

УДК 541(64+13):536.7

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПСЕВДОМАТРИЧНОМ СИНТЕЗЕ И ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ ЗОЛЕЙ НАНОКОМПОЗИТОВ КАТИОННЫЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ-МЕДЬ<sup>1</sup>

© 2004 г. О. Е. Литманович, Г. В. Мармузов, А. А. Литманович, И. М. Паписов

Московский автомобильно-дорожный институт (Государственный технический университет)  
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Принята в печать 29.03.2004 г.

Исследовано влияние концентрации катионного полиэлектролита поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата на средний размер наночастиц меди, образующихся при восстановлении ионов меди в водном растворе, а также на состав комплексов макромолекула–частица и поведение золей нанокомпозитов полимер–металл при фазовом разделении. Снижение концентрации полимера в реакционной среде способствует менее равномерному распределению наночастиц металла между поликатионами. На ранней стадии фазового расслоения такого золя наночастицы металла перераспределяются практически равномерно по макромолекулам. Однако снижение концентрации свободных макромолекул в дисперсионной среде до определенного уровня приводит к диспропорционированию в распределении наночастиц между поликатионами и формированию флокул.

При восстановлении ионов меди в разбавленных водных растворах полимеров формируются золи с узкими распределениями металлических наночастиц по размерам при среднеквадратичном диаметре частиц в интервале 5–17 нм в зависимости от природы полимера, температуры, ионной силы среды [1–3]. Необходимым условием получения таких золей с точки зрения теоретической модели псевдоматричного синтеза [4] является малая степень “заполнения” макромолекул частицами, что реализуется при большом избытке полимера в реакционной среде. Согласно современным экспериментальным данным [5], в частице золя только часть фрагментов полимерной цепи связана с поверхностью частицы твердой фазы, остальные участки, оставаясь свободными, обеспечивают устойчивость золя к агрегации.

Если ММ полимера, например катионного полиэлектролита поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата, очень велика, то каждая полимерная цепь в дисперсной фазе может стабилизировать более одной частицы металла при том, что степень заполнения ее частицами останется

<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).

небольшой [2]. Золи меди, сформированные в растворе этого полиэлектролита, отличаются особенно высокой устойчивостью к необратимой агрегации и окислению металла (до 50 суток при 20°C) вследствие большой доли свободных заряженных фрагментов цепи поликатиона в комплексной частице [2]. По строению и поведению комплексы частиц меди с поликатионом во многом аналогичны растворимым нестехиометрическим полиэлектролитным комплексам (НПЭК) [2], при этом роль второго, короткоцепного компонента в НПЭК, играет отрицательно заряженная поверхность металлической наночастицы.

Известно [6], что в присутствии добавок солей в растворах “классических” НПЭК с высокой скоростью протекают обменные реакции, в результате которых состав каждой из фаз при фазовом разделении отличается от исходного состава НПЭК. В золе нанокомпозита полимер–металл дисперсионная среда изначально содержит низкомолекулярные соли – продукты разложения восстановителя (гидразинборана) [7], причем концентрация солей в расчете на однозарядные ионы составляет 0.02–0.03 моль/л. Можно было ожидать, что в фазе золя также могут протекать обменные реакции между частицами исходного комплекса макромолекула–наночастица металла и свободными макромолекулами дисперсионной

среды, в результате которых может изменяться структура и состав частиц дисперсной фазы (т.е. содержание как наночастиц металла в частице дисперсной фазы, так и макромолекул в защитном экране наночастиц металла) и, следовательно, могут измениться свойства золя меди (например, катализитические [8]).

Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации катионного полиэлектролита на средний размер наночастиц меди, на состав комплекса поликатион–частица металла и на изменение состава и строения частиц дисперсной фазы в процессе самопроизвольного фазового расслоения золя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., гидразинборан с температурой плавления 61°C, применяющийся в качестве восстановителя [9], и поли-1,2-диметил-5-винилпирдиний метилсульфат (торговая марка КФ) с  $M_\eta = 2.5 \times 10^6$  использовали без дополнительной очистки.

