

УДК 541.64:546.56

## ПСЕВДОМАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В РАСТВОРЕ СМЕСИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПЛЮРОНИКА<sup>1</sup>

© 2008 г. Г. Ю. Остаева\*, Е. Д. Селищева\*, В. Д. Паутов\*\*, И. М. Паписов\*

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

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

Поступила в редакцию 10.09.2007 г.

Принята в печать 14.01.2008 г.

Обнаружено, что восстановление ионов меди(II) в растворе смеси полиакриловой кислоты и плюроника приводит к формированию устойчивого золя металлической меди с размером частиц менее 10 нм, тогда как в присутствии одной полиакриловой кислоты формируется менее устойчивый золь с крупными агрегатами частиц, а в присутствии одного плюроника – нерастворимый комплекс этого полимера с наночастицами меди. Добавление полиакриловой кислоты к комплексу вызывает переход некоторой доли наночастиц из осадка в золь. В растворах смесей полиакриловой кислоты и плюроника образования более или менее устойчивого поликомплекса не обнаружено. Высказано предположение о том, что в присутствии наночастиц меди такой поликомплекс стабилизируется. Благодаря своей амфи菲尔ной природе он образует на поверхности наночастиц устойчивые защитные экраны, а за устойчивость золя ответственны свободные фрагменты полиакриловой кислоты.

### ВВЕДЕНИЕ

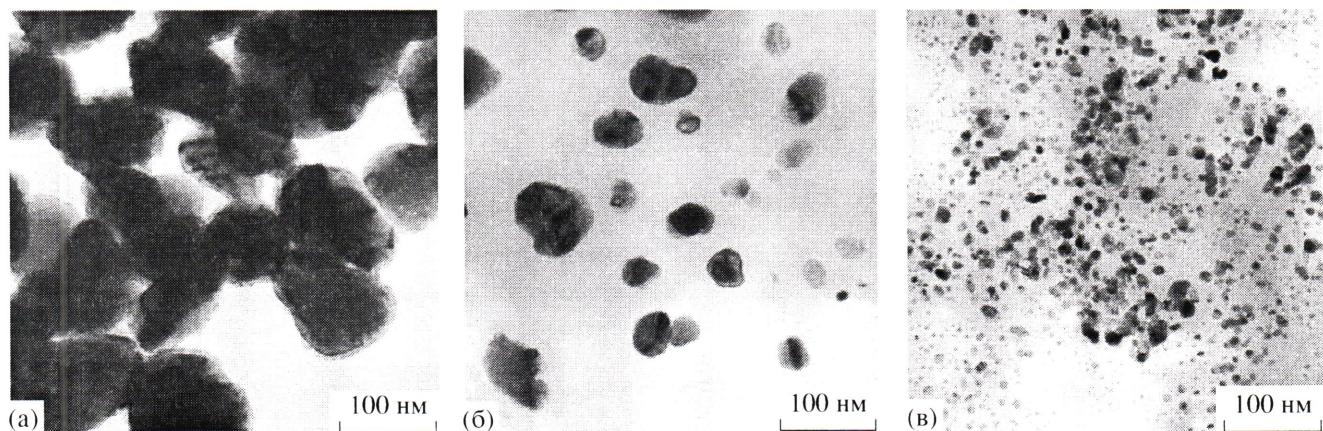
В работах [1–3] сообщалось, что присоединение гидрофобного блока (остатка стеариновой либо лауриловой кислот) к гидрофильному полимеру значительно усиливает способность этого полимера экранировать растущие в водной среде наночастицы металла и останавливать их рост. В мицеллярных водных растворах амфи菲尔ных полимеров образуются устойчивые золи меди даже в тех случаях, когда гидрофильный гомополимер сам по себе не способен экранировать наночастицы меди из-за слабого взаимодействия с их поверхностью либо вследствие недостаточной длины полимерных цепей.

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

Нестехиометрические интерполимерные комплексы (поликомплексы) можно рассматривать как амфи菲尔ные полимеры блочного строения, поскольку эти комплексы состоят из свободных фрагментов длинноцепного гидрофильного полимера и фрагментов (блоков), связанных с более короткими цепями второго (тоже гидрофильного) полимера из-за экранирования гидрофильных групп существенно более гидрофобных, чем исходные полимеры. От обычных амфи菲尔ных полимеров блочного строения такие поликомплексы отличаются способностью к внутри- и межмолекулярным перегруппировкам, что позволяет рассматривать их как перспективные “самонастраивающиеся” макромолекулярные системы для дизайна нанокомпозитов, включающих наночастицы.

В настоящей работе предпринята попытка синтеза золя нанокомпозита, состоящего из нано-

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



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии золей меди, полученных в водных растворах ПАК (а), в растворе смеси ПАК и L64 (б), а также ПАК и F68 (в).

