

УДК 541.64+678.744

С. Е. КУДАЙБЕРГЕНОВ<sup>1,2</sup>, Г. С. ТАТЫХАНОВА<sup>2</sup>,  
В. В. ХУТОРЯНСКИЙ<sup>3</sup>, В. О. АСЕЕВ<sup>4</sup>, Х. ТЕНХУ<sup>4</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Физико-химические свойства нанокomпозитов на основе коллоидного кремнезема и катионных полиэлектролитов изучены в водном растворе и конденсированном состоянии методами динамического и статического светорассеяния, ДТА, ДСК, ИК-спектроскопии и СЭМ. Путем последовательного нанесения на поверхность наночастиц SiO<sub>2</sub> макромолекул полиэтиленimina и полиакриловой кислоты в разбавленном водном растворе получены мультислойные нанокomпозиты. Показано, что радиус инерции  $R_g$  и гидродинамический радиус  $R_h^{sp}$  мультислойных нанокomпозитов при бесконечном разбавлении  $C \rightarrow 0$  составляют 88.8 и 96.4 нм, а расчетное значение внутреннего радиуса сферы равняется 80 нм.  $\zeta$ -потенциал мультислойных образований отрицателен и равен -20 мВ. По результатам СЭМ диаметр лиофилизированных мультислойных нанокomпозитов лежит в пределах 200-500 нм. Размеры диспергированных в воде нанопорошков на основе SiO<sub>2</sub> и четвертично-аммонийной соли производного целлюлозы (JR-400) колеблются от 300 до 2300 нм. Термические методы анализа свидетельствуют об образовании нанокomпозитов – индивидуальных соединений, отличающихся от свойств исходных компонентов.

**Введение.** Гибридные нанокomпозиты сочетают в себе органические и неорганические полимеры и относятся к относительно новому и уникальному классу наноматериалов. В последние годы созданы различные типы наномасштабных структур, состоящих из оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов металлов в комбинации с функциональными полимерами. Физико-химические свойства нанокomпозитов обеспечивают их применение в высоких технологиях – оптике, электронике, авиа- и ракетостроении, точном машиностроении и т.д.

Существует несколько способов синтеза гибридных нанокomпозитов на основе неорганических и органических полимеров [1]. Одним из простых и эффективных путей создания гибридных неорганических-органических наноструктур является комплексообразование между неорганическими полимерами, в число которых входят поликремневая и полифосфорная кислоты, олиго- и полифосфаты натрия, и синтетическими полиэлектролитами в водном растворе. Ранее [2-4] взаимодействие золя кремнезема с полиэлектролитами рассматривалось в основном с коллоидно-химической точки зрения. Однако в связи с бурным развитием наноматериалов и нанотехнологий, продукты взаимодействия с участием наночастиц кремнезема все чаще относят к нанокomпозитам. Получены гибридные пленки, состоящие из хитозана, поли(монометил)итакона-та и наночастиц кремнезема, с последующим

внедрением в их матрицу полупроводящих наночастиц CdS [5, 6]. Комплексообразование между положительно заряженными наночастицами силикагеля диаметром 3 нм и полиакриловой кислотой изучено в зависимости от pH среды [7]. Показано [8], что взаимодействие между компонентами имеет место в области pH от 2.2 до 8.5. Инfiltrация полиакриловой кислоты с различной молекулярной массой в нанопоры кремнезема зависит от pH среды и уменьшается выше pH 3 из-за развернутой конформации макромолекул [9]. Полые микрокапсулы, имеющие оболочку из полиэлектролитных комплексов, сформированы путем полимеризации гидрохлорида 4-винилпиридина в растворе модифицированного силикагеля и полистиролсульфоната натрия (ПССН), играющих роль шаблона, с последующим удалением силикагеля плавиковой кислотой [10]. Оболочка, толщина которой составляет 5-15 нм, создана путем ковалентной сшивки полиэлектролитного комплекса П4ВП-ПССН. Сообщалось [11] о возможности промышленного использования монодисперсных нестехиометрических полиэлектролитных комплексов для осаждения суспензий силикагеля. Недавно [12] мультислойные наноматериалы, стабилизированные водородными связями получены на основе поликомплексов полиакриловой кислоты и метилцеллюлозы.

Ранее [13-15] нами изучено взаимодействие наночастиц кремнезема с катионными и анион-

ными полиэлектролитами различной природы и структуры. Определены составы поликомплексов кремнезем-полиэлектролит и найдены оптимальные условия количественного осаждения наночастиц кремнезема. Показано, что интерполиэлектролитные реакции замещения могут служить технологической основой процесса выделения и очистки наночастиц кремнезема из разбавленных водных растворов.

Стандартной методикой нанесения полиэлектролитных мультислоев на твердую подложку (layer-by-layer deposition) является последовательное погружение подложки в сильно разбавленные водные растворы ( $C=0.1-1$  мг/л) противоположно-заряженных полиэлектролитов, которое чередуется промыванием водой для удаления неадсорбированных полиэлектролитных компонентов.

Общепринятая методика создания наномасштабных мультислоев на поверхности коллоидных дисперсий включает 1) смешение одного полиэлектролита с коллоидной суспензией с целью формирования первого слоя на поверхности ядра, 2) разделение коллоидных частиц от супернатанта седиментацией, 3) декантация и редиспергирование частиц, 4) нанесение второго полиэлектролита. Эти операции повторяются до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое количество мультислоев на поверхности нано- или микрочастиц.

В отличие от описанной выше методики разработанный нами подход позволяет формировать мультислойные образования в сильно разбавленном растворе, не требуя постоянной изоляции наночастиц. С целью доказательства перспективности предложенной методики нами изучено поведение композиционных мультислоев, состоящих из ядра силикагеля и оболочки ПЭИ-ПАК, методами динамического и статического светорассеяния. В настоящем сообщении рассматривается поведение композитных наночастиц в растворе и конденсированном состоянии с привлечением различных физико-химических методов исследований.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** Водные растворы коллоидных частиц кремнезема HS-40 и AS-40 с размерами 12 и 22 нм представляют собой коммерческие продукты фирмы "Ludox" (Германия). Их физико-

химические характеристики приведены в работах [14, 15]. В качестве полиэлектролитов выбраны продукты фирмы Polysciences, Inc. (США): четвертично-аммонийные соли производных целлюлозы (JR-400) с  $M = (100-3000) \cdot 10^3$ , полиакриловая кислота (ПАК) с  $M = 450 \cdot 10^3$  и полиэтиленмин (ПЭИ) с  $M = 25 \cdot 10^3$  Дальтон. В качестве растворителя использовали деионизованную воду.

