для наглядности приведены гистограммы численных распределений по размерам час-

тиц меди в золях, сформированных при концентрациях соли 0,05 и 0,15 моль/л в присутствии КФ, ПВП и смеси этих полимеров. Видно, в частности, что золь, полученный в смеси полимеров при концентрации NaCl 0,15 моль/л, обогащен малыми частицами даже в большей степени, чем золь Cu–ПВП, синтезированный при той же концентрации соли. Иными словами, при относительно высоких концентрациях низкомолекулярной соли в присутствии двух полимеров средний размер частиц может оказаться даже меньше, чем при восстановлении ионов меди в присутствии наиболее “сильной” в этих условиях псевдоматрицы. Для объяснения причины этого явления требуются специальные исследования, что выходит за рамки настоящей работы.

Измерение концентрации свободного КФ в супернатантах золей, полученных при концентрациях соли выше 0,15 моль/л, показывает, что в золе Cu–КФ–ПВП эта концентрация на 15% выше, чем в золе Cu–КФ (однако ниже исходной концентрации КФ), т.е. концентрация связанных в комплекс с частицами макромолекул КФ в смешанном золе меньше, чем в золе Cu–КФ. В то же время численная концентрация частиц металла и их общая поверхность в золе Cu–КФ–ПВП во много раз выше, чем в золе Cu–КФ, в котором средний диаметр частиц больше. Это значит, что при одинаковой массе частиц металла в том и другом золе для экранирования всех частиц макромолекулами КФ в золе Cu–КФ–ПВП его потребовалось бы гораздо больше, чем в золе, полученном в присутствии только КФ. Следовательно, при относительно высоких концентрациях соли в реакционной среде сформированный в смеси полимеров золь содержит очень малую долю частиц металла, экранированных макромолекулами КФ. Это согласуется с выводом об относительной силе КФ и ПВП как псевдоматриц при относительно высоких концентрациях NaCl, сделанном на основании размеров частиц меди в соответствующих золях.

Далее рассмотрим влияние ПВП на поведение полученного в бессолевой среде золя Cu–КФ. Этот золь, сформированный при 20°C, характеризуется достаточно узким распределением частиц меди по размерам [6] (более 95% от числа частиц имеют диаметр в интервале 3–12 нм). Для примера на рис. 5 представлены электронные микрофотографии золя Cu–КФ и того же золя, в ко-



**Рис. 4.** Гистограммы численных распределений по размерам частиц меди в золях, полученных при 20°C в присутствии КФ (*а*, *г*), ПВП (*б*, *д*) и их смеси (*в*, *е*) и при концентрациях NaCl в реакционной среде 0.05 (*а*–*в*) и 0.15 моль/л (*г*–*е*).

торый сразу по окончании восстановления был добавлен NaCl до разных концентраций. Образцы для электронной микроскопии готовили после экспонирования всех золей в течение 5 суток. Видно, что концентрация малых частиц при добавлении соли резко понижается, а концентрация крупных частиц увеличивается. Появление частиц металла практически сферической формы с диаметром более 20 нм даже при малых концентрациях добавленной соли приводит к тому, что при незначительном численном содержании таких частиц (не более 5%) основная масса восстановленной меди содержится именно в них, отчего гистограммы численного распределения частиц по размерам становятся малоинформативными.

