

УДК 541(64+24):539.2

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР И НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2005 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, В. В. Копейкин,
Л. Н. Боровикова, Д. А. Иванов, А. П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.03.2004 г.
Принята в печать 19.10.2004 г.

С использованием комплекса оптических методов (ДЛП в потоке, статическое и динамическое рассеяние света) изучены наноструктуры, образующиеся в результате процесса восстановления ионного селена в редокс-системе селенит–аскорбат в водном растворе поликватриона – поли-N,N,N,N-тетраметилметакрилолоксиэтиламмоний метилсульфата. Установлена связь ММ полимерной матрицы при ее изменении в широком диапазоне ($M_w = (0.03–13) \times 10^6$) с морфологическими характеристиками наноструктур – плотностью, формой, статистическими и гидродинамическими размерами. В области образования устойчивых дисперсий для полимерных наноструктур рассчитаны значения свободной энергии взаимодействия макромолекула–наночастица Se⁰. Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур. Выявлена корреляция между M_w и устойчивостью полимерных наноструктур к воздействию гидродинамического поля.

ВВЕДЕНИЕ

В отсутствие стабилизаторов металлические наночастицы (или наночастицы неметаллов) в водных растворах агрегативно неустойчивы. Один из наиболее перспективных способов получения стабильных наночастиц металлов/неметаллов – восстановление их ионных форм в растворах полимеров. При этом в ходе псевдоматричного синтеза происходит взаимное “узнавание” макромолекул и формирующихся наночастиц, что обеспечивает контроль их размеров путем варьирования структуры и ММ полимеров [1].

Особый интерес представляют наночастицы селена, поскольку этот химический элемент имеет уникальные фотоэлектрические, полупроводниковые, каталитические и биологические свойства. Кроме того, селен и его соединения являются потенциальными лекарственными препаратами [2].

E-mail: kipper@imc.macro.ru (Валуева Светлана Валерьевна).

Ранее было показано, что наночастицы селена представляют собой адсорбционные матрицы, на которых могут достигаться высокие локальные концентрации полимеров, содержащих гидрофобные группы. При этом образуются агрегативно устойчивые, высокоупорядоченные сферические наноструктуры сверхвысокой ММ ($\sim 5 \times 10^8$) [3–8].

В настоящей работе с целью установления влияния ММ полимерной матрицы на морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур в широком интервале ММ полимера оптическими методами изучены процессы формирования и свойства адсорбатов синтетического поликватриона на наночастицах нульвалентного селена (nano-Se⁰).

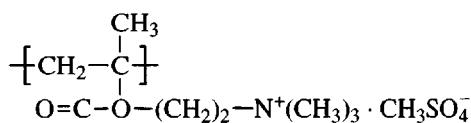
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили наночастицы селена, получаемые восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии полимерного стабилизатора поли-N,N,N,N-

Молекулярно-конформационные характеристики систем поликатион–вода и поликатион–нано– Se^0 –вода

$M_w \times 10^{-6}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	N	$A_2^* \times 10^4$, см 3 моль/г 2	R_g^* , нм	R_h^* , нм	ρ^*	$-\Delta G^* \times 10^5$, Дж/м 2	Φ^* , г/см 3	$[n]^* \times 10^8$, см 4 с 2 /г 2	$[\eta]^*$, дл/г	p^*
0.030	240	8000	0.1	65	65	1	0.019	0.20	0	0.5	1.0
0.095	100	1000	0.2	65	65	1	0.019	0.07	350	2.0	1.2
0.25	50	200	0.2	80	80	1	0.010	0.02	1400	4.0	1.8
4	40	10	0.2	70	70	1	0.014	0.02	1850	10	2.1
9	100	11	0.1	70	70	1	0.014	0.05	6000	12	2.1
10	50	5	0.2	65	65	1	0.019	0.04	6000	12	2.1
13	70	5	0.2	80	80	1	0.010	0.03	6000	12	2.1

триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата



ММ поликатиона варьировали в очень широком диапазоне: $M_w = (0.03-13) \times 10^6$ (таблица).