**Методы.** Эксперименты по динамическому (ДСР) и статическому светорассеянию (ССР) проводили на BI-200SM гониометре производства Brookhaven Instruments Corporation, снабженном цифровым BI-TurboCorr коррелятором и BI-CrossCorr детектором, включающим в себя два детектора BI-DS1. В качестве источника света использовали вертикально поляризованный лазер Sapphire 488-100 CDRH (Coherent GmbH) с длиной волны  $\lambda_0=488$  нм и мощностью от 10 до 50 мВт. Угол рассеяния  $\theta$  изменялся от  $30^\circ$  до  $150^\circ$ . В экспериментах по ДСР измеряли псевдокросс-корреляционную функцию интенсивности рассеянного света  $G_2(t)$  [16, 17]. Одновременно записывалась усредненная по времени интенсивность рассеянного света  $I\theta$  [18]. Интенсивность измеряли в количествах фотонов на секунду и нормализовали к рассеянию толуола. Температуру образцов контролировали с помощью термостатируемой бани Lauda RC 6C. Все измерения проводили при 293 К.

Измерение  $\zeta$ -потенциала проводили на Nano-ZS ZetaSizer ZEN3600 (Malvern Instruments, Англия), снабженном He-Ne лазером мощностью 4 мВт при  $\lambda_0=633$  нм. Действие прибора основано на детектировании рассеянного света при  $\theta=173^\circ$ . Для измерения  $\zeta$ -потенциала использовали методику M3-PALS и анализ Смолуховского. Использовалась капиллярная ячейка Size & Zeta potential-DTS1060 для одновременного измерения гидродинамического размера и  $\zeta$ -потенциала. Температура поддерживалась с помощью термогенератора Пелтиера.

Дифференциально-термический анализ образцов проводили на «Mettler-Toledo 851e» (Швейцария) в атмосфере азота при скорости нагрева образца  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

ДСК измерения проводили на «Perkin Elmer DSC-7» при скорости нагрева образца  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере азота.

ИК спектры снимали на спектрофотометре «Perkin Elmer» в таблетках с KBr.

Электронномикроскопические снимки образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4800 (Япония). Исследуемый раствор наносили на сетку, быстро замораживали жидким азотом и вакуумировали для удаления воды.

Морфологию композиционных материалов изучали микроскопом «Биолам» (Ломо, Россия) при 100 кратном увеличении.

**Подготовка нанокompозитных порошков, нанокompозитных мультислоев и микрокапсул.** Нанокompозитные порошки готовили по описанной ранее методике [14, 15] путем смешения водных растворов SiO<sub>2</sub> и JR-400 при эквивалентной концентрации реагирующих компонентов C = 0.01 моль/л. Продукты взаимодействия коллоидных частиц кремнезема и линейных полиэлектролитов в виде осадка отделяли на препаративной центрифуге Т-62 (Польша) при скорости вращения ротора 5000 об/мин. Осадок неоднократно промывали дистиллированной водой, затем ацетоном и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Мультислой полиэлектролитных комплексов, состоящих из ПЭИ-ПАК, на поверхность наночастиц SiO<sub>2</sub> наносили по следующей методике. Сначала готовили разбавленные водные растворы SiO<sub>2</sub>, ПЭИ и ПАК с концентрацией C=10<sup>-3</sup> моль/л. 1 мл ПЭИ (C=10<sup>-3</sup> моль/л) по каплям добавляли в 1 мл водного раствора SiO<sub>2</sub> (C=10<sup>-3</sup> моль/л) при постоянном перемешивании. Затем 1 мл ПАК (C=10<sup>-3</sup> моль/л) по каплям добавляли в смесь SiO<sub>2</sub> и ПЭИ, общий объем которой составлял 2 мл. Поочередное добавление ПЭИ и ПАК повторялось 10 раз, что в итоге приводило к образованию водного раствора нанокompозитов, состоящих из «ядер» SiO<sub>2</sub> и 10 оболочек из полиэлектролитного комплекса ПЭИ-ПАК. В дальнейшем их обозначали как (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/(ПЭИ-ПАК)<sub>10</sub>. Общая концентрация мультислойного нанокompозита в водном растворе с учетом содержания каждого компонента составляла C<sub>p</sub> = 12.1 мг/мл. В дальнейшем путем разбавления исходного раствора деионизованной водой готовили нанокompозитные мультислои с концентрациями C<sub>p</sub> = 0.605 и 0.121 мг/мл. Все растворы пропускали через микрофильтр Millex-NV с размером пор 0.45 мкм для удаления больших агрегатов и обеспыливания.

Для создания полых микрокапсул 1 мл водного раствора (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/(ПЭИ-ПАК)<sub>10</sub> с концент-

рацией C<sub>p</sub> = 12.1 мг/мл равномерно наносили на поверхность кварцевой пластинки, сушили на воздухе и нагревали в вакуум-сушильном шкафу при 373 К в течение 6 ч. «Выщелачивание» SiO<sub>2</sub> из мультислойного нанокompозита (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/(ПЭИ-ПАК)<sub>10</sub> осуществлялось периодическим обмакиванием кварцевой пластинки в раствор 0.01н HF в течение 1-2 мин и обильным промыванием деионизованной водой. Кварцевую пластинку сушили в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре.

### Результаты и обсуждение

В экспериментах по ДСР корреляционная функция интенсивности рассеянного света  $G_2(t) = \langle I_\theta(t=0)I_\theta(t) \rangle$ , полученная при угле рассеяния  $\theta$ , конвертируется в корреляционную функцию рассеянного электрического поля  $g_1(t)$  через соотношение Зигерта (рис. 1)

$$|g_1(t)| = \beta^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{G_2(t)}{G_2(\infty)}} - 1,$$

где  $G_2(\infty)$  экспериментально определяемая базовая линия при времени  $t=\infty$  и  $\beta$  фактор когерентности, определяемый геометрией прибора. Для монодисперсных частиц, размеры которых соизмеримы с длиной волны света, а также для жестких сфер любого размера,

$$|g_1(t)| = e^{-t/\tau} = e^{-\Gamma t} = e^{-Dq^2 t},$$

где  $q=(4\pi n_0/\lambda_0)\sin(\theta/2)$  волновой вектор рассеяния,  $n_0$  показатель преломления растворителя,  $\Gamma=1/\tau$  скорость релаксации,  $\tau$  время релаксации,  $D=\Gamma q^{-2}$  кажущийся коэффициент диффузии.

Анализ экспериментально полученных значений  $g_1(t)$  обычно выполняется подгонкой функции  $\text{Ln}[g_1(t)]$  полиномом (метод кумулянтов, см. внутренний рисунок Рис. 1) [16, 17].

$$\text{Ln}[g_1(t)] = \text{Ln}A - \Gamma_1 t + \frac{1}{2!} \Gamma_2 t^2 - \frac{1}{3!} \Gamma_3 t^3 + \dots$$

Первый кумулянт расширения  $\Gamma_1$ , непосредственно связан с коэффициентом диффузии  $D$  или гидродинамическим радиусом  $R_n$

$$R_n = \frac{kT}{6\pi\eta_0\Gamma_1} q^2,$$

где  $\eta_0$  вязкость растворителя. Нормированный второй кумулянт  $(\Gamma_2/\Gamma_1^2)q^2$ , является мерой полидисперсности (см. внутренний рисунок на рис. 2).

Отметим, что она нулевая для моодисперсных образцов.

