

УДК 541.64:546.46

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЗОЛЕЙ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ-Н-ВИНИЛЛАКТАМАМИ¹

© 2007 г. О. Е. Литманович, А. А. Литманович, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 05.07.2006 г.
Принята в печать 02.10.2006 г.

Обнаружено, что при восстановлении ионов меди в водных растворах поли-Н-виниллактамов в присутствии поли-Н-винилпирролидона устойчивые золи меди не могут быть получены в области 50–70°C, а в присутствии поливинилкапролактама – ниже ~12°C. Это связано с термодинамической неустойчивостью комплексов, образующихся за счет нековалентных взаимодействий наночастиц металла с макромолекулами полимеров, в соответствующих температурных областях. Устойчивые золи, синтезированные в присутствии данных полимеров при других температурах, в указанных температурных интервалах быстро теряют устойчивость, что сопровождается агрегацией металлических частиц. Полученные результаты свидетельствуют о связи устойчивости комплексов макромолекул с наночастицами металла с термодинамическим качеством растворителя.

Ранее теоретически и экспериментально было показано [1–3], что псевдоматричный характер процесса формирования новой фазы при восстановлении ионов металла в полимерных растворах является причиной образования золей с узким распределением наночастиц металла по размерам. Рост частицы прекращается вследствие образования термодинамически устойчивого комплекса макромолекула–наночастица при достижении определенного размера частицы. Поэтому мерой термодинамической устойчивости комплекса макромолекула–наночастица при псевдоматричном синтезе золя в заданных условиях (температура, состав дисперсионной среды и т.д.) может служить среднеквадратичный диаметр образующихся частиц D_{cp} (если форма частиц сферическая и распределение частиц по размерам достаточно узкое). Он связан с величиной свободной энергии ΔG (Дж/м²) образования комплекса макромолекула–наночастица уравнением [1]

$$\Delta G = kT \ln C / \pi D_{cp}^2, \quad (1)$$

где C – равновесная концентрация свободного полимера, выраженная в мольных долях звеньев (при большом избытке макромолекул общая мольная доля звеньев C_0).

Теоретическая модель псевдоматричных процессов формирования новой фазы в растворе полимера предсказывает существование предельных температур T_{lim} , выше или ниже которых комплекс макромолекула–наночастица неустойчив, и поэтому невозможно в принципе получить новую фазу с коллоидной степенью дисперсности даже в присутствии избытка макромолекул бесконечно большой длины [4]. Действительно, принципиальная невозможность получения новой фазы в высокодисперсном состоянии, если температура синтеза золя T_{red} совпадает с предельной температурой T_{lim} , означает, что при этой температуре отсутствует выигрыш свободной энергии системы наночастицы–макромолекулы–растворитель ($\Delta G = 0$, т.е. $T_{lim} = \Delta H / \Delta S$). Делением обеих частей уравнения (1) на $(T_{red} \Delta H)$ получается выражение, связывающее среднеквадратичный диаметр частиц, полученных в псевдоматричном процессе, с отклонением T_{red} от предельной температуры в данной системе:

$$A/D_{cp}^2 = (1/T_{red} - 1/T_{lim}) \quad (2)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025) и ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)” (код проекта РНП.2.1.1.4914).

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

Из этого уравнения следует, что при $T_{\text{red}} \rightarrow T_{\text{lim}}$ значение $D_{\text{cp}} \rightarrow \infty$, т.е. высокодисперсное состояние новой фазы недостижимо. Наклон температурных зависимостей в координатах уравнения (2) зависит от знака и величины ΔH . Это позволяет по температурной зависимости среднего размера образующихся частиц в координатах данного уравнения рассчитать величину энталпии образования комплекса макромолекула–наночастица, а экстраполяцией этой зависимости к $1/D_{\text{cp}}^2 = 0$ определить предельную температуру, выше или ниже которой (в зависимости от знака ΔH) образование устойчивого золя наночастиц металла невозможно, и сравнить ее с экспериментально найденной предельной температурой.

