

УДК 541(64+182)

## АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ПСЕВДОМАТРИЦЫ ПРИ СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОЛЕЙ<sup>1</sup>

© 2006 г. Г. Ю. Остаева, А. Г. Богданов, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 14.07.2005 г.

Принята в печать 14.11.2005 г.

Изучено влияние полиэтиленгликоля и его амфи菲尔ных полимеров на продукты восстановления ионов меди в водных растворах. В то время как в растворах полиэтиленгликоля образуются грубые дисперсии металла, в присутствии полиэтиленгликольмонолаурата и полиэтиленгликольмоностеарата получены устойчивые золи с диаметром наночастиц металла от 2 нм и более. Блок-сополимер полиэтиленгликоль–полипропиленгликоль (плюроник) также стабилизирует наночастицы меди, однако продукт взаимодействия этого сополимера с наночастицами выпадает в осадок. По данным электронно-микроскопического исследования, частицы золей представляют собой мицеллы полимеров с включенными в них наночастицами меди.

Нековалентные взаимодействия макромолекул с поверхностью металлических наночастиц служат причиной образования устойчивых золей металлов (фактически – золей комплексов макромолекул с наночастицами), формирующихся в процессах восстановления ионов соответствующих металлов в полимерных растворах. В соответствии с существующими представлениями образование комплекса наночастицы с макромолекулой сопровождается возникновением защитного экрана на поверхности частицы и прекращением ее роста. Согласно концепции псевдоматричного синтеза [1], малый размер наночастиц и их узкое распределение по размерам связаны с кооперативным характером взаимодействий макромолекул с наночастицами и быстрым ростом устойчивости комплекса с увеличением размера последних. Полагают, что большую роль в стабилизации подобных комплексов играют гидрофобные взаимодействия. Недавно было показано, что в некоторых случаях эта роль может быть определяющей [2]. Поэтому представляло интерес сопоставить способность гомополимеров и соответствующих амфи菲尔ных блок-сополимеров связываться в комплекс с

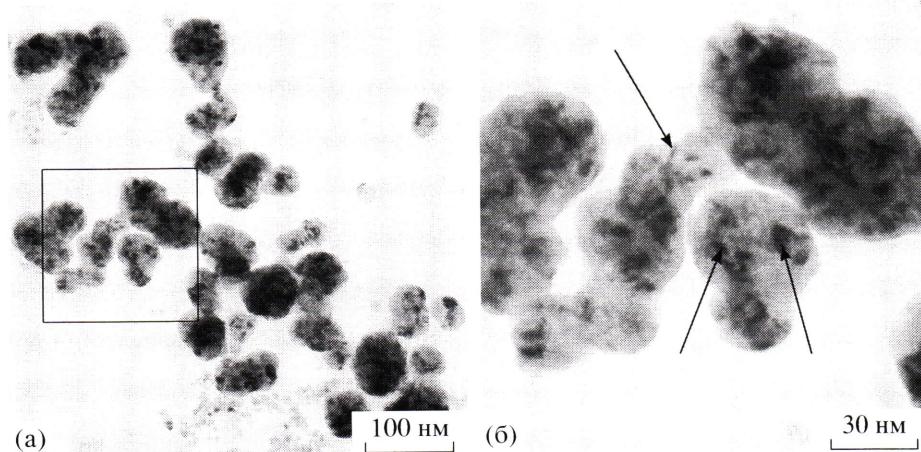
растущими наночастицами металла и стабилизировать их золи. Логично предположить, что гидрофобные блоки таких сополимеров могут существенно повлиять на устойчивость комплексов гидрофильных блоков с металлическими наночастицами в водных средах. Для проверки данного предположения нами исследовано восстановление в водных средах ионов меди в присутствии полиэтиленгликоля и его амфи菲尔ных полимеров–полиэтиленгликольмонолаурата, полиэтиленгликольмоностеарата и плюроника (триблок-сополимера полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля). Ранее мицеллы амфи菲尔ных дублок-сополимеров с достаточно длинными блоками использовали главным образом как микрореакторы для восстановления комплексов ионов металлов непосредственно в гидрофобном ядре мицеллы [3]. Недавно была опубликована работа [4], в которой рассмотрено восстановление ионов металлов в водной среде; было показано, что локализация металлических наночастиц (на периферии либо в ядре мицеллы) зависит от условий восстановления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х. ч., ПЭГ с ММ от 600 до  $40 \times 10^3$ , полиэтиленгликоль-300-монолаурат (**ПЭГ-300-МЛ**), полиэтиленгликоль-600-монолаурат (**ПЭГ-600-МЛ**),

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025).

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



**Рис. 1.** Электронная микрофотография золя меди, полученного в водном растворе ПЭГ-1000-МС (а), а также увеличенный выделенный фрагмент рис. 1а (б). а: концентрация ионов меди 0.005 моль/л; концентрация полимера 0.01 осново-моль/л; б: стрелками указаны наночастицы меди.