Распределение кажущегося гидродинамического радиуса  $R_h$  получают при фиксированном  $\theta$  и  $C_p$ , используя программное обеспечение CONTIN, т.е. методом мультиэкспоненциального анализа функции  $g_1(t)$ , основанного на обратном преобразовании Лапласа [17].  $R_h^{cp}$  определяется из такого распределения как средневзвешенное значение.

На рис. 1 представлены примеры экспериментально полученной функции  $G_2(t)$  и соответствующей ей функции  $g_1(t)$ . Нелинейное убывание  $\text{Ln}[g_1(t)]$  от  $t$  типично для полидисперсных образцов. Следует отметить, что зависимости  $\text{Ln}[g_1(t)]$  от  $tq^2$  не совпадают между собой, что свидетельствует об угловой зависимости кажущегося  $R_h$ ; большие частицы рассеивают больше на малых углах, а малые частицы не имеют угловой зависимости интенсивности рассеянного света.

**Рис. 1.** Корреляционные функции интенсивности рассеянного света  $G_2(t)$  и соответствующие им корреляционные функции рассеянного электрического поля  $g_1(t)$ , полученные при углах рассеяния  $150^\circ$  ( $\diamond$ ),  $90^\circ$  ( $\square$ ), и  $30^\circ$  ( $\Delta$ ) для  $C_p=0.121$  мг/мл

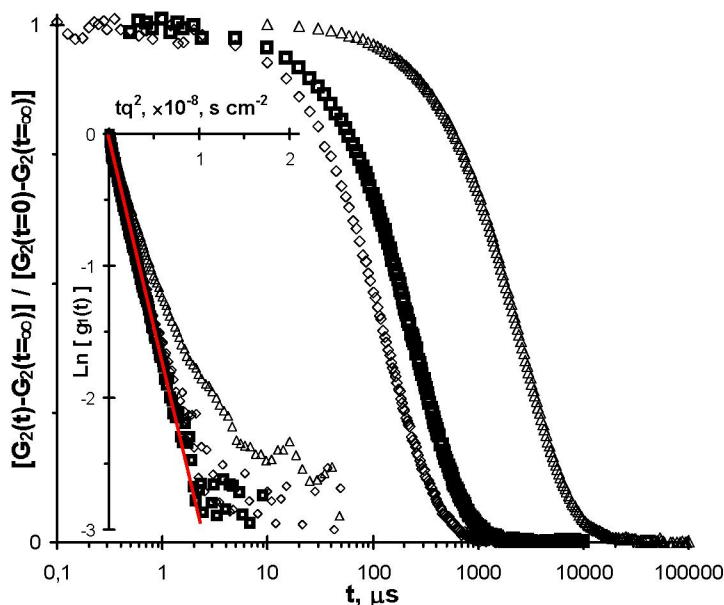
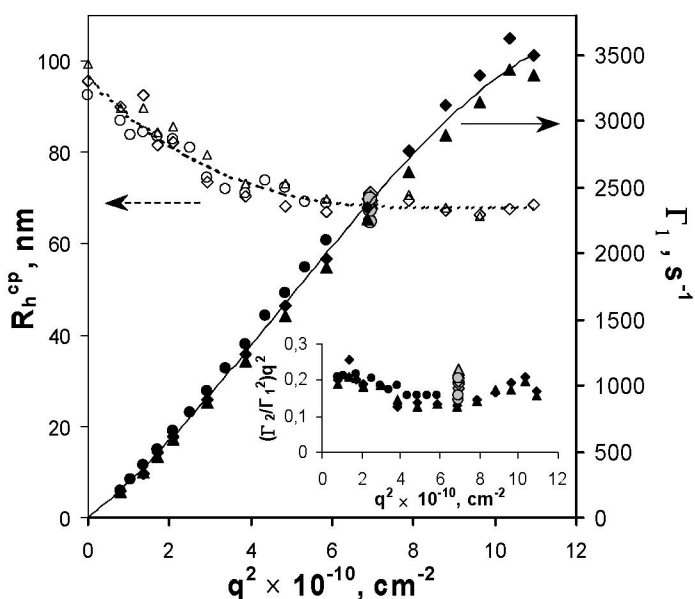


Рис. 2 иллюстрирует сравнение результатов двух методов анализа корреляционной функции: метод кумулянтов второго порядка, представлен-

ный как зависимость  $\Gamma_1$  и  $(\Gamma_2/\Gamma_1^2)q^2$  от  $q^2$  и мультиэкспоненциальный анализ. Наличие угловой зависимости  $R_h^{cp}$  и нелинейность  $\Gamma_1$  от  $q^2$  указы-

**Рис. 2.** Анализ данных ДСР, полученных при  $C_p=0.121$  ( $\diamond$ ),  $0.605$  ( $\Delta$ ), и  $12.1$  ( $\circ$ ) мг/мл. Окрашенные черным цветом символы представляют анализ функции  $g_1(t)$  методом кумулянтов второго порядка. Открытые символы показывают значения средних размеров  $R_h^{cp}$ , полученные из распределения по размеру. Во вставке указаны значения нормированного второго кумулянта, характеризующего полидисперсность образца. Результаты, полученные с помощью Nano-ZS Zetasizer, обозначены окрашенными в серый цвет символами



ваит на широкое мономодальное распределение гидродинамических размеров. Зависимость скорости убывания  $\Gamma_1$  от вектора рассеяния  $q^2$  проходит через центр координат и представляет собой диффузионный процесс с кажущимся коэффициентом диффузии  $D = \Gamma_1 q^2$ . В то же время нормированный второй кумулянт, экстраполированный на нулевой угол рассеяния, в пределах погрешности является постоянной величиной в изученной области  $C_p$  (см. внутренний график рис. 2).

Необходимо отметить, что методом ДСР определяют коэффициент диффузии, а не размер частиц. Поскольку  $D$  зависит от концентрации, то истинное значение гидродинамического радиуса получают при нулевом  $q$  и бесконечном разбавлении. Рис. 2 указывает на отсутствие концентрационной зависимости  $R_h^{cp}$  ( $q \rightarrow 0$ ) в пределах погрешности эксперимента. Однако зависимость кажущегося гидродинамического радиуса  $R_h^{cp}$  от  $q^2$  имеет нелинейный характер. Наличие отрицательного наклона связана либо с ассоциацией наночастиц, или с их исходной поли-

дисперсностью. Последнее предположение кажется более разумным, так как с разбавлением число агрегатов уменьшалось бы до полного их разрушения, что не наблюдается в наших экспериментах. Кроме того, распределение кажущегося гидродинамического радиуса всегда мономодально и значения  $R_h^{cp}$  совпадают с  $R_h \Gamma^1$ , вычисленным методом кумулянтов второго порядка (табл. 1). Значения  $R_h \Gamma^1$ , определенные с помощью Nano-ZS Zetasizer совпадают с данными, полученными BI-TurboCorr (рис. 2).

В экспериментах по ССР средняя интенсивность рассеянного света  $I_\theta$  анализировалась методом Зимма (как для частиц с Гауссовым распределением плотности) и методом Гинье (как для сферических частиц) [18]. Величины радиуса инерции  $R_g$ , определенные этими методами, представлены в табл. Как видно из рис. 3, значения  $R_g$  не зависят от концентрации. В пределах ошибки эксперимента все экспериментальные точки ложатся на одну линию, описываемой зависимостью  $\text{Lg} [P(q)] = \text{Lg} [I_\theta/I_{\theta=0}]$  от  $q^2$ .