частиц металла (меди) и поликомплекса макромолекул полиакриловой кислоты (**ПАК**) и плюроника – триблок-сополимера ПОЭ и ППО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., ПАК с  $M_w = 2.50 \times 10^5$  ("Sigma–Aldrich", США), плюроники L64 ("Fluka", Швейцария) и F68 ("Sigma–Aldrich", США) использовали без дополнительной очистки. Эти плюроники общей формулы



имеют одинаковую длину гидрофобного блока  $n$  (по 30 мономерных звеньев ППО), одинаковые значения ККМ при  $20^\circ\text{C}$  ( $4.8 \times 10^4$  осново-моль/л) [4], а длина гидрофильных блоков у них различна ( $m$  равно 26 и 153 у L64 и F68 соответственно).

Гидразинборан с  $T_{\text{пл}} = 61^\circ\text{C}$ , применяемый в качестве восстановителя [5], дополнительной очистке не подвергали. Восстановление ионов металла проводили по методу [6] при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Исходная концентрация ионов меди составляла 0.005 моль/л, гидразинборана – 0.015 моль/л, ПАК – 0.1 г/дл. При восстановлении ионов меди в смесях ПАК и плюроника использовали эквимольные соотношения полимеров.

Дисперсную фазу золей исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100B ("Jeol", Япония) при увеличении  $10^5$ . Образцы готовили нанесением капли золя на подложку из формвара, удалением избытка жидкости фильтровальной бумагой с последующим высушиванием. Время высушивания образца не превышало нескольких минут. Для определения среднего диаметра наночастиц меди микрографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли диаметр 100–200 частиц в случайной выборке (ошибка измерения не превышала 0.5 нм).

Вязкость раствора определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде при  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

pH растворов измеряли pH-метром "Mettler Toledo" (Швейцария) с комбинированным электродом Inlab-413 или иономером И-500 ("Aquilab", Россия) с комбинированным электродом ЭКС-10601/7, точность измерения  $\pm 0.01$  ед. pH.

Молекулярную подвижность исследовали методом поляризованной люминесценции, как описано в работе [7], с использованием ПАК, меченной ант哩лацилоксиметановыми метками [8].

Время релаксации цепей ПАК в системе ПАК–F68–вода

Концентрация ПАК, мг/мл	Концентрация F68, мг/мл	$\tau_w$ , нс
1	0	16 ± 2
1	0.65	40 ± 4
1	3.3	51 ± 5
0.5	0	13 ± 2
0.5	0.325	20 ± 2
0.5	1.65	27 ± 3
0.2	0	11 ± 1
0.2	0.13	16 ± 2
0.2	0.66	23 ± 2

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

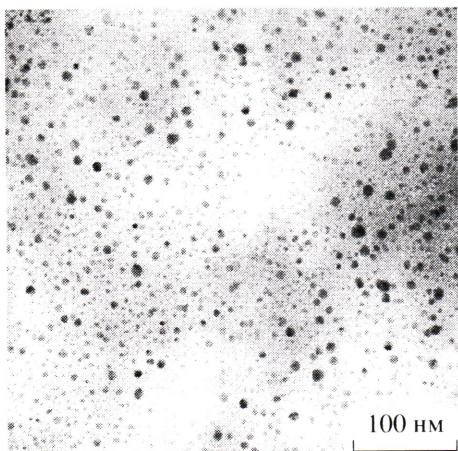
Получить устойчивые золи меди ни в растворах плюроников, ни в водных растворах ПАК не удается. При восстановлении меди в растворах плюроников образующиеся комплексы макромолекул и металлических наночастиц выпадают в осадок [1, 2]. Окисление металла в этих осадках не происходит в течение нескольких месяцев, т.е. полимерные цепи надежно экранируют поверхность наночастиц меди. В результате восстановления ионов меди в растворе ПАК формируется золь, на электронномикроскопических снимках которого видны крупные агрегаты частиц с поперечником порядка 100 нм (рис. 1а). Устойчивость этого золя к агрегированию и окислению невысока и колеблется от нескольких дней до месяца в зависимости от условий синтеза.

Если же восстановление происходит в смеси водных растворов ПАК и плюроника, то образуются лилово-коричневые золи, которые сохраняют устойчивость к агрегации и окислению частиц более месяца. При этом формируются частицы золя со средним диаметром 52 и 10 нм в случае плюроника L64 и F68 соответственно (рис. 1б, в).

Высокое стабилизирующее действие смеси двух полимеров логично объяснить тем, что ПАК образует с плюроником поликомплекс, аналогичный поликомплексу ПАК–ПЭГ [9], который и взаимодействует с медными наночастицами, формируя на их поверхности защитные экраны. Однако результаты исследования растворов смесей ПАК–плюроник методами вискозиметрии, pH-метрии и поляризованной люминесценции показали, что если эти полимеры и взаимодействуют друг с другом, то слишком слабо. Образование поликомплексов поликарбоновых кислот (в том числе ПАК) с ПЭГ, приводя к экранированию карбоксильных групп и гидрофобизации комплекса, сопровождается компактизацией частиц поликомплекса и, как следствие, уменьшением вязкости системы, повышением pH [9, 10] и понижением внутримолекулярной подвижности полимерных компонентов поликомплекса [11].