Реакцию восстановления ионного селена проводили при концентрации селена в водном растворе 0.01% и массовом соотношении полимер : селен = 90 : 10, т.е. в условиях полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц, как это установлено для селен-полимерных наноструктур [3].

Скорость восстановления $\text{Se}(\text{IV})$ оценивали в терmostатируемом режиме (20°C) на спектрофотометре "Specord M-40" по нарастанию во времени оптической плотности раствора при длине волны 320 нм. Начальная концентрация селенистой кислоты 1.0 ммоль/л. Величина константы скорости реакции образования нанокомпозита k^* практически не зависит от ММ полимерной матрицы (рис. 1).

Методом статического рассеяния света в растворах в воде [9] находили ММ (для полимеров M_w , для наноструктур M_w^*) и среднеквадратичные радиусы инерции R_g^* наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента A_2^* – их сродство к растворителю. По соотношению ММ для поликатионов и образуемых ими наноструктур вычисляли количество N адсорбированных макромолекул на поверхности нано– Se^0 .

Значения M_w , M_w^* , R_g^* , A_2^* и N приведены в таблице. Для определения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_θ использовали фотогениодиффузометр "Fica". Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла 546.1 нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния $\theta = 30^\circ-150^\circ$. Очистку растворов и растворителя осуществляли центрифугированием при 15×10^3 об/мин в течение 1–1.5 ч. Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23. Для исследованной системы поликатион–нано– Se^0 –вода величина $dn/dc = 0.214$.

Экспериментальные данные по светорассеянию для растворов наноструктур обрабатывали по методу Зимма путем двойной экстраполяции ($k c = 0$ и $\theta = 0$) графиков зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная).

Методом динамического светорассеяния [10] определяли средние гидродинамические размеры

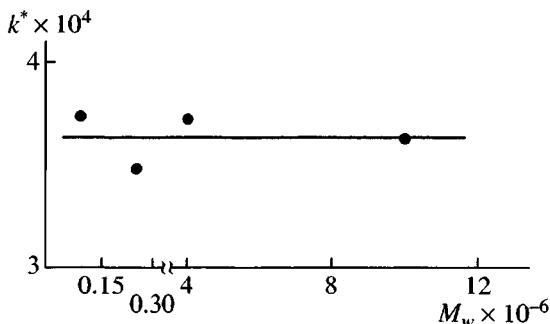


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции образования нанокомпозитов k^* от ММ полимерной матрицы.

nanoструктур R_h^* (таблица). По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение параметра ρ^* (таблица), характеризующего конфигурацию nanoструктуры [11–14].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гoniометром ALV-SP (Германия) (источник света Не-Не-лазер “Spectra-Physics” с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, мощностью ~ 20 мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора “Photo Cor-FC” с числом каналов 288 (изготовитель – Закрытое акционерное общество “Антекс”, Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма “Гелиос”, Россия).

На основании данных по M_w^* и среднеквадратичным радиусам инерции по формуле

$$\Phi^* = 3M_w^*/4\pi N_A R_{\text{сф}}^3, \quad (1)$$

где $R_{\text{сф}} = 1.29 R_g^*$ [15], определяли величину средней плотности nanoструктур.

Методом ДЛП в потоке [16] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП Δn оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся nanoструктур. При этом Δn определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора g и концентрации с полимера при фиксированной концентрации селена. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Во избежание изменений вязкости растворов и оптических искажений, вызываемых температурным градиентом, все исследования ДЛП в потоке осуществляли в условиях терmostатирования при 21°C. Для градуировки установки применяли фенилэтиловый спирт, который обладает значительным ДЛП ($\Delta n/g = 17 \times 10^{-12}$), а также систему ПС–бромоформ. Погрешность определения характеристической величины ДЛП $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/gc\eta_0)$ (где η_0 – вязкость растворителя) не превышала 10%. Измерения проводили при $g < g_k$ (g_k – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока).