Размеры мультислойных наночастиц  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  в воде, определенные различными методами анализа данных ДСР и ССР

$\text{SiO}_2/(\text{PEI-PAA})_{10}$ $C_p$ , мг/мл	Зимм		Гинье		CONTIN $R_h^{cp}$ , нм	Кумулянт второго порядка	
	$R_g^Z$ , нм	$R_g^Z/R_h^{cp}$	$R_g^G$ , нм	$R_g^G/R_h^{cp}$		$R_h \Gamma^1$ , нм	$R_g^G/R_h \Gamma^1$
$C_p \rightarrow 0$	72.4	0.76	88.8	0.92	96.4	94.6	0.94
0.121	70.7	0.74	82.9	0.87	95.7	100.2	0.83
0.605	72.2	0.73	83.1	0.84	99.3	95.8	0.87
12.1	74.5	0.81	89.6	0.97	92.4	87.9	1.02

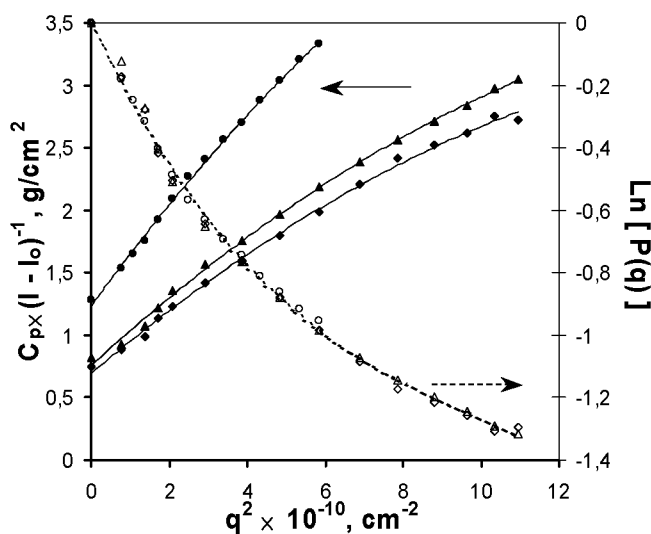


Рис. 3. Анализ угловой зависимости интенсивности рассеянного света  $I_\theta$  методом Гинье  $I_\theta = I_{\theta=0} \exp[-q^2 R^2/3]$  и  $P(q) = I_\theta/I_{\theta=0}$  (пустые символы) и с помощью обратной приведенной интенсивности, нормированной против концентрации наноконцентра (окрашенные символы). Данные получены для  $C_p = 0.121$  ( $\diamond$ ),  $0.605$  ( $\Delta$ ) and  $12.1$  ( $\circ$ ) мг/мл

Предполагается, что конформация мультислоев, состоящих из  $(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  представляет собой толстостенную сферу, образованную из 10 слоев ПЭИ-ПАК. Эта модель подтверждается отношением  $R_g/R_h$ , которое составляет для метода Гинье 0.92 (табл. 1). Метод Зимма характеризует структуры, в которых плотность увеличивается к центру массы, например, для полимерных клубков. В этом смысле метод Гинье дает более корректное значение  $R_g$ .

Предпринята попытка оценить геометрические параметры такой толстостенной сферы. В этой модели внешний радиус сферы взят как  $R_1=R_h^{cp}=96.4$  нм и  $R_g=R_g^G=88.8$  нм. Расчет внутреннего радиуса  $R_2$  сферы производился по формуле

$$R_2^2 = \frac{3 R_1^5 - R_g^5}{5 R_1^3 - R_g^3}$$

и составил 80 нм. При этом толщина стенки полиэлектролитного мультислоя как разница между внешним и внутренним радиусом сферы будет равна соответственно 16.4 нм. Авторы [10] также показали, что толщина ковалентно-связанных полиэлектролитных мультислоев (ПССН-П4ВП)<sub>10</sub> на поверхности  $\text{SiO}_2$  лежит в пределах 5-15 нм. С учетом того, что в нашем случае поверхность наночастиц кремнезема также покрыта 10 слоями ПЭИ и ПАК, можно предположить, что толщина единичного слоя ПЭИ-ПАК составляет порядка 1.64 нм.

Обратная величина приведенной интенсивности, нормированная по концентрации  $C_p(I-I_0)^{-1}$  показана на рис. 3. Положительное значение второго вириального коэффициента, т.е. увеличение  $C_p(I-I_0)^{-1}$  с увеличением  $C_p$  при  $q^2 \rightarrow 0$  означает, что вода по отношению к мультислоям  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  является термодинамически хорошим растворителем.

На рис. 4 показан  $\zeta$ -потенциал мультислоенных  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  наночастиц. Распределение  $\zeta$ -потенциала в зависимости от концентрации флуктуирует между -10 и -30 мВ.

Отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала подтверждает методику приготовления мультислоев и свидетельствует о том, что последний слой заканчивается полиакриловой кислотой, которая придает поверхности наночастиц отрицательный заряд.

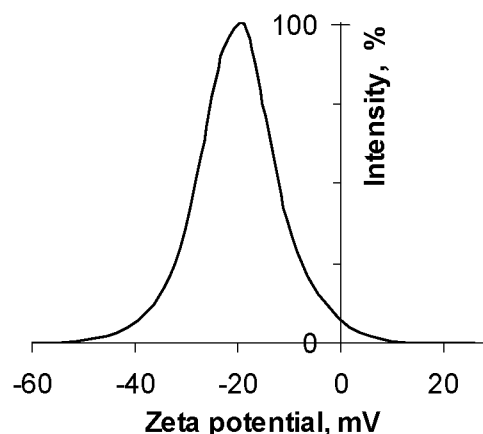


Рис. 4.  $\zeta$ -потенциал мультислоенных наночастиц  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  при  $C_p=0.121$  мг/мл

Механизм образования мультислоев на поверхности одной наночастицы  $\text{SiO}_2$  можно представить схемой.

Адсорбция макромолекул ПЭИ на поверхности отрицательно заряженного кремнезема протекает по электростатическому механизму. Последующее добавление ПАК приводит к образованию первичного слоя  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_1$  в результате интерполиэлектролитной реакции, протекающей за счет переноса протона ПАК к цепи ПЭИ и образования ионных контактов типа  $-\text{NH}_3^+ -\text{OOC}-$ . Последовательное нанесение полиэлектролитных компонентов на растущие слои в конечном итоге приводит к образованию мультислоев  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$ . Однако в действительности цепи ПЭИ могут адсорбироваться на поверхности множества наночастиц  $\text{SiO}_2$ , скрепляя их между собой и играя роль «мостиков». В таком варианте размер «ядра» будет зависеть от количества агрегированных наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Расчеты показывают, что при внутреннем радиусе сферы  $R_2 = 80$  нм, ее объем равен  $1\,205\,750$  нм<sup>3</sup>. Для того чтобы заполнить такой объем плотно упакованными частицами  $\text{SiO}_2$  радиусом 11 нм необходимо, чтобы цепи ПЭИ первоначально связывали от 350 до 400 наночастиц  $\text{SiO}_2$ . С учетом стерических факторов и сил электростатического отталкивания между наночастицами  $\text{SiO}_2$  можно допустить, что макромолекулы ПЭИ в среднем могут агрегировать не более 150-200 наночастиц кремнезема.