Начальная концентрация ионов меди и восстановителя составляла 0.01 и 0.03 моль/л соответственно. Концентрацию полимера в реакционной среде варьировали в интервале 0.0025–0.03 осново-моль/л. Восстановление (псевдоматричный синтез золя меди) проводили при 20°C по методике [7]. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Реакция заканчивалась в течение 2.5–3 ч, pH среды после окончания реакции стабилизировалась на уровне 7.0–7.2.

Для варирования избыточной концентрации полимера в дисперсионной среде золи сразу после получения разбавляли водой в 1.2–12 раз.

После окончания реакции (и разбавления золя в случае необходимости) золь разливали в стандартные пробирки и в каждой из них через определенные интервалы времени экспонирования измеряли объем нижней фазы (фаза золя) и концентрацию полимера в дисперсионной среде – супернатанте.

Для отделения пробы супернатанта в свежеприготовленных золях и на ранних стадиях фазового расслоения золи центрифугировали со скоростью (3–4)  $\times 10^3$  об/мин в течение 20–30 мин.

Концентрацию КФ в супернатантах определяли методом электронной спектроскопии в УФ-области по оптической плотности полосы поглощения при  $\lambda = 274$  нм (мольный коэффициент экстинкции 5250 л/осново-моль см). Ошибка в оценке концентрации полимера не превышала  $2 \times 10^{-4}$  осново-моль/л.

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

Образцы для электронной микроскопии (протекающий электронный микроскоп JEM-100B, "Jeol", увеличение  $10^5$ ) готовили нанесением капли золя на подложку из формвара и удалением избытка жидкости фильтровальной бумагой, время высыхания пленки не превышало 3 мин. Для определения среднеквадратичного диаметра наночастиц меди и построения гистограмм их численного распределения по размерам микрофотографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли размер случайно выбранных 300–500 частиц. Ошибка в определении диаметра частиц не превышала 0.5 нм.

Расчет состава дисперсной фазы проводили в предположении, что объем фазы золя при фазовом расслоении значительно превышает собственный объем дисперсной фазы (что вполне обосновано при уменьшении объема фазы золя не более, чем на 50%). В этом случае, измеряя концентрацию свободных макромолекул в дисперсионной среде  $c_{\text{своб}}$ , можно найти общую концентрацию полимера в фазе золя  $c$ , концентрацию связанных с частицами металла цепей  $c_{\text{связ}}$  и состав комплекса макромолекула–частица  $\phi$  по формулам

$$c = (V_0/V)(c_o - c_{\text{своб}}) + c_{\text{своб}} \quad (1)$$

$$c_{\text{связ}} = (V_0/V)(c_o - c_{\text{своб}}) \quad (2)$$

$$\phi = 6m_{\text{Cu}}P_n/V\rho\pi[\Sigma(N_i/N_0)D_i^3]c_{\text{связ}}N_A \quad (3)$$

Здесь  $c_o$  – общая концентрация введенного полимера (осново-моль/л),  $V_0$  и  $V$  – исходный и текущий объем фазы золя соответственно,  $m_{\text{Cu}}$  – масса восстановленного металла, плотность меди  $\rho = 8.92$  г/см<sup>3</sup>,  $N_A$  – число Авогадро,  $P_n$  – степень полимеризации. Сумма в квадратных скобках формулы (3) – пропорциональный общему объему

Характеристики дисперсионной среды, дисперсной фазы и устойчивости золей поликатион-частица меди к флокуляции и окислению меди

Система, №	$c_o$ , осново-моль/л		$c_{\text{своб.}}$ осново-моль/л	$D_{\text{ср}} \pm 0.5$ , нм	$\Phi_0$	$\tau_{\text{фл}}$	$\tau_{\text{ок}}$
	при синтезе	после разбав- ления золя				сутки	
1	0.03	—	0.024	7.3	1	—	50
2	0.01	—	0.0078	7.1	2.6	8	50
3	0.0025	—	0.0020	7.9	7	4	50
4	0.01	0.0083	0.0065	7.1	—	4	32
5	0.01	0.0025	0.0020	7.6	—	2	20
6	0.03	0.0025	0.0020	15.9	—	<1	8

му металлических частиц средний куб их диаметра ( $D_i$  – измеренный диаметр частицы,  $N_i/N_0$  – численная доля таких частиц).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модель псевдоматричного механизма формирования дисперсной фазы в полимерных растворах предсказывает довольно слабое влияние концентрации полимера на размер наночастиц, образующих устойчивый комплекс с макромолекулами [4]. Это следует из уравнения

$$D_{\text{ср}}^2 = kT \ln c / \pi \Delta G, \quad (4)$$

где  $D_{\text{ср}}$  – среднеквадратичный диаметр частиц, формирующихся в псевдоматричном процессе,  $\Delta G$  – свободная энергия образования комплекса макромолекула–частица в расчете на единицу площади поверхности частицы,  $c$  – равновесная концентрация полимера в мольных долях звеньев, которую при большом избытке полимера можно считать равной его общей концентрации.