Ранее при синтезе золей меди в водном растворе поли-*N*-винилкапролактама (**ПВК**) было показано, что золи с наиболее узким распределением по размерам наночастиц металла и самым малым среднеквадратичным диаметром частиц формируются вблизи НКТР полимера [3]. Это послужило основанием для исследования связи между термодинамическим качеством растворителя и возможностью существования устойчивых комплексов макромолекул поли-*N*-виниллактамов с наночастицами металла при разной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза золей меди использовали безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., гидразинборан в качестве восстановителя (с температурой плавления 61°C [5]), ПВК с $M = 5.02 \times 10^5$ (полимер синтезирован и охарактеризован Ю.Э. Киршем по методике [6]) и поли-*N*-винилпирролидон (**ПВП**) с $M = 6 \times 10^4$ ("Loba", Австрия) и 3.6×10^5 ("Daischy", Япония). ММ использованных полимеров была значительно больше "критической" при всех исследованных условиях синтеза [2, 7]. Расчет показывает, что в этом случае контурная длина цепи в 3 раза и более превышает охват максимальной из образующихся частиц металла по ее диаметру, а удвоенный гидродинамический радиус полимерного клубка в водном растворе при 25°C больше диаметра максимальных из наблюдаемых наночастиц металла в устойчивом золе.

Реакцию восстановления ионов меди в водном растворе полимера проводили по ранее описан-

ной методике [2, 3]. Температуру синтеза T_{red} и последующего экспонирования золей T_{exp} варьировали в интервале 6–30°C в случае ПВК и 6–90°C в случае ПВП (точность терmostатирования $\pm 1^\circ$). Исходная концентрация ионов меди и восстановителя составляла 0.01 и 0.03 моль/л соответственно, полимеров – 0.02 осново-моль/л. pH золей по окончании реакции стабилизировался на уровне 7.0–7.3.

Дисперсную fazу золей, состоящую из наночастиц металла и связанных с ними макромолекул, исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100B ("Jeol", увеличение 10^5), нанося каплю золя на подложку из формвара, удаляя избыток жидкости фильтровальной бумагой и высушивая образец при температуре получения либо экспонирования золя. Время высушивания образца не превышало нескольких минут. Для построения гистограмм численного распределения наночастиц меди по размерам и определения среднеквадратичного диаметра микрофотографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли диаметр 300–500 частиц в случайной выборке (ошибка измерения не превышала 0.5 нм).

Концентрацию ионов меди в дисперсионной среде золя контролировали, отделяя пробу супернатанта центрифугированием золя при скорости 4000 об/мин (центрифуга "Wirowka", Польша), добавляя избыток комплексона (динатриевой соли этилендиаминететрауксусной кислоты) и регистрируя оптическую плотность в максимуме полосы поглощения при 13500–13700 см⁻¹ на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena). Для расчета концентрации использовали калибровочную зависимость мольного коэффициента экстинкции комплекса ионов меди с комплексоном от pH.

Устойчивость золей к агрегации и окислению металла характеризовали продолжительностью периода τ_{ox} , по окончании которого в данных условиях (при T_{exp}) наблюдается быстрое осаждение металлической фазы и появление твердых продуктов окисления на поверхности осадка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [2, 7], что признаком отсутствия контроля за ростом частиц новой (ме-

Таблица 1. Термодинамические параметры образования устойчивого комплекса наночастиц меди с макромолекулами ПВК и ПВП в водной среде (расчет ΔG по уравнению (1))

Система, №	Полимер	T_{red} , °C	$D_{cp} \pm 0.5$ или ΔD , нм	$\Delta G \times 10^4$, Дж/м ²	$\Delta H \times 10^3$, Дж/м ²	$\Delta S \times 10^5$, Дж/м ² К
					в указанных интервалах ΔT	
1	ПВК	30	6.6	-2.6		
2		20	9.8	-1.2	4.0	1.40
3	ПВП	6 ($T_{lim} = 12$)	4–40*	~0		
4		90	7.6	-2.2		
5		$T_{lim(2)} - T_{lim(1)} = 48–70$	Осадок	~0	3.8	1.20
6		30	8.4	-1.5		
7		20	7.6	-1.8	-2.2	-0.68
8		6	5.6	-3.1		

* Широкое распределение частиц по размерам (более 8% крупных частиц с диаметрами 20–40 нм), определение D_{cp} лишено смысла.