Размеры мультислоенных нанокомпозитов, определенные методом сканирующей электронной микроскопии показаны на рис. 5. Несмотря на то, что при лиофильной сушке кристаллики

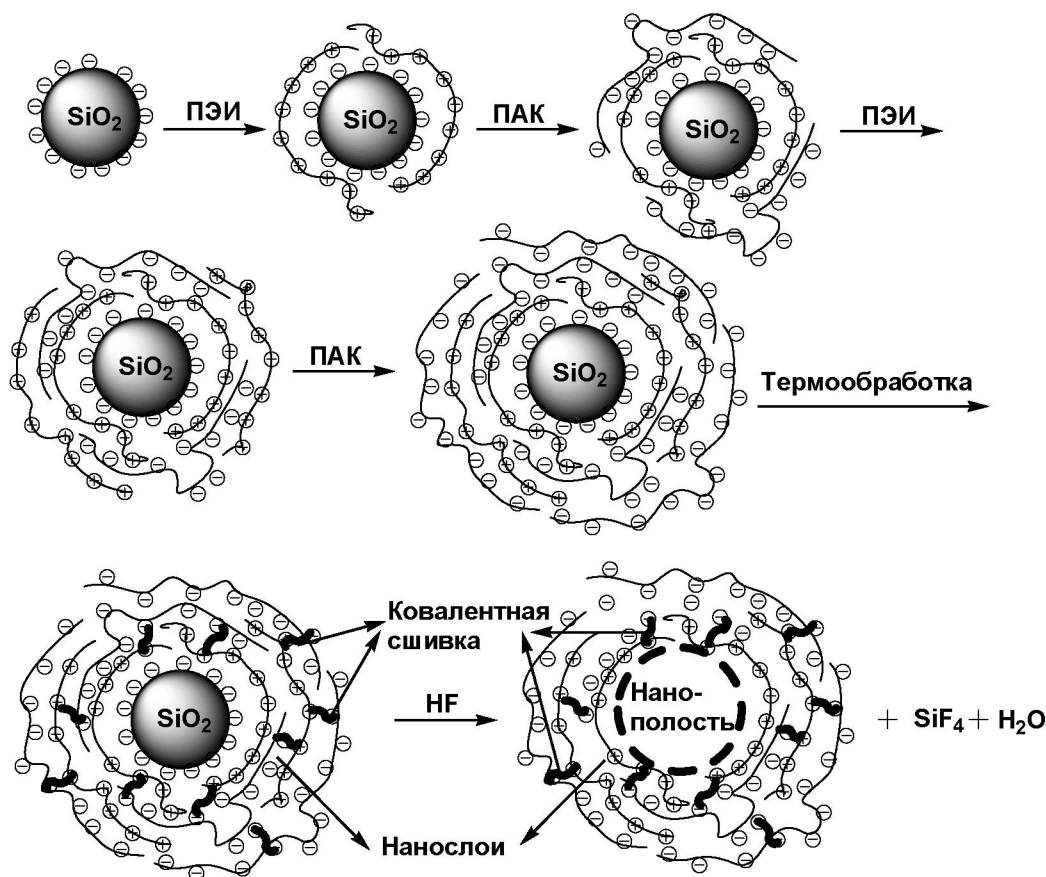


Схема 1. Образование мультислойных наноконпозитов с участием наночастиц кремнезема и полиэлектролитов

льда могут разрушить внешнюю оболочку  $(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$ , на рис. 5 хорошо видно образование шарообразных клонов со средними размерами от 200 до 500 нм. Нижний предел размера наночастиц 200 нм находится в удовлетвори-

тельном согласии с размерами, определенными методами ДСР и ССР ( $d_h = 2R_h = 192.8$  нм и  $d_g = 2R_g = 177.6$  нм).

При термической обработке наноконпозита  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  ионные контакты  $-\text{NH}_3^+-\text{OOC}-$

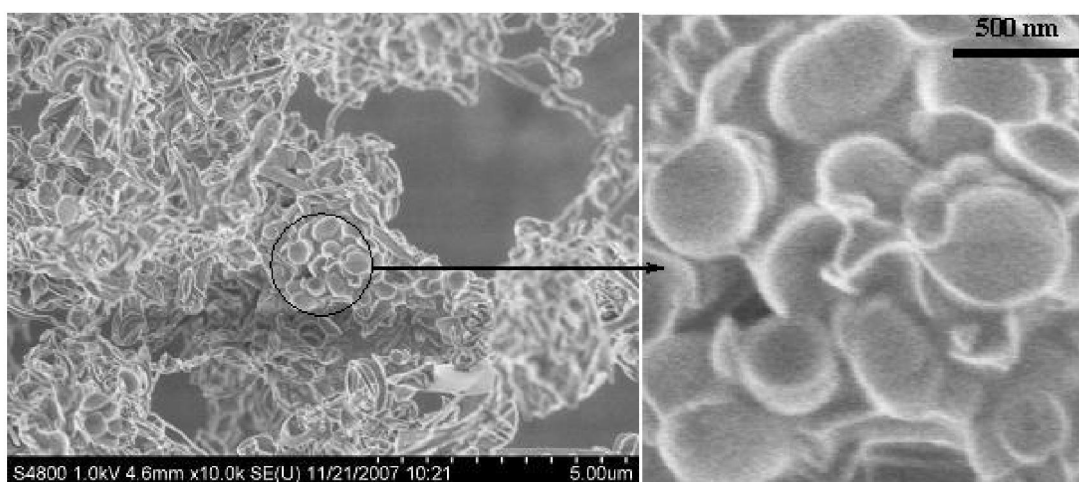


Рис. 5. Результаты СЭМ мультислойных наночастиц  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  при  $C = 12.1$  мг/мл. Стрелка указывает на увеличенную область

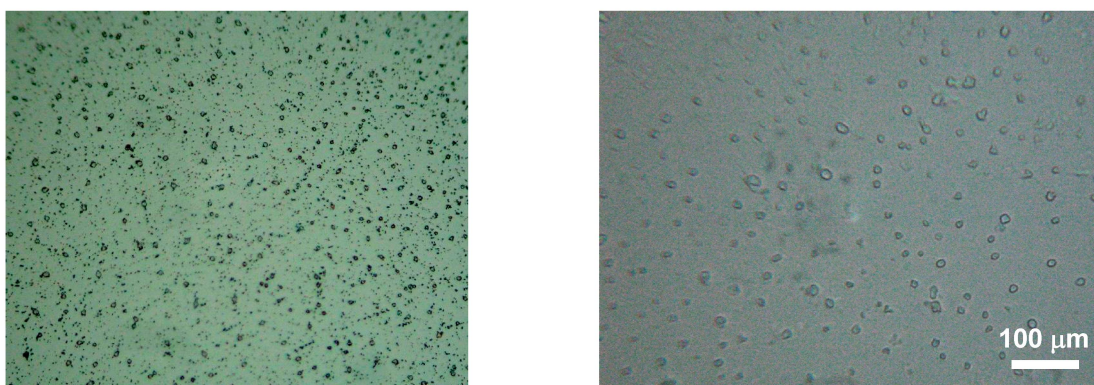


Рис. 6. Микрофотографии полых частиц, образованных после «выщелачивания»  $\text{SiO}_2$  из ядра микрочастиц  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  раствором 0.01 н плавиковой кислоты