Действительно, при варьировании концентрации использованного катионного полиэлектролита в реакционной среде в широком интервале (0.0025–0.03 осново-моль/л) получаются золи, в которых среднеквадратичный диаметр наночастиц меди составляет  $7.5 \pm 0.5$  нм, т.е. различия в среднем диаметре не превышают ошибку измерения (таблица, системы 1–3). Расчет показывает, что при той же исходной концентрации ионов восстановливаемого металла ощутимое влияние концентрации полиэлектролита на средний диаметр частиц металла должно проявляться при ее

уменьшении до  $10^{-4}$  осново-моль/л. Кроме того, в золях, полученных при разных концентрациях полимера в реакционной среде, распределения частиц меди по размерам очень узки (рис. 1, гистограммы *a*, *b*), что характерно для псевдоматричных процессов [4].

Однако с уменьшением общей концентрации полимера (таблица, системы 1–3) снижается концентрация свободного полимера  $c_{\text{своб.}}$ , измеренная в супернатанте золя, причем в супернатантах всех золей содержится практически одинаковая часть макромолекул (78–80% от их общей концентрации). Остальная их часть (20–22%) связана в комплекс с частицами металла. Иными словами, во всех золях соотношение свободных и связанных цепей примерно одинаково и составляет 3.5–4.0. При одинаковой концентрации ионов восстановливаемого металла концентрация частиц меди во всех золях также практически постоянна. Это означает, что при уменьшении абсолютной концентрации связанного с частицами полимера образуются комплексы разного состава  $\Phi_0$ , т.е. с разным числом частиц металла, стабилизованных одной макромолекулой поликатиона. Как видно из таблицы (системы 1–3), с уменьшением общей концентрации полимера от 0.03 до 0.0025 осново-моль/л  $\Phi_0$  увеличивается от 1 до 7.

Следовательно, варьируя концентрацию полиэлектролита в реакционной среде в интервале 0.0025–0.03 осново-моль/л, можно получить золи меди с практически одинаковым средним размером частиц металла, узким распределением их по размерам, но с разным составом комплекса поликатион–частица.

Золи с разным исходным составом частиц комплекса (системы 1–3) одинаково устойчивы к необратимой агрегации и окислению частиц металла (что является прямым следствием устойчивости полученных комплексов в данных условиях, т.е. при одинаковой температуре и ионной силе среды [2]). Однако, чем значительнее состав исходного комплекса отличается от единицы (т.е. чем сильнее выражена неравномерность в распределении частиц металла между макромолекулами поликатионов), тем раньше в процессе фазового расслоения золя появляются флокулы, т.е. уменьшается  $\tau_{\text{фл}}$  (таблица, системы 2, 3). В золе с  $\phi_0 = 1$  (система 1) флокуляция не наблюдается вплоть до окисления металлических частиц. При этом практически совпадающее с исходным распределение по размерам частиц меди в золях с  $\phi_0 = 2.6$  и 7 (рис. 1, гистограммы *a*, *b*) сохраняется вплоть до появления флокул, а в золе с  $\phi_0 = 1$  – почти до окисления частиц металла.

Из зависимости времени начала флокуляции в золе нанокомпозита от концентрации полимера при синтезе золя (системы 1–3) следует, что при концентрациях полимера, меньших 0.0025 осново-моль/л, полиэлектролит КФ является достаточно эффективным флокулянтом в отношении частиц меди данного размера, т.е. время начала флокуляции может сокращаться практически до нуля (флокулирующая способность этого полиэлектролита известна [10]). При концентрациях, больших 0.03 осново-моль/л, максимально выражено стабилизирующее действие полиэлектролита, причем не только в отношении необратимой агрегации частиц металла, но и в отношении появления флокул.