Таблица 2. Температурная устойчивость полимерных экранов на наночастицах меди, сформированных в водных растворах ПВК и ПВП

Система, №	Полимер	T_{red} , °C	$D_{cp} \pm 0.5$ или ΔD , нм	Характер продукта через сутки		τ_{ox} , сутки
				T_{exp} , °C	D_{cp} или ΔD	
1	ПВК	30	6.6	30	6.8	20–22
2		30	6.6	6	3–50 + осадок	–
3	ПВП	6	4–40	6	4–50 + осадок	–
4		6	4–40	30	4–40*	20
5		90	7.6	90	7.8	8–10
6		90	7.6	50–70	Осадок Cu	–
7		90	7.6	20	7.7	~25
8		6	5.6	6	6.0	~40
9		6	5.6	30	8.5	10–13
10		30	8.4	30	8.5	13–15
11		30	8.4	6	8.5	~80

* Доля крупных частиц диаметром более 20 нм практически не увеличивается.

татлической) фазы в растворе полимера является образование осадков металла в ходе реакции либо вскоре после ее окончания (в течение суток).

Водный раствор ПВК с использованной ММ характеризуется НКТР вблизи 32°C, а значение параметра a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости раствора ПВК в воде при 25°C составляет 0.57 [6]. При этом в золе меди, сформированном в водном растворе ПВК при 30°C, распределение наночастиц по размерам заметно уже, а D_{cp} частиц меньше, чем в золе, полученном при 20°C (табл. 1, системы 1, 2). Если температуру синтеза понизить до 6°C, образуется неустойчивый золь с широким распределением

нием частиц по размерам (первый признак начала необратимой агрегации металла), который уже через сутки разрушается (табл. 1, 2, система 3). Это указывает на отсутствие контроля макромолекул за ростом частиц металла в растворе ПВК при 6°C. Следовательно, при наличии НКТР полимера в данном растворителе (воде) существует предельная температура, ниже которой устойчивое дисперсное состояние металла недостижимо даже в присутствии избытка макромолекул с достаточно большой длиной цепей.

Сама возможность образования золя с узким распределением частиц по размерам при ухудшении термодинамического качества растворителя

и уменьшение среднеквадратичного диаметра наночастиц с повышением температуры синтеза золя (при приближении к НКТР) показывают, что взаимодействия, стабилизирующие комплекс макромолекула ПВК–наночастица металла в температурном интервале $T_{lim} < T <$ НКТР в водной среде, усиливаются при повышении температуры, и, следовательно, основная роль в стабилизации этого комплекса принадлежит гидрофобным взаимодействиям [3].

В полном соответствии с этим выводом находится характер влияния температуры (т.е. варырования термодинамического качества растворителя) на устойчивость комплексов макромолекул ПВК с уже сформированными наночастицами меди и связанную с ней агрегативную устойчивость золей. Из табл. 2 (система 2) следует, что если полученный вблизи НКТР золь Cu–ПВК охладить до 6°C, т.е. перенести в условия, в которых образование устойчивого золя невозможно в принципе, то уже спустя сутки наблюдается необратимая агрегация металла (разрушение золя). Однако если неустойчивый золь, полученный при 6°C, сразу нагреть до 30°C (табл. 2, система 4), то изначально широкое распределение частиц по размерам стабилизируется. Эти результаты показывают, что комплекс макромолекула–наночастица металла, полученный в псевдоматричном процессе и стабилизованный (как в данной системе) гидрофобными взаимодействиями, действительно находится вблизи границы его термодинамической устойчивости.