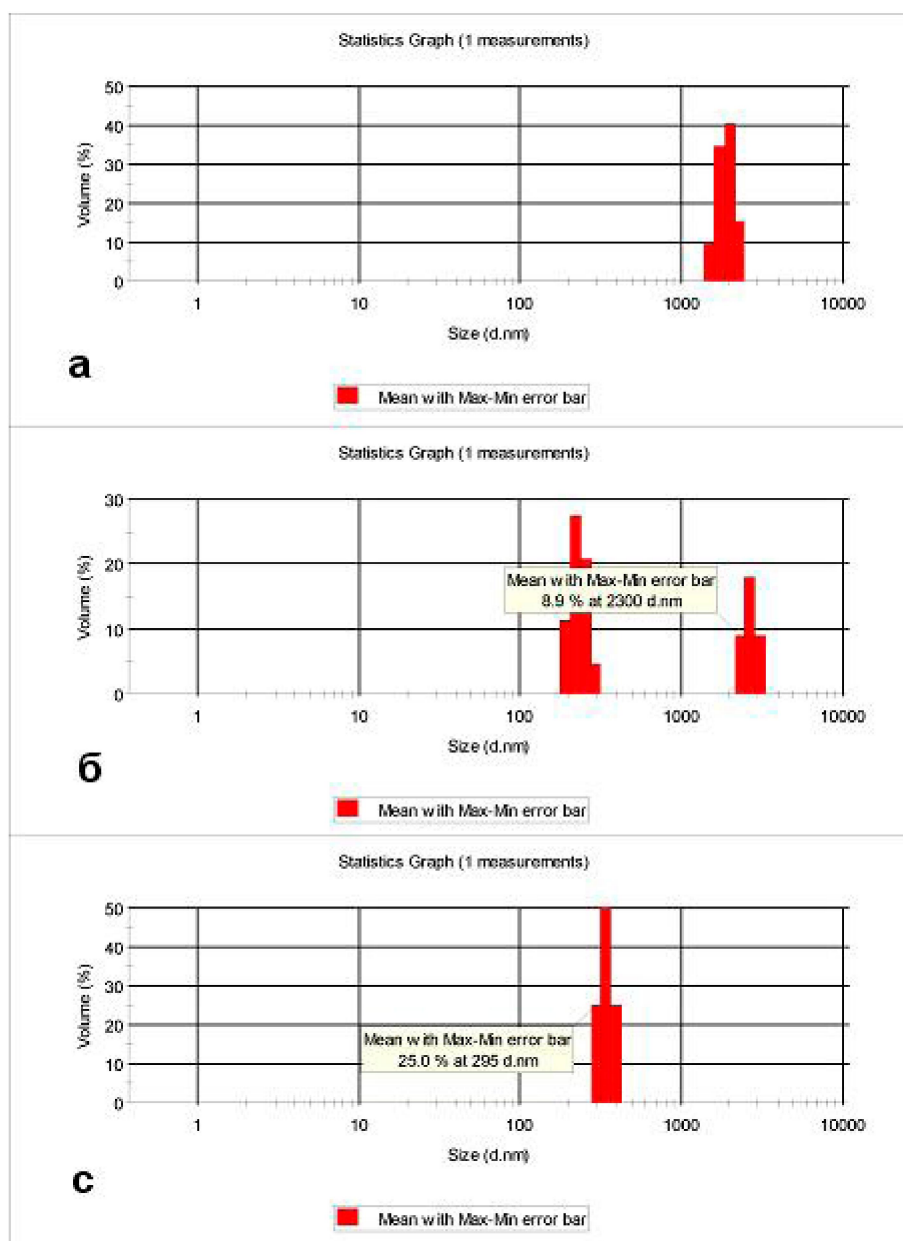


Рис. 7. Динамика изменения размеров наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{JR-400}$  в воде через 10 сек (а), 5 мин (б) и 30 мин (в)



между ПЭИ и ПАК переходят в ковалентные связи  $-NH-OC-$ с выделением воды аналогично амидизации интерполиэлектrolитного комплекса ПЭИ-ПАК [18] (схема 1). В процессе «выщелачивания»  $(SiO_2)_n/(ПЭИ-ПАК)_{10}$  раствором 0.01 н плавиковой кислоты наночастицы  $SiO_2$  переходят в раствор в виде  $SiF_4$ , что позволяет создавать микрокапсулы, например, для иммобилизации лекарственных препаратов. Микрофотография полых микрочастиц на основе  $(ПЭИ-ПАК)_{10}$  после удаления из ядра  $SiO_2$  представлена на рис. 6.

В дальнейшем нами методом динамического светорассеяния исследованы нанопорошки, полученные на основе  $SiO_2$  (HS-40) и катионного полиэлектролита JR-400. Диспергированный в воде нанокompозит в первоначальный момент времени показывает наличие крупных фракций со средним размером частиц около 2000 нм (рис. 7).

Через 5 мин наблюдается бимодальное рас-

пределение этих частиц с максимальными размерами при 2300 и 230 нм. Полная стабилизация системы в водном растворе приводит к появлению устойчивых наночастиц со средним размером 295 нм. Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. Сначала нанопорошок  $SiO_2/JR-400$  представляет собой полидисперсный агрегат, который распределяется по размерам на крупные и мелкие частицы. Причем крупные агрегаты со временем седиментируют и в конечном итоге в растворе остаются полностью дезинтегрированные и стабильные наночастицы  $SiO_2/JR-400$ . Широкий разброс наночастиц по размерам, по-видимому, связан с широким молекулярно-массовым распределением JR-400, который колеблется от  $100 \cdot 10^3$  до  $300 \cdot 10^4$  Дальтон.