В промежуточной области концентраций КФ, используемых обычно при псевдоматричном синтезе золей металлов, флокулирующая способность этого полиэлектролита проявляется на определенной стадии фазового расслоения исходного золя и задолго до окисления наночастиц металла. Из электронных микрофотографий (рис. 2) золей 2 и 3 (таблица) через 10 и 5 суток экспонирования соответственно видно, что флокулы состоят из достаточно плотно упакованных малых частиц металла, но размер частиц на периферии флокул не превышает максимальный размер частиц в исходных золях (рис. 1, гистограммы *a*, *b*).

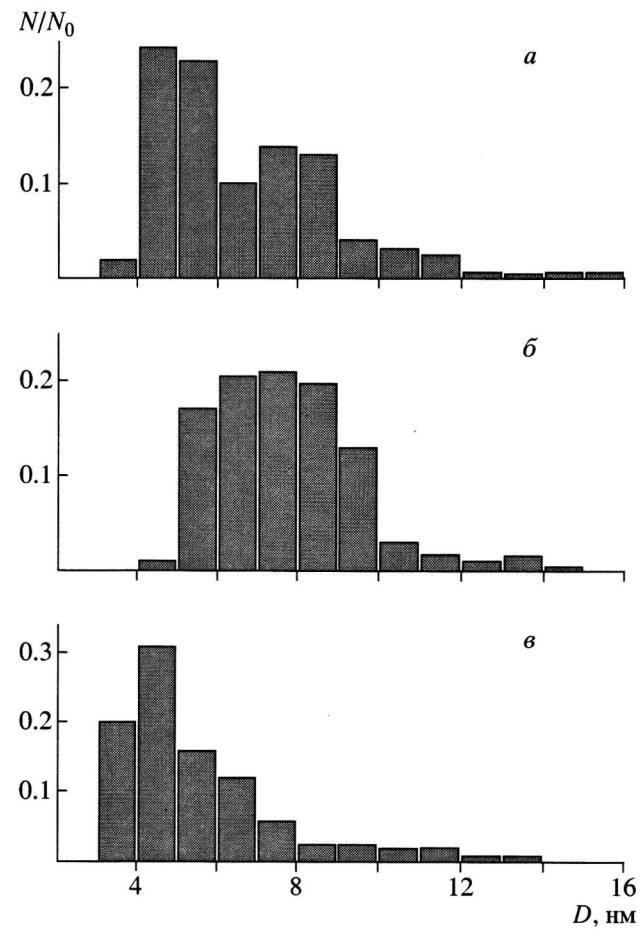
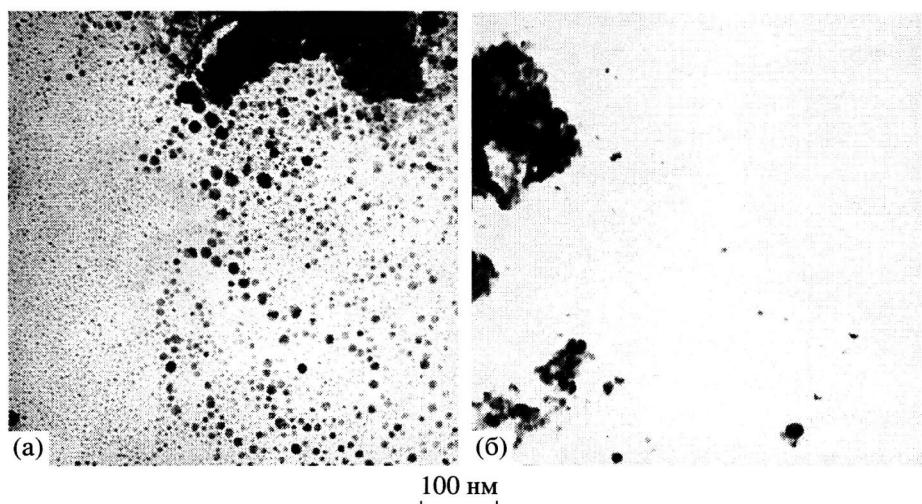


Рис. 1. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных путем псевдоматричного синтеза в водном растворе катионного полиэлектролита (КФ) с концентрацией 0.01 (*a*), 0.0025 осново-моль/л (*b*) и в золе с концентрацией КФ 0.01 осново-моль/л после его экспонирования в течение 10 суток (кроме частиц, входящих во флокулы) (*c*).  $N/N_0$  – численная доля частиц с диаметром от  $D$  до  $D + 1$  нм.