В табл. 1 (системы 1–3) приведены рассчитанные из экспериментальных значений среднего диаметра частиц, полученных при двух температурах, величины энталпии и энтропии образования устойчивого комплекса макромолекул ПВК с наночастицами меди и предельной температуры (при которой $\Delta G \approx 0$). Положительная энталпия образования устойчивого комплекса действительно соответствует ван-дер-ваальсовым взаимодействиям между макромолекулами ПВК и наночастицами металла в интервале температур T_{lim} (12°C) $< T <$ НКТР (32°C). Положительный знак энтропии образования комплекса, несмотря на уменьшение общего числа частиц в системе при комплексообразовании, указывает на разрушение прочного гидратного окружения макромолекул и на доминирующую роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса мак-

ромолекул ПВК с наночастицами меди в водной среде в указанной температурной области.

ПВП является более гидрофильным аналогом ПВК, а его НКТР в воде превышает температуру кипения растворителя [6]. При варыровании температуры синтеза золя меди в водном растворе ПВП с ММ, значительно превышающей “критическую” для всех исследованных температур [2], устойчивые золи с узким распределением наночастиц по размерам и малым среднеквадратичным диаметром можно получить как при относительно высоких (например, 90°C, система 4 в табл. 1), так и при низких температурах в интервале 6–30°C (табл. 1, системы 6–8), однако в интервале ~50–70°C устойчивый золь меди в присутствии ПВП не образуется: частицы агрегируют и окисляются в течение суток (табл. 1, система 5).

Рассмотрим высокотемпературную область устойчивости золей. Охлаждение до 50–70°C золя меди, сформированного при 90°C, сопровождается быстрым разрушением золя (выпадением осадка в течение суток – система 6 в табл. 2). Наряду с невозможностью получения устойчивого золя меди при 70°C в водном растворе ПВП это означает, что взаимодействия, стабилизирующие комплекс макромолекула ПВП–наночастица металла в высокотемпературной области, усиливаются при повышении температуры, т.е. с приближением к НКТР полимера. Следовательно, как и в случае системы Cu–ПВК ниже НКТР полимера, основную роль в стабилизации комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла в температурной области $T_{lim} < T <$ НКТР играют гидрофобные взаимодействия. Это подтверждается известными данными о снижении характеристической вязкости водных растворов ПВП выше 70°C [6], т.е. об ухудшении термодинамического качества растворителя. Предельная температура устойчивости золя меди в водном растворе ПВП, близкая к 70°C (обозначим ее $T_{lim(1)}$), ограничивает снизу высокотемпературную область устойчивости комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла, в которой стабилизация золя имеет энтропийный характер. Расчет термодинамических параметров образования комплекса макромолекула–наночастица в области температур $T_{lim(1)}$ (70°C) $< T <$ НКТР в данной системе по уравнениям (1) и (2) (табл. 1, системы 4, 5) показывает, что энталпия и энтропия комплексообразования положительны, как и в аналогичной

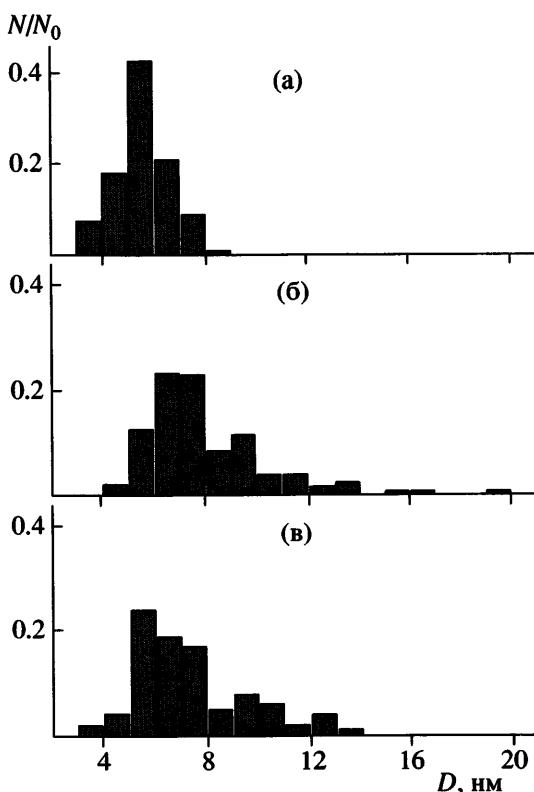


Рис. 1. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных в водном растворе ПВП ($M = 6 \times 10^4$) при 6°C (а), выдержаных после образования этого золя в течение 1 суток при 30°C (б) и сформированных непосредственно при 30°C (в).