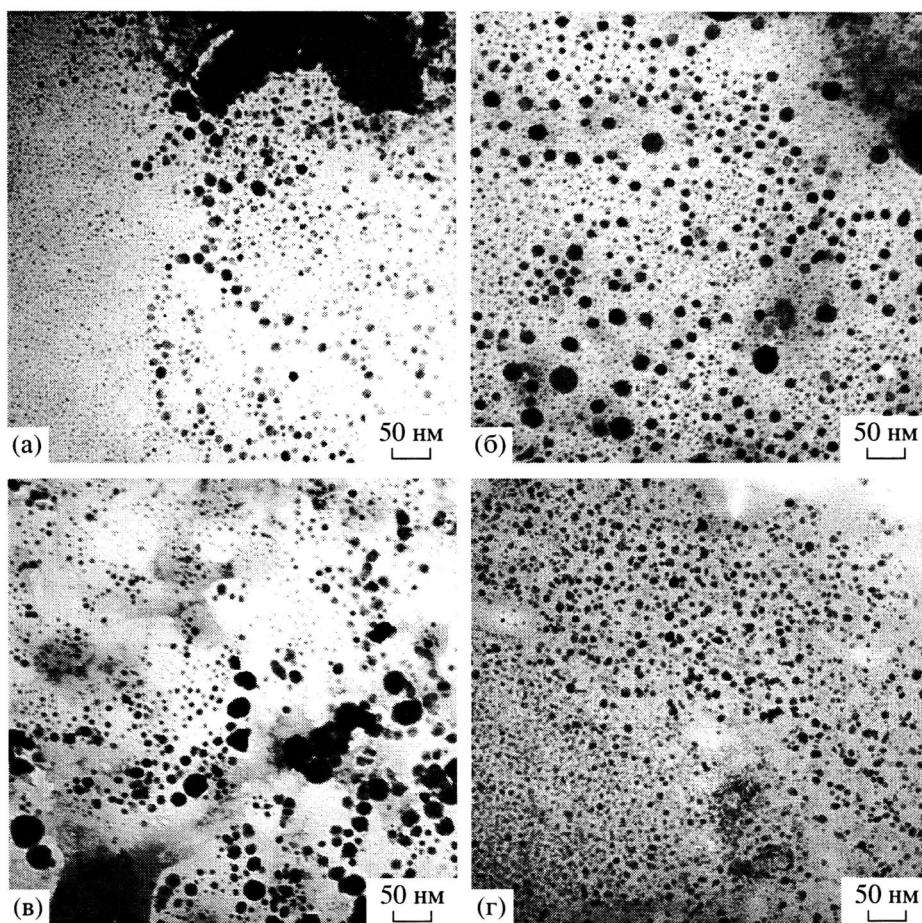
Более наглядную картину происходящего можно получить, сопоставляя массовые доли частиц определенного среднего диаметра. Для этого частицы, присутствующие в золе через одинаковое время экспозиции, разбили на 4 группы: самые мелкие (3–7 нм), средние (7.5–12 нм), боль-

шие (12.5–20 нм) и очень большие (больше 20.5 нм). По данным электронной микроскопии оценивали суммарную численную долю частиц в каждой группе ( $N/N_0$ ) и рассчитывали суммарную массовую долю частиц каждой группы по формуле:

$$m_i/m_0 = (N_i/N_0)D_i^3 / \sum (N_i/N_0)D_i^3,$$

где  $D_i$  – среднеквадратичное значение диаметра для данной  $i$ -й группы частиц.

Из табл. 1 видно, что в золе, полученном без соли (система 1), более 80% по массе составляют частицы первой и второй групп. После добавления к свежеприготовленному золю Cu–КФ соли в концентрациях не выше 0.15 моль/л массовая доля частиц первых двух групп понижается практически до нуля. Если концентрация соли не превышает 0.02 моль/л (система 2), малые частицы добраются до размеров 12.5–20 нм в диаметре (около 70% массы металла). При более высокой концентрации соли уменьшается массовая доля и



**Рис. 5.** Электронные микрофотографии частиц меди в золе Cu–КФ, сформированном при 20°C в бессолевой среде (а), и в том же золе после добавления в него хлорида натрия в концентрациях 0.05 (б), 0.15 моль/л (в) и смеси NaCl (0.15 моль/л) с ПВП (г). Продолжительность экспонирования золей после получения и введения добавок 5 суток.

этих больших частиц за счет появления очень больших (до 60–100 нм в диаметре), в которых содержится уже около 90% массы восстановленного металла (системы 3 и 4). По данным УФ-спект-

рофотометрии одновременно с агрегацией частиц растет концентрация свободных макромолекул КФ в супернатанте. Все это указывает на прогрессивную дестабилизацию защитных полимер-

**Таблица 1.** Влияние добавления NaCl в золь Cu–КФ, полученный при 20°C, на массовую долю  $m_i/m_0$  четырех групп наночастиц меди (через 5 суток после получения золя и добавления соли)

Система, №	[NaCl], моль/л	Доля частиц ( $m_i/m_0$ ) с размерами, нм			
		3–7	7.5–12	12.5–20	>20.5
1	0	0.190	0.620	0.190	0
2	0.02	0.050	0.220	0.730	0
3	0.05	0.015	0.070	0.110	0.805 (60)
4	0.15	0.005	0.025	0.030	0.940 (100)
5	0.40	0.0015	0.0015	0	>0.99 (150)

Примечание. В скобках указан максимальный диаметр наблюдаемых частиц.

ных экранов вследствие уменьшения устойчивости исходного комплекса поликатион–частица по мере увеличения ионной силы дисперсионной среды (напомним, что такой комплекс стабилизирован кулоновскими взаимодействиями и поэтому ведет себя подобно полиэлектролитным комплексам).