полиэтиленгликоль-1000-моностеарат (**ПЭГ-1000-МС**), полиэтиленгликоль-1540-моностеарат (**ПЭГ-1540-МС**) ("Ferak", Германия), плюроник **L 64** ( $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{OH}$ , где  $m = 30$ ,  $x + y = 27$ ), додецилсульфат натрия (**ДДСН**) ("Serva", Германия) использовали без дополнительной очистки. ККМ дифильных соединений составляет  $2 \times 10^{-3}$  г/дл для ПЭГ-600-МЛ,  $1 \times 10^{-3}$  г/дл для ПЭГ-1000-МС [5],  $1.5 \times 10^{-1}$  г/дл для L 64 [6] и  $8 \times 10^{-3}$  моль/л для ДДСН [7].

Восстановителем служил гидразинборан с температурой плавления 61°C. Выбор в качестве восстановителя гидразинборана обусловлен тем, что реакцию можно проводить в слабокислой и нейтральной средах (рН 3.1–7.5) [8], т.е. исключить побочную реакцию образования нерастворимого гидроксида металла. При этом зарождение металлической фазы происходит гомогенно в объеме раствора соли и не осложняется появлением иной твердой фазы кроме металлической. Восстановление ионов металла проводили по методу [9, 10] при 20°C. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Гидразинборан использовали в трех-шести кратном избытке по отношению к ионам восстанавливаемого металла. Концентрацию полимеров в реакционной среде варьировали в интервале 0.001–0.08 осново-моль/л.

Размер наночастиц металла определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии при увеличении 100000 (JEM-100B, "Jeol", Япония). Образцы готовили нанесением капли золя на подложку из формвара, удалением избыт-

ка жидкости фильтровальной бумагой с последующим высушиванием. Ошибка в определении диаметра частиц не превышала 0.5 нм.

Ультразвуковое диспергирование полученных осадков проводили на установке УЗКС (Россия) с частотой 22 кГц, амплитудой колебаний 10 мкм. Время озвучивания 20 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление ионов меди в присутствии ПЭГ, независимо от их ММ ( $M = 600-40 \times 10^3$ ), не приводит к формированию золя и практически не отличается от восстановления металла без полимера. В ходе реакции через 1–2 мин образовывались желто-бурые хлопья, поверхность которых чернела по мере дальнейшего восстановления металла. Седиментация черного хлопьевидного осадка завершалась за 1–2 ч. Через 2–3 суток на поверхности осадка появлялись признаки окисления (слои красно-бурого и голубого цвета), а жидкая фаза становилась серо-голубой.

В водных растворах ПЭГ-300-МЛ, ПЭГ-600-МЛ, ПЭГ-1000-МС, ПЭГ-1540-МС при концентрациях, существенно превышающих ККМ, образовывались устойчивые лилово-коричневые золи меди. Устойчивость к агрегации и окислению наночастиц меди в полученных золях оказалась достаточно велика (более 30 суток). На рис. 1 приведена типичная картина, наблюдаемая при исследовании этих золей методом электронной микроскопии. Видны агрегаты мицелл размером

30–60 нм с включением частиц меди, размер которых находится в пределах 2–6 нм.

При концентрациях полимеров ниже ККМ образование золей меди не происходит. Даже при концентрациях амфи菲尔ных полимеров, немногого превышающих значение ККМ, образуются частицы неправильной формы с большим разбросом по размерам (10–180 нм), и происходит коагуляция частиц.

В растворах ДДСН и его смеси с ПЭГ ( $M = 600$ ) золи не образуются. При проведении восстановления меди в водном растворе смеси ПЭГ-600-МЛ и ДДСН получаются золи, устойчивость которых к осаждению частиц, агрегации и окислению оказалась значительно выше (более 60 суток), чем устойчивость золей, полученных в присутствии только ПЭГ-600-МЛ. По-видимому, это связано с образованием смешанных заряженных мицелл.

При восстановлении ионов меди в водных растворах плюроника L 64 происходило мгновенное выпадение осадков, которые после ультразвукового диспергирования образовывали золи. Размер агрегатов мицелл составлял 45–80 нм, размер находящихся в них частиц меди – 3–8 нм.

Поскольку ПЭГ даже с высокой ММ не способны образовывать защитные стабилизирующие экраны на поверхности частиц меди, остается сделать вывод, что в стабилизации медных золей амфи菲尔ными полимерами, содержащими

гидрофильные блоки ПЭГ, существенную роль играют гидрофобные взаимодействия, обусловленные наличием гидрофобных блоков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
2. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
3. Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Antonietti M. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1847.
4. Bronstein L.M., Linton C.N., Karlinsey R., Ashcraft E. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 7071.
5. Жданова Н.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
6. Осипова С.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990.
7. Амирор P.P., Сапркова З.А. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 2. С. 160.
8. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
9. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
10. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.

## Amphiphilic Polymers as Pseudotemplates in the Synthesis of Metal Sols

**G. Yu. Ostaeva, A. G. Bogdanov, and I. M. Papisov**

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

**Abstract**—The effects of poly(ethylene glycol) and its amphiphilic polymers on the products of copper ion reduction in aqueous solutions are studied. Whereas coarse metal dispersions are formed in poly(ethylene glycol) solutions, stable sols of metal nanoparticles with diameters of 2 nm and above are produced in the presence of poly(ethylene glycol monolaurate) and poly(ethylene glycol monostearate). A poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol) block copolymer (Pluronic) also stabilizes copper nanoparticles; however, the interaction product of this copolymer with nanoparticles forms a precipitate. According to the electron microscopy data, sol particles are polymer micelles containing included copper nanoparticles.