На рис. 8 представлены кривые ДТА силикатного золя HS-40, JR-400 и нанокompозита HS-40/JR-400. Видно, что HS-40 имеет эндо-

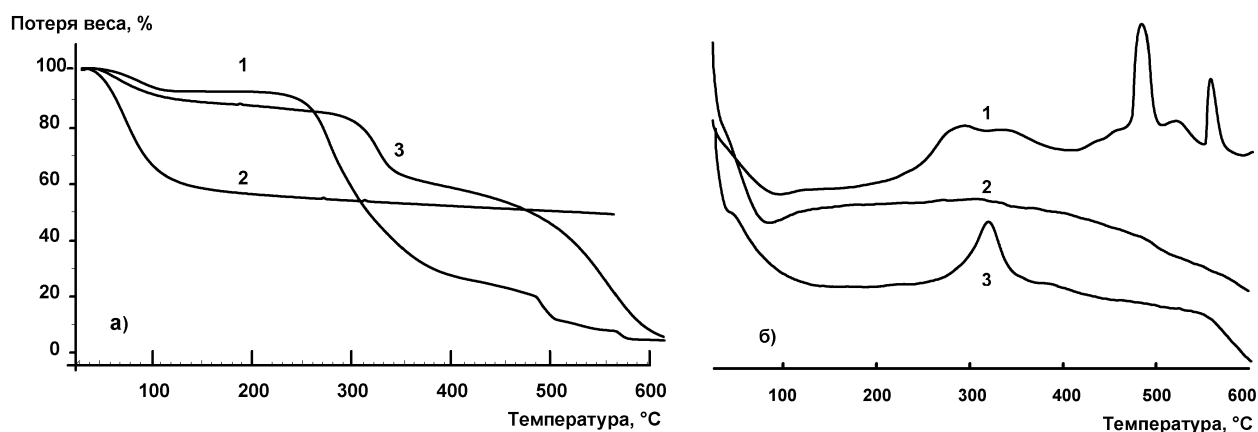


Рис. 8. ТГА (а) и ДТА (б) кривые JR-400 (1), HS-40 (2) и нанокompозита HS-40/JR-400 (3)

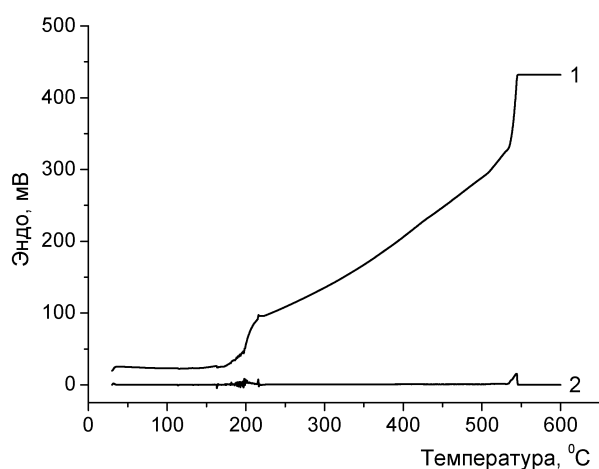


Рис. 9. Интегральный (1) и дифференциальный (2) кривые ДСК нанокompозита HS-40/JR-400

термическую яму около  $100^\circ C$ , связанную, по-видимому, с испарением влаги. Для JR-400 наблюдаются несколько экзотермических пиков в области  $250-350^\circ C$  и при  $485$  и  $570^\circ C$ , связанные, по всей вероятности, с разрушением боковых ответвлений и деструкцией остова полимера (целлюлозы). Тогда как нанокompозит на основе HS-40 и JR-400 имеет один экзотермический пик при  $320^\circ C$ , что свидетельствует об индивидуальном характере нанокompозитного соединения.

На кривых ДСК нанокompозита HS-40/JR-400 обнаружены два эндотермических пика с максимумами при  $200$  и  $544^\circ C$ , относящиеся соответственно температуре стеклования нанокompозита и деструкции JR-400 (рис. 9).

Согласно литературным данным [6] ИК спектр чистого  $\text{SiO}_2$  содержит полосы поглощения при  $1085$  и  $795 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к асимметричным и симметричным колебаниям

$\text{Si-O-Si}$  связи. В ИК спектрах HS-40/JR-400 интенсивный пик при  $1139 \text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям  $\text{C-O-C}$  связи целлюлозных групп (рис. 10).

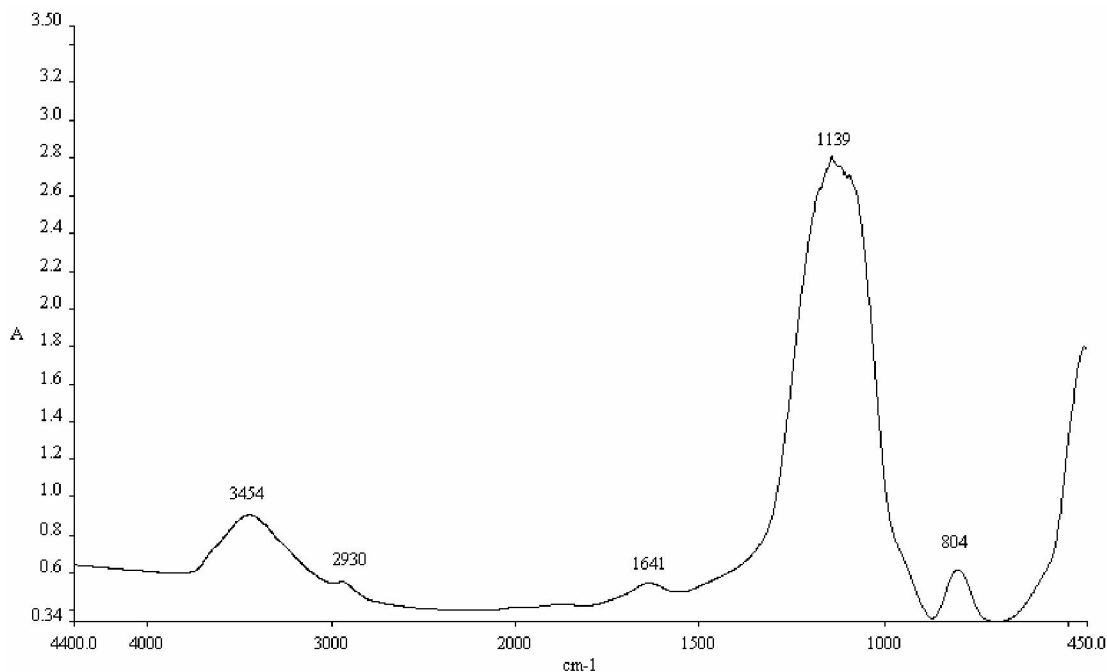


Рис. 10. ИК-спектр нанокompозита HS-40/JR-400

Сдвиг симметричных колебаний  $\text{Si-O-Si}$  в исходном  $\text{SiO}_2$  при  $795 \text{ см}^{-1}$  в область высоких частот и появление данной полосы поглощения при  $804 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о включении структурных единиц  $\text{SiO}_2$  в состав нанокompозита HS-40/JR-400.