области температур между T_{\lim} и НКТР полимера в системе Cu–ПВК.

Если золь меди, сформированный в высокотемпературной области устойчивости комплекса макромолекула ПВП–наночастица (90°C), быстро охладить до 20°C , т.е. сразу перейти в низкотемпературную область устойчивости комплекса, то золь оказывается практически так же устойчив к агрегации и окислению металла, как и золь, сразу полученный при комнатной температуре (табл. 2, система 7).

В низкотемпературной области устойчивости золей меди, образующихся в водном растворе высокомолекулярного ПВП, взаимодействия, стабилизирующие комплекс макромолекула–наночастица, усиливаются, напротив, с понижением температуры синтеза. Из табл. 1 (системы 6–8) видно, что при снижении температуры формирования золя в этой температурной области средний размер частиц уменьшается [2]. В то же время

при повышении температуры синтеза золя до $\sim 50^\circ\text{C}$ металл осаждается еще в процессе реакции в растворе ПВП даже с $M = 3.6 \times 10^5$ (табл. 1, система 5). Очевидно, что предельная температура, близкая к 50°C (обозначим ее $T_{\lim(2)}$), ограничивает сверху низкотемпературную область устойчивости комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла.

Ранее было показано, что зависимость квадрата среднего диаметра частиц меди от температуры синтеза золя в водном растворе ПВП в интервале 6 – 30°C в координатах уравнения (2) линейна, и экстраполяция этой зависимости к значению $1/D_{cp}^2 = 0$ ($\Delta G = 0$) дает предельную температуру $T_{\lim(2)}$, практически совпадающую с экспериментально найденной для низкотемпературной области в системе Cu–ПВП ($48 \pm 2^\circ\text{C}$, табл. 1) [2]. Усиление взаимодействия макромолекул ПВП с растущими наночастицами металла при понижении температуры синтеза в области низких температур (при $T < T_{\lim(2)}$) означает, что в указанной температурной области стабилизация малых частиц макромолекулами должна иметь энталпийный характер (в отличие от энтропийного в случае гидрофобных взаимодействий), что подтверждается соответствующими знаками энталпии и энтропии образования устойчивого комплекса в данной температурной области (табл. 1, системы 6–8). Известно, что из-за существования прочного гидратного окружения макромолекул ПВП ниже 30°C с понижением температуры усиливается поляризация амидной связи в звеньях ПВП в водном растворе [6]. Поскольку наночастицы меди по окончании реакции формирования золя в растворе ПВП (при практически полном исчерпании потенциалопределяющих ионов меди) обладают отрицательным поверхностным зарядом [8], логично предположить, что при низких температурах основную роль в стабилизации наночастиц металла играют взаимодействия полярных групп макромолекулы с заряженной поверхностью частицы.

Такое предположение подтверждается снижением устойчивости сформированного при низкой температуре комплекса макромолекула–частица, если золь нагреть. На рис. 1 видно, что в золе меди, полученном в водном растворе ПВП при 6°C и выдержанном затем при 30°C , исчезают наиболее мелкие частицы металла, а само распределение

по размерам частиц и их среднеквадратичный диаметр (табл. 2, система 9) приближаются к этим характеристикам для частиц меди в золе, сразу полученным при 30°C (система 10). Обратный порядок смены температур получения золя Си-ПВП и его экспонирования (с более высокой на низкую в низкотемпературной области) не отражается, как и следовало ожидать, на среднем размере частиц и характере распределении наночастиц по размерам (система 11).