Наряду с флокулами существуют отдельные малые частицы меди, причем с появлением флокул распределение этих наночастиц по размерам смешается в сторону меньших диаметров и значение среднеквадратичного диаметра частиц уменьшается до  $5.9 \pm 0.5$  нм (рис. 1, гистограмма *c*). Следовательно, во флокулы включаются в первую очередь наиболее крупные из исходных частиц меди. Однако, поскольку появление и постепенное увеличение числа флокул не сказывается на устойчивости частиц металла к окислению и не приводит к их необратимой агрегации, можно считать, что общее число металлических наноча-

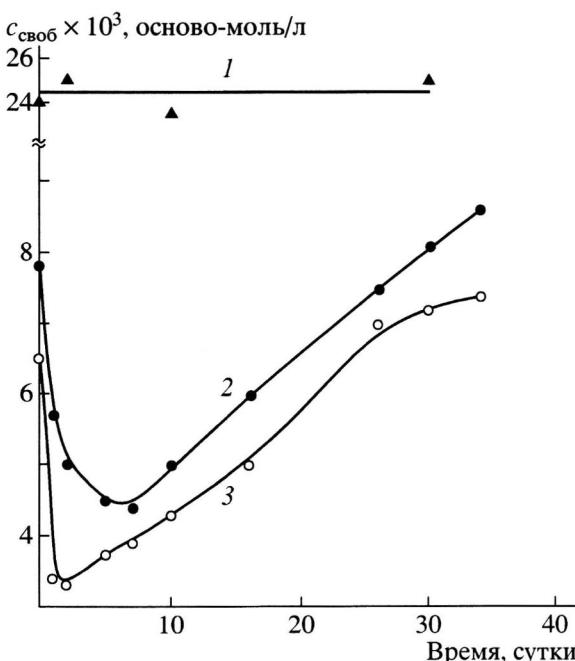


**Рис. 2.** Электронные микрофотографии золей меди, полученных в растворах с разной концентрацией КФ и выдержаных в условиях получения до начала флокуляции: а – 0.01 осново-моль/л, 10 суток; б – 0.0025 осново-моль/л, 5 суток.

стиц практически не изменяется с появлением флокул. Это означает, что во всех золях с разным исходным составом комплекса поликатион–частица флокуляция практически не снижает эф-

фективность экранирования частиц меди поликатионами.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации свободных цепей полиэлектролита в супернатанте от времени. Видно, что в золе с исходным составом комплекса  $\phi_0 = 1$  концентрация полимера в дисперсионной среде не изменяется в течение 30 суток. В золе с исходным составом комплекса  $\phi_0 = 2.6$  концентрация свободных цепей проходит через ярко выраженный минимум, практически совпадающий по времени с началом флокуляции. Если золь этого же состава предварительно не сильно разбавлен водой (таблица, система 4 и рис. 3, кривая 3), то минимум на концентрационной зависимости свободного полимера, смещаясь в сторону меньшей продолжительности эксконирования, также совпадает со временем появления флокул. Относительное снижение концентрации свободного полимера в минимуме одинаково в обоих золях – неразбавленном (рис. 3, кривая 2) и разбавленном (рис. 3, кривая 3).



**Рис. 3.** Изменение со временем концентрации свободных макромолекул КФ в дисперсионной среде золей меди, сформированных в растворах КФ с концентрацией 0.03 (1), 0.01 осново-моль/л (2), и в среде золя с исходной концентрацией полимера 0.01 осново-моль/л, разбавленного водой в 1.2 раза после получения (3).

Приведенные результаты показывают, что если в исходном золе распределение частиц меди между цепями поликатионов отличается от равномерного, то быстрое первоначальное снижение концентрации свободных макромолекул в дисперсионной среде до определенного уровня сменяется увеличением концентрации с появлением флокул.