**Заключение.** Методами ДСР и ССР определены радиусы частиц мультислойных образований  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$ : внешний и внутренний радиусы сферы и толщина стенки полиэлектролитного мультислоя  $(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$ . Метод мультислойного нанесения (layer by layer deposition) противоположно заряженных полиэлектролитов на твердую подложку впервые адаптирован для разбавленных водных растворов. Термообработка  $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$  приводит к образованию ковалентной сшивки между мультислоями, а дальнейшее растворение ядра  $\text{SiO}_2$  раствором  $0.01 \text{н HF}$  – к формированию нано- и микрополостей. Методом динамического светорассеяния показано, что при диспергировании нанопорошков HS-40/JR-400 в воде происходит распределение наночастиц на крупные и мелкие фракции. Термические и спектроскопические

методы исследования нанопорошков HS-40/JR-400 свидетельствуют о включении структурных единиц  $\text{SiO}_2$  в состав нанокompозитов и индивидуальном характере полученных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК (Контракт № 201). Авторы выражают благодарность зав. лаб. синтеза полимеров Института химических наук им. А. Б. Бектурова д. х. н., проф. Р. М. Искакову за помощь в проведении ТГА и ДТА измерений и сотруднику лаборатории полимерной химии Университета Хельсинки М. Karesoja за измерения СЭМ.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Novak B. // *Advanced Materials*. 1993. V. 5. P. 422.
2. Касаикин В.А., Павлова Н.В., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Флокуляция и стабилизация коллоидного кремнезема линейными синтетическими полиэлектролитами // *Коллоидн. ж.* 1986. Т. 48. С. 452.
3. Ермакова Л.Н., Александрова Т.А., Нусс П.В., Вассерман А.М., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Конформация ионогенных макромолекул, адсорбированных на поверхности частиц золь поликремневой кислоты // *Высокомолекуляр. соед.* 1985. Т. А27. С. 1845.
4. Калужная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Флокуляция золь поликремневой кислоты полидиметиламиноэтилметакрилатом // *Высокомолекуляр. соед.* 1994. Т. А36. С. 257.

5. Martinez Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M., Coelfen H. Hybrid ternary organic-inorganic films based on interpolymer complexes of silica // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 3257.

6. Martinez Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M., Coelfen H. Transparent semiconductor-polymer hybrid films with tunable optical properties // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 1094.

7. Mori H., Mueller A.H.E., Klee J.E. Organic-inorganic nano-assembly based on complexation of cationic silica nanoparticles and weak anionic polyelectrolytes // *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*. 2004. V. 90. P. 329.

8. Mori H., Mueller A.H.E., Klee J.E. Reversible pH-induced complexation of polyelectrolyte and water-soluble silica nanoparticles as intelligent colloidal hybrids // *Polym. Prepr.* 2003. V. 44. P. 646.

9. Wang Yajun, Angelatos A.S., Dunstan D.E., Caruso F. Infiltration of macromolecules into nanoporous silica particles // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7594.

10. Feng Z., Wang Z., Gao C., Shen J. Hollow microparticles with a complex polyelectrolyte shell structure fabricated by polymerization of 4-vinylpyridine in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) and silica particles // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 2560.

11. Schwarz S., Dragan S. Nonstoichiometric interpolyelectrolyte complexes as colloidal dispersions based on NaPAMPS and their interaction with colloidal silica particles // *Macromol. Symp.* 2004. N 210. P. 185.

12. Khutoryanskaya O.V., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. pH-mediated interactions between poly(acrylic acid) and methylcellulose in the formation of ultrathin multilayered hydrogels and spherical nanoparticles // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7707-7713.

13. Татыханова Г.С., Аринов Б.Ж., Кожакметов С.К., Кудайбергенов С.Е. Создание гибридных наноконкомпозитов на основе наночастиц кремнезема и синтетических полиэлектролитов // *Известия научно-технического общества «Казах»*. 2007. №17. С. 235-236.

14. Татыханова Г.С., Аринов Б.Ж., Кожакметов С.К., Кудайбергенов С.Е. Создание гибридных наноконкомпозитов на основе наночастиц кремнезема и синтетических полиэлектролитов // *Вестник НАН РК*. 2007. № 4. С. 23-30.

15. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh., Kozhakhmetov S.K., Aseyev V.O. Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes // *eXPPRESS Polymer Letters*. 2008. V. 2. P. 101-110.

16. Chu B. *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2nd edition, Dover Publications Inc., Mineola, New York. 2007; see also Academic Press Inc., San Diego, California. 1991.

17. Brown W., editor. *Dynamic light scattering: The method and some application*. Oxford: Clarendon Press, 1993.

18. Kratochvil P. *Classical Light Scattering from Polymer Solution*; Elsevier, Amsterdam 1987; *Light Scattering from Polymer Solutions*; edited by M. B. Huglin, Academic Press Inc. London, 1972.

## Резюме

Коллоидты кремнезем және катионды полиэлектролиттер негізінде алынған наноконкомпозиттердің физика-химиялық қасиеттері су ерітіндісінде және қатты күйде динамикалық және статикалық жарық шағылысу, ДТА, ДСК, ИК-спектроскопия және СЭМ әдістерімен зерттелген. Полиэтиленмин және полиакрил қышқылы макромолекулаларын сұйытылған су ерітіндісінде жүйелі түрде  $\text{SiO}_2$  нанобөлшектеріне жалату арқылы көп қабатты наноконкомпозиттер алынды. Мультикабатты наноконкомпозиттердің инерция радиусы  $R_g$  және гидродинамикалық радиусы шексіз сұйылтқанда  $C \rightarrow 0$  88.8 және 96.4 нм, ал ішкі сфера радиусының есептелген мәні 80 нм құрайды. Мультикабатты құрамдардың z-потенциалы теріс және -20 мВ тең. СЭМ нәтижелері бойынша лиофилданған мультикабатты наноконкомпозиттердің диаметрі 200-500 нм шамасында.  $\text{SiO}_2$  және целлюлоза туындысының төртінші-аммоний тұзы негізінде алынған нанонұтақтардың мөлшері суда дисперленгенде 300 бен 2300 нм аралығын құрайды. Термиялық әдістер анализі наноконкомпозиттер бастапқы компоненттердің қасиеттерінен өзгеше жеке құрылымдар түзілуінің айғағы болып табылады.

## Summary

Physico-chemical properties of nanocomposites based on colloid silica and cationic polyelectrolytes were studied in aqueous solution and in condensed state by methods of dynamic and static light scattering, DTA, TGA, DSC, IR spectroscopy and SEM. Multilayered nanocomposites were fabricated in dilute aqueous solution by sequential deposition (layer-by-layer deposition) of polyethyleneimine and polyacrylic acid on the surface of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. The radius of gyration,  $R_g$  and hydrodynamic radius,  $R_h^{\text{mean}}$  of multilayered nanocomposites in aqueous solution at infinite dilution  $C \rightarrow 0$  are equal to 88.8 and 96.4 nm, while the calculated inner radius of sphere is equal to 80 nm. The zeta potential values of multilayered formations are negative and equal to -20 mV. According to SEM results the diameter of lyophilized multilayered nanocomposites is the range of 200-500 nm. The size of dispersed into water nanopowders based on  $\text{SiO}_2$  and quaternized-ammonium salt of cellulose (JR-400) is arranged between 300 and 2300 nm. Thermal methods of analysis reveal on formation of nanocomposites – individual compounds differing from the properties of initial components.

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы;

<sup>2</sup>Семипалатинский государственный университет им. Шакарима, г. Семей;

<sup>3</sup>Университет Рэдинг, г. Рэдинг;

<sup>4</sup>Университет Хельсинки, г. Хельсинки

Поступила 2.2.08г.