Если в исходный золь Cu–КФ одновременно с солью добавить неионогенный ПВП, то агрегации частиц металла не наблюдается, что хорошо видно из сравнения электронных микрофотографий в и г на рис. 5. Все наблюдаемые через 5 суток частицы в данном случае имеют диаметр от 3 до 14 нм. Иными словами, размеры частиц металла и их численная концентрация остаются практически постоянными. В то же время сравнение через 5 суток экспонирования концентраций КФ в супернатантах исходного золя Cu–КФ и того же золя с добавкой ПВП и низкомолекулярной соли показывает, что с повышением концентрации соли макромолекулы КФ все более активно вытесняются из комплекса с наночастицами меди.

Таким образом, добавление ПВП одновременно с солью в золь Cu–КФ приводит к эффективному замещению макромолекул КФ в защитных экранах на макромолекулы ПВП. Это стабилизирует золь, предотвращая агрегацию частиц металла.

#### *Расчет степени избирательности при взаимодействии наночастиц меди с ПВП и КФ.*

#### *Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными*

Сделанные выше выводы о большей или меньшей избирательности взаимодействий наночастиц металла с молекулами полимеров разного строения в зависимости от условий носили качественный характер. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическим расчетом позволило бы оценить масштабность избирательности как явления и глубже понять ее зависимость от условий конкуренции макромолекул разного строения  $M_1$  и  $M_2$  за связывание в комплекс с наночастицами. Ситуация, складывающаяся при такой конкуренции, теоретически проанализирована в работе [1].

Для модели, в которой взаимодействие полимер–частица рассматривается как адсорбция ма-

лых сферических частиц с диаметром  $D$  на одномерной поверхности, было получено уравнение

$$N_1/N_2 = (C_1/C_2)\Psi_{M_1/M_2}, \quad (1)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – число наночастиц, связанных с макромолекулами  $M_1$  и  $M_2$ , а  $C_1$  и  $C_2$  – равновесные концентрации соответствующих свободных полимеров в мольных долях мономерных звеньев;  $\Psi_{M_1/M_2}$  – фактор избирательности, величина которого равна отношению констант устойчивости комплексов частиц данного диаметра с макромолекулами полимеров  $M_1$  и  $M_2$ . Она зависит от диаметра частиц и разности свободных энергий  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  образования их комплексов (в расчете на единицу поверхности частицы) с соответствующими полимерами:

$$\Psi_{M_1/M_2} = \exp[-\pi D^2(\Delta G_1 - \Delta G_2)/kT] \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что знак разности свободных энергий определяет, с которым из двух полимеров предпочтительнее связываются наночастицы, а степень избирательности зависит от величины этой разности и диаметра (точнее, величины поверхности) частиц. Уравнения (1) и (2) получены при условии, что общая степень заполнения макромолекул частицами стремится к нулю. Можно считать, что такое условие в наших экспериментах соблюдается, поскольку каждый из полимеров находится в большом избытке.

Величину  $\Delta G_i$  можно рассчитать, если известна вероятность взаимного узнавания макромолекулы и наночастицы при данном ее диаметре. Если золь, образующийся в присутствии данного полимера  $M_i$  при его концентрации  $C_i$ , характеризуется достаточно узким распределением частиц по размерам, то можно принять, что вероятность узнавания равна 0.5 при диаметре частицы, равном среднеквадратичному диаметру частиц  $D_{av(i)}$ . Тогда величину  $\Delta G_i$  можно оценить по формуле [2, 12]

$$\Delta G_i = (kT \ln C_i)/\pi D_{av(i)}^2 \quad (3)$$

Результаты расчетов для тех из исследованных нами систем, которые соответствуют перечисленным выше ограничениям, приведены в табл. 2. Чтобы получить наглядное представление о том, как зависит избирательность от размера частиц, приведены величины  $\Psi_{M_1/M_2}$ , соответ-

**Таблица 2.** Степень избирательности взаимодействия  $\Psi$  наночастиц меди с макромолекулами КФ и ПВП, рассчитанная по уравнению (2)

Система, №	Условия получения золя		$\langle D^2 \rangle^{1/2}$ , нм		$-\Delta G \times 10^4$ , Дж/м <sup>2</sup>		$\Psi_{\text{КФ/ПВП}}$ для частиц диаметром	
	T, °C	[NaCl], моль/л	КФ	ПВП	КФ	ПВП	4 нм	10 нм
1	30	0	5.1	8.4	4.40	1.50	32	$2.85 \times 10^9$
2a	6	0	A: 12.5	5.6	A: 0.68	3.10	0.04	$2.70 \times 10^{-9}$
2б	6	0	Б: 5.5	5.6	Б: 3.50	3.10	1.70	26
3	20	0	7.1	7.6	2.20	1.80	1.60	22
4	20	0.02	8.5	7.8	1.50	1.70	0.80	0.20
5	20	0.05	9.8	8.2	1.15	1.40	0.70	0.15
6	20	0.15	13.0	9.6	0.65	1.05	0.60	0.05
7	20	0.30	14.0	9.6	0.55	1.05	0.55	0.02
8	20	1.0	17.4	10.0	0.35	1.0	0.45	0.006

Примечание. А и Б – фракции наночастиц (рис. 1, гистограмма 2).