На примере золя с исходным составом комплекса  $\phi_0 = 2.6$  (рис. 3, кривая 2) анализировали изменение состава фазы золя при монотонном уменьшении ее объема до 50% от исходного в процессе фазового расслоения. Эта фаза в свою очередь состоит из дисперсионной среды того же состава, что и супернатант (верхняя фаза), и дисперсной фазы – частиц комплекса макромолекул с наночастицами меди. Из рис. 4 (кривая 1) видно, что общая концентрация полимера в этой фазе с постепенно увеличивается по мере уменьшения объема фазы в ходе расслоения системы. Как следствие, при быстром снижении концентрации свободного полимера в дисперсионной среде  $c_{\text{своб}}$  на первой стадии ( $\tau < \tau_{\text{фл}}$  на кривой 2 рис. 3) концентрация полимера, связанного с частицами металла  $c_{\text{связ}}$ , возрастает (формулы (1), (2) и кривая 2 на рис. 4). С появлением флокул ( $\tau > \tau_{\text{фл}}$ ) ситуация меняется на противоположную: наблюдается постепенное снижение концентрации связанного полимера и повышение концентрации свободных макромолекул в дисперсионной среде при том, что общая концентрация полимера в фазе золя продолжает расти (рис. 4, кривая 1).

Быстрое увеличение концентрации связанного полимера на начальной стадии экспонирования указывает на протекание обменных реакций между частицами комплекса исходного состава и свободными поликатионами в направлении более равномерного перераспределения частиц металла между макромолекулами. Поскольку общее число наночастиц металла сохраняется постоянным, рассчитанный состав комплекса в интервале 2–7 суток экспонирования ( $\phi_1 = 0.9–1.1$ ) действительно соответствует одной частице на полимерной цепи. Следовательно, комплекс поликатион–частица исходного состава  $\phi_0 = 2.6$  довольно быстро перестраивается в комплекс состава  $\phi_1 = 1$ .

Известно, что равномерное распределение короткоцепного компонента НПЭК по цепям длинноцепного компонента характерно для НПЭК при условии, что в образовании солевых связей участвуют все мономерные звенья коротких цепей (т.е. в НПЭК, образованных сильными полизелектролитами [11]). При условии сохранения постоянства числа солевых связей равномерное распределение энтропийно выгодно [11]. По-видимому, в комплексах поликатион–частица меди разного исходного состава еще при синтезе золей реализуется максимальное для данных усло-

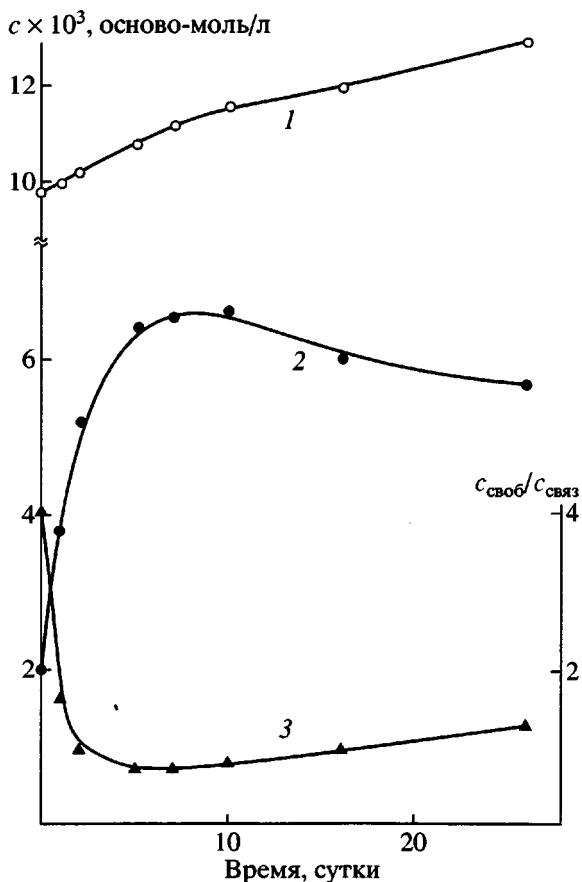


Рис. 4. Изменение со временем состава фазы золя Cu-KF с исходным составом комплекса частица–поликатион  $\phi_0 = 2.6$ : 1 – общая концентрация полимера в фазе золя, 2 – концентрация связанного с частицами полимера, 3 – соотношение свободных и связанных макромолекул КФ.