Экспериментальная величина $[n]$ (в общем случае $dn/dc \neq 0$) складывается из трех эффектов: $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$ ($[n]_e$ – собственная анизотропия, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, $[n]_f$ – эффект макроформы [16]). При этом величина полной сегментной анизотропии $[n]_{fs} + [n]_e$ определяется равновесной жесткостью полимерной цепи и структурой элементарного звена полимера, а величина $[n]_f$ связана с асимметрией формы частицы p соотношением

$$[n]_f = ((n_s^2 + 2)/3)^2 (M_w^* (dn/dc)^2 f(p)) / (30\pi RT n_s) = \\ = \text{const } M_w^* (dn/dc)^2 f(p) \quad (2)$$

Здесь n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p)$ – табулированная функция отношения осей жесткого (непротекаемого для растворителя) эллипсоида, аппроксимирующего частицу [16]. Соотношение (2) справедливо как для изолированной макромолекулы, так и для nanoструктуры, причем единственным требованием является отсутствие эффекта протекаемости частицы для растворителя.

Вискозиметрические измерения выполняли на капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения воды 120.0 ± 0.2 с при 21°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным статического рассеяния света, величина ММ при переходе от системы поликатион–вода к системе поликатион–нано–Se⁰–вода в зависимости от M_w возрастает в 5–8000 раз, т.е. на поверхности нано–Se⁰ адсорбировано соответственно $N = 5–8000$ молекул полимера (таблица). О сохранении молекулярно–дисперсного состояния растворов nanoструктур во всем изученном диапазоне c и M_w свидетельствует характер зависимостей $\Delta n = f(g)$: при $g < g_k$ они хорошо аппроксимируются прямыми линиями, проходящими через начало координат [16].

Второй вириальный коэффициент A_2^* для системы поликатион–нано–Se⁰–вода при всех значениях M_w очень мал и составляет $(0.1 – 0.2) \times 10^{-4}$ см³ моль/г², характеризуя термодинамическое состояние раствора как близкое к идеально-

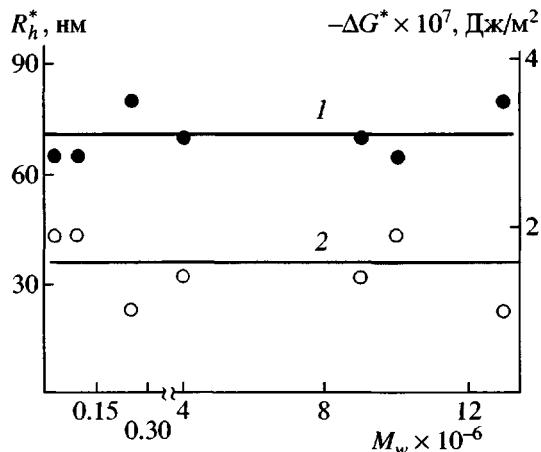


Рис. 2. Зависимость от ММ полимерной матрицы средних гидродинамических размеров R_h^* (1) и величины свободной энергии ΔG^* (2) для адсорбатов поликатиона на селене.

му. Важно подчеркнуть, что величина A_2^* практически не зависит от ММ полимера и наноструктуры (таблица), а для растворов изолированных макромолекул обычно $A_2 \sim 1/M_w$ [9].

Величины R_g^* и R_h^* для наноструктур во всем исследованном диапазоне M_w не зависят от ММ полимерной матрицы (рис. 2, кривая 1) и составляют 65–80 нм (таблица), что согласуется с данными работы [17] для частиц металла, восстановленного в полимерном растворе. Для всех значений M_w величина среднеквадратичного радиуса инерции R_g^* наноструктуры совпадает с величиной среднего гидродинамического радиуса R_h^* , т.е. $p^* = R_g^*/R_h^* = 1$, что свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур [11–14].