ствующие избирательности в отношении частиц с примерно наименьшим (4 нм) и наибольшим (10 нм) диаметрами в устойчивых золях.

При анализе табл. 2 обращают на себя внимание два обстоятельства. Первое – ничтожная величина разности свободных энергий взаимодействия наночастиц с макромолекулами разного строения, достаточная для проявления избирательности (по порядку величины она составляет доли процента от величин поверхностной свободной энергии, характерных для твердых тел). Второе – очень сильная зависимость степени избирательности от размера наночастиц при абсолютных значениях разности свободных энергий около  $(1-3) \times 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup> (системы 1 и 2).

Данные таблицы согласуются со всеми сделанными выше на качественном уровне выводами о зависимости избирательности взаимодействий наночастиц меди с КФ и ПВП от температуры и концентрации низкомолекулярной соли. В частности, результаты расчета показывают, что при некоторых условиях частицы меди должны практически идеально узнавать макромолекулы только одного из полимерных конкурентов. Например, в бессолевой среде при 30°C (система 1) равновесию отвечает связь частиц практически только с КФ (при диаметре 10 нм на одну частицу, связанную с ПВП, приходится порядка миллиарда частиц, связанных с КФ). При 6°C на начальной стадии восстановления меди в смеси полимеров (система 2a) контролировать рост частиц должны практически только макромолекулы ПВП (соот-

ношение числа частиц, узнаваемых соответственно ПВП и КФ, составляет ~50 : 1 при диаметре растущей наночастицы 4 нм и  $10^9$  : 1 при диаметре 10 нм). К концу реакции частицы узнают цепи полимерных конкурентов примерно с равной вероятностью (система 2б).

При 20°C избирательность практически отсутствует, но по мере увеличения ионной силы она быстро растет в пользу ПВП (число частиц, защищенных этим полимером и КФ, при высоких концентрациях соли должно отличаться друг от друга на один-два порядка).

Таким образом, избирательность взаимодействий в отношении строения полимерных цепей является фундаментальным свойством макромолекул и наночастиц. Она проявляется, во-первых, в предпочтительном экранировании растущих частиц определенным полимером в процессе синтеза металлического золя в присутствии смеси двух полимеров. Это дает возможность контролировать размер и распределение по размерам частиц золя в процессе его формирования. Кроме того, избирательность способна проявляться в замещении макромолекул в защитных экранах частиц сформированного золя на макромолекулы другого полимера, образующего более прочный комплекс с наночастицами металла. Данное явление может быть использовано для дополнительной стабилизации металлических золей. Наконец, зависимость степени избирательности от температуры и характера дисперсионной среды позволяет защищать золь металла от разрушения при

варьированием условий его практического использования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A.* 1999. № 151. Р. 399.
2. *Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
3. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б.* 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
4. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
5. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б.* 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
6. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
7. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 3. С. 476.
8. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б.* 1998. Т. 40. № 1. С. 100.
9. *Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 3. С. 507.
10. *Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.*
11. *Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
12. *Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 3. С. 562.

### Selectivity of Interactions between Copper Nanoparticles and Macromolecules of Polyelectrolyte and Nonionogenic Polymers

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

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

**Abstract**—Competition between a polyelectrolyte, poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate), and a nonionogenic polymer, poly(*N*-vinylpyrrolidone), macromolecules for binding with copper nanoparticles in aqueous solutions was studied. It was found that for both preformed metal sols and nanoparticles arising from the reduction of copper ions in the presence of the two polymers, the selectivity of interactions between nanoparticles and macromolecules of competing polymers depends on the temperature and ionic strength of solution. Theoretical calculations and experimental data demonstrated that a high selectivity of interactions between macromolecules and nanoparticles may be helpful for controlling the size distribution and mean size of metal sol nanoparticles at the stage of their synthesis. The reversible replacement of polymer chains competing for binding with metal nanoparticles makes it possible to prevent sol decomposition with varying temperature and ionic strength of solutions.