вий число контактов поверхности частиц металла с поликатионами, которое сохраняется практически неизменным при фазовом расслоении. Это подтверждается постоянством среднего диаметра наночастиц меди и, следовательно, одинаковым общим числом наночастиц даже с появлением флокул. Поэтому комплексы поликатион–частица меди разного состава, полученные в одинаковых условиях (температура, ионная сила среды), можно считать продуктами завершенных реакций, протекающих по схеме



а относительно быстро равномерное перераспределение частиц по поликатионам – энтропийно выгодным.

Однако после равномерного распределения частиц между поликатионами концентрация последних в дисперсионной среде (рис. 3, кривая 2) снижается до 0.0044 осново-моль/л по сравнению с 0.0078 осново-моль/л в исходном золе. Значительное снижение концентрации свободного полимера приводит к смещению равновесия реакции (5) в сторону выхода свободных макромолекул из частиц комплекса в дисперсионную среду. Иными словами, комплекс макромолекула-частица состава  $\phi_1 = 1$  становится неустойчивым при данной концентрации свободного полимера.

Концентрацию свободного полимера в дисперсионной среде можно уменьшать путем разбавления исходного золя (состав комплекса  $\phi_0 = 2.6$ ) водой сразу после его получения. При небольшом разбавлении золя (в 1.2 и 4 раза для систем 4, 5 в таблице) наблюдаются почти те же эффекты, что и в неразбавленном золе. Отличие состоит в том, что при одинаковом среднем размере наночастиц металла и практически одном и том же числе частиц комплекс исходного состава еще быстрее перестраивается в комплекс состава  $\phi_1 = 1$  (этому соответствует минимум концентрации свободного полимера в дисперсионной среде, рис. 3, кривая 3), и флокуляция начинается раньше (что видно из таблицы при сравнении систем 2, 4, 5). Как в разбавленном, так и в неразбавленном золе при  $\tau = \tau_{\text{фл}}$  соотношение свободного и связанного полимера в фазе золя снижается до одинакового значения 0.7.

В то же время, если золь с исходным составом комплекса  $\phi_0 = 1$  (таким же, как состав в минимуме концентрационной зависимости 2 на рис. 3) разбавить водой сразу после получения до концентрации свободного полимера в дисперсионной среде 0.002 осново-моль/л (таблица, система 6), т.е. еще более низкой, чем его концентрация в минимуме зависимости 2 на рис. 3, то практически сразу начинаются необратимые процессы. Часть наиболее мелких частиц меди окисляется (растворяется), среднеквадратичный диаметр оставшихся частиц увеличивается и появляются большие флокулы. Спустя 8 суток золь полностью разрушается и медь окисляется. Эти процессы идентичны тем, которые наблюдаются при изменении ионной силы среды в ходе экспонирования золей меди с данным полиэлектролитом [2], и являются следствием снижения устойчивости комплекса поликатион-частица (ослабления и разрушения

контактов между компонентами комплекса) и его диссоциации. В первую очередь теряет устойчивость и диссоциирует комплекс с наиболее мелкими частицами [2], поэтому лишившиеся защитного экрана частицы металла либо окисляются (наиболее мелкие), либо быстро агрегируют (более крупные).

Такой результат показывает, что когда избыточная концентрация свободного полимера в дисперсионной среде становится ниже некоторого определенного уровня, комплекс поликатион-наночастица меди состава  $\phi = 1$  необратимо диссоциирует, что приводит к быстрому разрушению золя и окислению частиц металла.

Если снижение концентрации свободных поликатионов и соотношения свободных и связанных цепей в фазе золя не достигает "критического" уровня (который в изученных системах лежит явно ниже значения 0.7), то последующее повышение концентрации свободных макромолекул (при выходе макромолекул из дисперсной фазы в раствор), сопровождающееся возрастанием энтропии системы, происходит, по-видимому, без диссоциации комплекса состава  $\phi_1 = 1$  (иначе наблюдались бы последствия диссоциации – окисление и агрегация частиц металла).