Исчезновение наиболее мелких наночастиц при нагревании золя в пределах температурной области его принципиальной устойчивости (рис. 1) указывает, что в первую очередь снижается устойчивость комплекса с частицами меньшего размера. Действительно, в рамках теории псевдоматричных процессов константа обратимого взаимодействия макромолекулы и наночастицы по схеме



при прочих равных условиях зависит от размера (площади поверхности) частицы, быстро возрастаая с его увеличением в узком интервале, и эта зависимость может быть выражена в виде

$$K = \exp(-\pi D^2 \Delta G / kT), \quad (4)$$

где ΔG (Дж/м²) – свободная энергия образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица в заданных условиях, которая рассчитывается по уравнению (1) из экспериментальных данных о D_{cp} [1]. Поэтому ослабление взаимодействия макромолекул с наночастицами при изменении этих условий (в случае ПВП – при повышении температуры золя в области ниже 50°C либо при понижении температуры золя в области выше 70°C) должно приводить к потере полимерного экрана в первую очередь на наиболее мелких наночастицах. В то же время комплекс более крупных наночастиц с макромолекулами в исходном золе может сохранить свою устойчивость и при изменении температуры (т.е. изменении ΔG), если в новых условиях (при T_{exp}) образование устойчивого комплекса в принципе возможно.

Исчезновение наиболее мелких частиц меди в результате потери защитного экрана не сопровождается увеличением концентрации ионов Cu²⁺ в дисперсионной среде золя (т.е. масса восстановленного металла не изменяется). Это означает,

что в новых условиях наночастицы металла, лишившиеся полимерного экрана, могут дорастать (не окисляясь) до такого размера, при котором их комплекс с макромолекулами вновь становится устойчивым. Такое “дорастание” наночастиц, лишенных полимерного экрана, может происходить как в результате агрегации частиц, так и по электрохимическому механизму из-за образования своеобразного микрогальванического элемента при контакте двух малых металлических наночастиц разного размера, поскольку электродные потенциалы частиц металла с размером порядка нескольких нанометров наиболее сильно зависят от их размера [9].

Полученные результаты показывают, что в силу обратимости нековалентных взаимодействий макромолекул с наночастицами макромолекулы способны контролировать не только рост частиц в процессе синтеза новой фазы в растворе полимера, но и изменение характера распределения по размерам наночастиц в результате понижения устойчивости комплекса макромолекула–наночастица после получения золя при изменении температуры в пределах температурной области устойчивости золя.

Таким образом, обнаружены и теоретически обоснованы предельные температуры устойчивости комплексов неионогенных макромолекул с наночастицами металла, сформированными в псевдоматричном процессе. Образованию и существованию таких комплексов способствует ухудшение термодинамического качества растворителя, т.е. температурные области $T_{lim(1)} < T < <$ НКТР и(или) ВКТР $< T < T_{lim(2)}$. При этом для пары полимер–металл с двумя предельными температурами устойчивости комплексов макромолекула–наночастица в данной среде нековалентные взаимодействия, стабилизирующие эти комплексы выше $T_{lim(1)}$ и ниже $T_{lim(2)}$, имеют разную природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
- Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
- Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.

4. *Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids and Surfaces.* A. 1999. № 151. P. 399.
5. *Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.*
6. *Кирич Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-ваниламиды. М.: Наука, 1998.*
7. *Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.*
8. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.*
9. *Henglein A. // Electrochemie der metalle. 1983. V. 93. № 163. P. 1914.*

Limiting Stability Temperatures for Copper Sols Stabilized by Poly(N-vinylactams)

O. E. Litmanovich, A. A. Litmanovich, and I. M. Papisov

*Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia
e-mail: lit@chem.madi.ru*

Abstract—It has been shown that stable copper sols cannot be prepared through the reduction of copper ions in aqueous solutions of poly(N-vinylactams) in the presence of poly(N-vinylpyrrolidone) in the temperature range 50–70°C, while in the presence of poly(N-vinylcaprolactam), at temperatures below ~12°C. This tendency is related to the thermodynamic instability of complexes formed via noncovalent interactions of copper nanoparticles with polymer macromolecules in corresponding temperature ranges. Stable sols synthesized in the presence of the above polymers at other temperatures rapidly lose stability in the said temperature ranges, and this effect is accompanied by the aggregation of metal particles. The experimental evidence of this study provides evidence that there is relationship between the stability of complexes macromolecules–metal nanoparticles and the thermodynamic quality of the solvent.