На основании соотношения [17]

$$\Delta G^* = kT \ln c_e / \pi D_{\text{сф}}^2, \quad (3)$$

которое применимо в области устойчивых дисперсий (т.е. в области отсутствия зависимости размера наноструктуры от ММ полимера) для сферических наноструктур произвольной морфологии при всех M_w , были получены значения свободной энергии ΔG^* взаимодействия макромолекула–наночастица в расчете на единицу площади поверхности частицы (таблица). В уравнении (3) c_e – равновесная концентрация полимера в мольных долях мономерных звеньев, $D_{\text{сф}} = 2R_{\text{сф}}$ ($R_{\text{сф}} =$

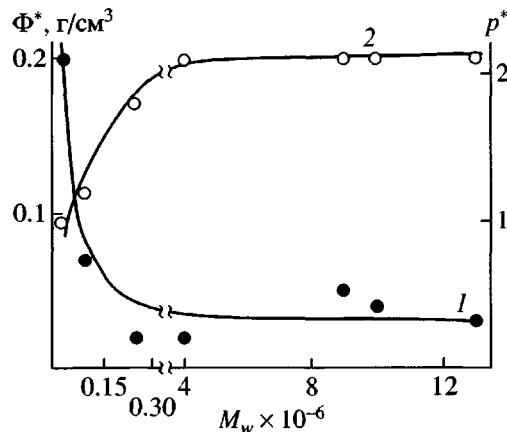


Рис. 3. Зависимость от ММ полимерной матрицы средней плотности Φ^* (1) и степени асимметрии формы p^* (2) наноструктуры.

$= 1.29 R_g^*$). Из рис. 2 (кривая 2) видно, что для полимера заданной структуры (при определенной скорости восстановления ионного селена в растворе полимера) величина ΔG^* не зависит от ММ полимерной матрицы. Таким образом, величина свободной энергии определяется прежде всего типом и силой нековалентного взаимодействия макромолекула–наночастица, т.е. структурой полимерной матрицы и природой наночастицы.

Расчет средней плотности наноструктур Φ^* по формуле (1) показал, что в области относительно коротких полимерных цепей ($M_w < 2.5 \times 10^5$) формируются очень плотные наноструктуры, а для $M_w \geq 2.5 \times 10^5$ плотность наноструктур, хотя значительно превосходит плотность полимерного клубка [16], но меньше, чем для коротких цепей (таблица; рис. 3, кривая 1). Уже это позволяет предположить существование двух различных типов морфологии исследованных наноструктур с локализацией в коронарной области: коротких плотно упакованных ($\Phi^* > 0.05$ г/см³) и длинных менее плотно упакованных полимерных цепей ($\Phi^* \leq 0.05$ г/см³).

Кроме того, обнаружена зависимость величины характеристической вязкости $[\eta]^*$ растворов наноструктур от ММ полимерной матрицы (рис. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что данные по $[\eta]^*$ противоречат результатам исследования величин R_g^* и R_h^* . Это понятно, поскольку значение $[\eta]^*$ определяется не только гидродинамичес-

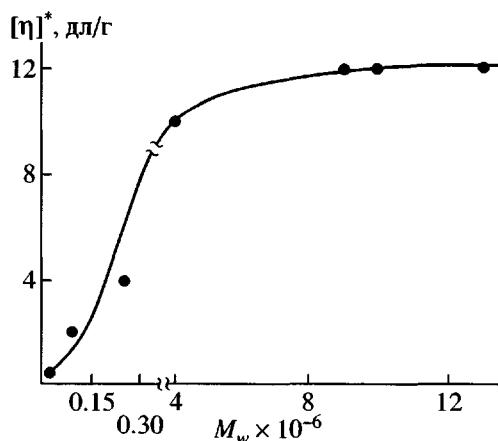


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости растворов нанокомпозитов $[\eta]^*$ от ММ полимерной матрицы.

кими размерами растворенных частиц, но зависит и от степени асимметрии формы p^* частиц.

Величину параметра p^* для исследованных наноструктур можно оценить по значениям характеристической величины ДЛП $[\eta]^*$ (таблица). В приближении $[\eta]^* \sim [\eta]_f^*$ (в частности, справедливого для водных растворов поли- N,N,N,N -триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата [18]) на основании соотношения (2) расчет величин параметра p^* показал, что в области ММ полимера $M_w < 2.5 \times 10^5$ форма наноструктур близка к сферической $p^* = 1-1.2$, а при $M_w \geq 2.5 \times 10^5$ параметр $p^* = 1.8-2.1$ (таблица; рис. 3, кривая 2). Зависимость $p^*(M_w)$ (рис. 3) коррелирует с зависимостью $[\eta]^*(M_w)$ (рис. 4).