Обеднение дисперсной фазы полимером (по сравнению с комплексом макромолекула-частица состава  $\phi_1 = 1$ ) при практически неизменном общем числе наночастиц меди означает диспропорционирование в распределении частиц металла между поликатионами в дисперсной фазе, которое происходит в условиях относительного постоянства общего числа контактов поликатионов с поверхностью экранируемых ими частиц. Поэтому формирование флокул на фоне существования отдельных наночастиц можно рассматривать как результат максимально выраженного диспропорционирования, а саму флокулу – как большую частицу комплекса, имеющую состав  $\phi_2 \gg \phi_0$ .

В работе [12] диспропорционирование в растворимых комплексах белковых глобул с поликатионами рассматривали как результат взаимодействий глобул между собой на цепи поликатиона. Диспропорционирование характерно для комплексов золя поликремниевой кислоты с поликатионом при выделении комплексов в

концентрированную фазу в условиях, когда взаимодействия между компонентами комплекса ослабляются [13].

В нашем случае наиболее вероятным представляется механизм диспропорционирования, при котором усиливается взаимодействие между собой наночастиц металла, остающихся связанными в комплекс состава  $\phi = 1$  с поликатионом (контактный механизм). Несмотря на очень узкое распределение частиц меди по размерам, в золе нанокомпозита содержатся частицы металла с диаметром 3–15 нм. Очевидно, что в комплексе с большей частицей доля заряженных фрагментов цепи поликатиона, не связанных с поверхностью частицы, влияющая на агрегативную устойчивость комплекса, должна быть меньше, а гидрофобизированная поверхность крупной металлической частицы больше. Поэтому стремление более крупных частиц металла к ассоциации при обединении дисперской фазы поликатионами в целом должно быть выражено сильнее, чем для очень мелких. Действительно, наиболее мелкие наночастицы металла даже при появлении флокул остаются преимущественно в виде отдельных частиц в комплексе с поликатионом (рис. 1, гистограмма в) и, следовательно, комплекс состава  $\phi_1 = 1$  с этими частицами сохраняет устойчивость (к диссоциации комплекс такого состава с мелкими частицами меди наименее устойчив). Напротив, комплекс поликатиона с более крупными частицами меди устойчивее к диссоциации [2, 4], но именно более крупные частицы в первую очередь включаются во флокулы, т.е. распределяются между поликатионами все более неравномерно, образуя комплекс состава  $\phi_2 \gg \phi_0$ .

Таким образом, уменьшение до определенного уровня концентрации свободных макромолекул полизэлектролита в дисперсионной среде золя нанокомпозита полимер–медь как при синтезе золя, так и в процессе его экспонирования (из-за более равномерного перераспределения наночастиц металла между поликатионами) вызывает в дальнейшем диспропорционирование в распределении наночастиц по цепям поликатиона. При фазо-

вом расслоении золя наиболее крупные из исходных частицы металла стремятся к ассоциации и образуют флокулы, а наиболее мелкие остаются равномерно распределенными между макромолекулами в дисперской фазе золя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
- Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
- Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
- Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
- Hirai H., Yakura N. // Polym. Adv. Technol. 2001. № 12. Р. 724.
- Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
- Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
- 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.
- Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
- Новаков И.А., Навроцкий А.В., Макеев С.М., Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Старовойтова Я.М. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 1940.
- Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
- Кабанов В.А., Евдаков В.П., Мустафаев М.И., Антипина А.Д. // Молек. биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 582.
- Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.

## Concentration Effects in Pseudomatrix Synthesis and Phase Separation of Cationic Polyelectrolyte–Copper Nanocomposite Sols

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

*Moscow State Automobile and Road Technical University,  
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia*

**Abstract**—Effects of the concentration of a cationic polyelectrolyte, poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate), on the mean size of copper nanoparticles arising from the reduction of copper ions in an aqueous solution, the composition of macromolecule–particle complexes, and the phase separation behavior of sols of polymer–metal nanocomposites are studied. A reduction in the polymer concentration in the reaction medium leads to a less uniform distribution of metal nanoparticles among polycations. At the initial stage of phase separation of these sols, metal nanoparticles are redistributed almost uniformly among macromolecules. However, a decrease in the concentration of free macromolecules in the dispersion medium to a certain level brings about disproportionation of nanoparticle distribution among polycations and formation of flocci.