При исследовании зависимостей удельной вязкости водных растворов смесей ПАК и плюроника от соотношения компонентов было обнаружено, что по мере увеличения концентрации амфи菲尔ного полимера наблюдается некоторое снижение вязкости лишь для смесей ПАК и F68, однако этот эффект выражен значительно слабее, чем в системе ПАК–ПЭГ [9]. pH растворов с повышением концентрации как F68, так и L64 практически не изменяется. Все эти результаты указывают на практическое отсутствие поликомплексов (более заметное понижение вязкости в смесях ПАК с F68 можно связать с тем, что из-за большей длины цепей этого плюроника его взаимодействие с ПАК несколько сильнее, чем взаимодействие L64).

Исследования динамических характеристик системы ПАК–F68 методом поляризованной люминесценции показали, что взаимодействие между макромолекулами этих полимеров хотя и существует, но оно достаточно слабое и не приводит к образованию компактных частиц, как это характерно для поликомплексов ПАК с аналогом плюроника – ПЭГ (в этих поликомплексах время релаксации меченой ПАК достигает около 100 нс



**Рис. 2.** Электронная микрофотография золя, полученного при добавлении ПАК к осадку, сформированному в процессе восстановления ионов меди в растворе плюроника F68.

[11]). С понижением концентрации ПАК (при равных соотношениях плюроник : ПАК) и уменьшением соотношения плюроник : ПАК (при постоянной концентрации ПАК) время релаксации  $\tau_w$ , характеризующее внутримолекулярную подвижность цепей ПАК, уменьшается (таблица), что свидетельствует о диссоциации надмолекулярных образований и соответственно о слабой связи ПАК с плюроником в поликомплексе. Возможно, что малая устойчивость поликомплекса связана с малым размером цепей использованных плюроников.

Таким образом, поликомплексы ПАК с плюрониками F68 и L64 если и образуются, то очень неустойчивые. Тем не менее, восстановление ионов меди в растворе смесей ПАК и плюроника (в отличие от восстановления в растворе каждого из полимеров в отдельности) приводит к формированию устойчивых золей с малыми размерами частиц металла. Не исключено, что на стабильность поликомплекса ПАК–плюроник влияют наночастицы меди, т.е. имеет место проявление синергизма (взаимного усиления комплексообразующей способности наночастиц и комплементарных полимеров). На образование тройного комплекса, включающего оба полимера и металлические наночастицы, указывает и следующий экспериментальный факт. Часть осадка, сформи-

рованного в процессе восстановления ионов меди в растворе плюроника, при добавлении ПАК переходит в дисперсионную среду с образованием устойчивого золя. По размеру частиц этого золя (рис. 2) можно оценить размер частиц меди, сформировавшихся в растворе плюроника. Средний диаметр частиц равен 6.7 нм. Поскольку ПАК сама по себе не способна стабилизировать золь меди с такими малыми частицами, вариант простого замещения плюроника на ПАК в защитных экранах наночастиц отпадает, т.е. совместная стабилизация каждой наночастицы двумя полимерами не вызывает сомнений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.
2. Ostaeva G., Papisov I., Shtilman M., Kuskov A. // Abstrs. Eur. Polymer Congress. Moscow, 2005. Р. 146.
3. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 130.
4. Мелик-Нубаров Н.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2007.
5. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
6. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
7. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. Р. 1.
8. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
9. Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Е., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
10. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
11. Ануфриева Е.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1973.

## Pseudotemplate Synthesis of Copper Nanoparticles in Solutions of Poly(acrylic acid)–Pluronic Blends

G. Yu. Ostaeva<sup>a</sup>, E. D. Selishcheva<sup>a</sup>, V. D. Pautov<sup>b</sup>, and I. M. Papisova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Moscow State Automobile and Road Technical University,  
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia

<sup>b</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia  
e-mail: papisov@chem.madi.ru

**Abstract**—It was found that the reduction of copper(II) ions in solutions of poly(acrylic acid)–pluronic blends results in a stable sol of metallic copper with a particle size below 10 nm, whereas a less stable sol with coarse aggregates of particles is formed in the presence of poly(acrylic acid) alone and an insoluble complex of this polymer with copper nanoparticles is produced in the presence of pluronic alone. The addition of poly(acrylic acid) to the complex causes the transfer of a portion of nanoparticles from the precipitate into the sol. In mixed poly(acrylic acid) and pluronic solutions, no formation of a polymeric complex with reasonable stability was detected. It was assumed that such a polycomplex is stabilized in the presence of copper nanoparticles. Owing to its amphiphilic nature, the complex forms stable protective shields on the surface of nanoparticles, and the stability of sol is determined by free fragments of poly(acrylic acid).