Однако наблюдается существенное различие в поведении конформационных параметров p^* и ρ^* (таблица): по данным светорассеяния, форма наноструктур близка к сферической во всем исследованном интервале ММ, а динамооптические и вискозиметрические эксперименты обнаружили изменение формы от сферической с $p^* = 1$ до вытянутой с $p^* \approx 2$. Поскольку изменение формы наноструктур, образованных длинными относительно неплотно упакованными полимерными цепями, наблюдается только при использовании градиентных методов (вискозиметрия и, особенно, ДЛП), можно предположить, что такие наноструктуры деформируются в потоке раствора. В то же время наноструктуры, образованные короткими полимерными цепями ($M_w < 2.5 \times 10^5$),

проявляют устойчивость к воздействию гидродинамического поля. Такое поведение согласуется с данными по их средней плотности Φ^* и с предположением об изменении морфологии наноструктур при вариации ММ полимерной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплекса оптических методов изучена система поликатион–nano- Se^0 –вода в широком диапазоне ММ полимерной матрицы. Термодинамическое состояние растворов наноструктур близко к идеальному, причем величина второго вириального коэффициента A_2^* не зависит от ММ полимера и ММ наноструктуры. С увеличением ММ поликатиона изменяется морфология наноструктур. В частности, установлена корреляция между величиной ММ полимера и средней плотностью наноструктуры, при этом более плотно упакованные наноструктуры обладают устойчивостью к воздействию гидродинамического поля. Величина свободной энергии ΔG^* взаимодействия макромолекула–наночастица практически не зависит от ММ полимерной матрицы и определяется структурой полимерной матрицы и природой наночастицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
- Selenium in Biology and Human Health / Ed. by Burk R.F. New York: Springer-Verlag, 1994.
- Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Боровикова Л.Н., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
- Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Филиппов А.П., Хлебосолова Е.Н., Боровикова Л.Н., Лаврентьев В.К. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 847.
- Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Хлебосолова Е.Н., Шишкина Г.В., Боровикова Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 963.
- Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Боровикова Л.Н., Назаркина Я.И., Хлебосолова Е.Н., Филиппов А.П. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 4. С. 621.

7. Калинина Н.А., Силинская И.Г., Киннер А.И., Валуева С.В., Копейкин В.В., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1394.
8. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Филиппов А.П., Шишкина Г.В., Боровикова Л.Н., Румянцева Н.В., Назаркина Я.И., Лаврентьев В.К. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 814.
9. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
10. Brown W. Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarondon Press, 1993.
11. Meewes M., Ricka J., De Silva M., Nuffengger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
12. Nishio I., Shao Thang Sun, Swislow G., Tanaka T. // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
13. Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
14. Burchard B.W. Laser Light Scattering in Biochemistry / Ed. by Harding S.E., Satelle D.B., Bloomfield V.A. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992.
15. Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
17. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
18. Валуева С.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 1997.

Effect of Polymer Matrix Molecular Mass on Morphological Characteristics of Selenium-Containing Nanostructures and Their Hydrodynamic Field Stability

S. V. Valueva, A. I. Kipper, V. V. Kopeikin, L. N. Borovikova, D. A. Ivanov, and A. P. Filippov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Nanostructures arising from reduction of ionic selenium by a redox system selenite–ascorbate in an aqueous solution of a polycation, poly(*N,N,N,N*-trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate), were studied using a set of optical methods (static and dynamic light scattering and flow birefringence). It was shown that, within a wide range of molecular masses ($M_w = (0.03–13) \times 10^6$), the molecular mass of the polymer matrix correlates with the morphological characteristics of nanostructures, such as density, shape, and statistical and hydrodynamic dimensions. In the region of occurrence of stable dispersions, the values of free energy of macromolecule–Se⁰ nanoparticle interaction were calculated for polymer nanostructures. The thermodynamic state of nanostructure solutions was characterized. The relationship between the value of M_w and the stability of polymer nanostructures to the action of the hydrodynamic field was established.