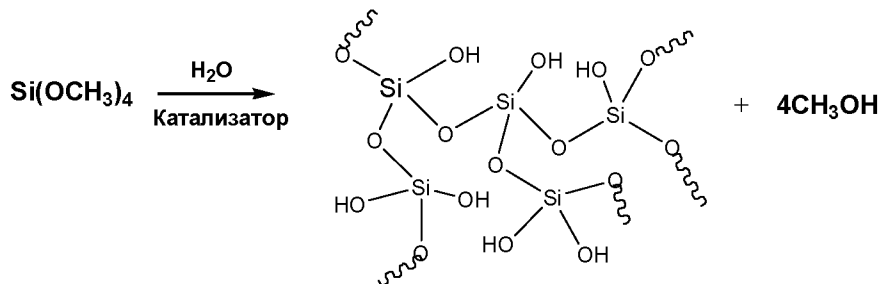


СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение. Гибридные композиты сочетают в себе органические и неорганические полимеры и относятся к новому и уникальному классу наноматериалов [1-4]. Одним из перспективных и коммерчески доступных наночастиц является коллоидный кремнезем (SiO_2)_n, который традиционно получают золь-гель технологией из тетраалкилортосиликатов, в частности тетраметил

(или этил) ортосиликатов, путем гидролиза и дальнейшей конденсации, в результате чего образуются трехмерно-сшитые полимерные структуры – неорганические гели, межузловое пространство которых заполнено растворителем. В структуре геля содержатся боковые группы и свисающие концы из силанольных групп, способные взаимодействовать с функциональными полимерами.



Серия работ [5-8] посвящена исследованию интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК), в которых в качестве одного из полимерных компонентов использованы неорганические полимеры, в частности, поликремневая и полифосфорная кислоты, олиго- и полифосфаты натрия. Рассмотрено взаимодействие кватернизованного поли-4-винилпиридина с золями поликремневой кислоты (ПКК). По мнению авторов, процессы флокуляции и стабилизации зольей ПКК линейными синтетическими поликатионами происходят в результате кооперативных обратимых ионных реакций между ионогенными группами линейной цепи и противоположно заряженными ионогенными группами, расположенными на поверхности коллоидной частицы. В результате этой реакции образуются полиэлектролитные комплексы, состоящие из линейных поликатионов и частиц золя поликремневой кислоты. Золи поликремневой кислоты представляют собой дисперсные системы с высоко развитой поверхностью раздела фаз и взаимодействие частиц зольей ПКК с линейными поликатионами можно рассматривать с точки зрения адсорбции макромолекул на межфазных поверхностях.

Методом спиновых меток исследована конформация макромолекул, включенных в полиэлектролитный комплекс золь ПКК с поликатионом - поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилатом [7, 8]. Смеси зольей ПКК со спин-меченным поликатионом позволяют проследить за влиянием pH на конформацию поликатиона. В слабо щелочных растворах, в которых поверхностные силанольные группы частиц золя ПКК ионизованы максимально, большая часть положительно заряженных звеньев поликатиона адсорбирована на поверхности частиц золя. В кислой области pH=3 общая доля адсорбированных звеньев поликатиона не превышает 30% и комплексы поликатион-золь ПКК являются растворимыми. Увеличение содержания золя в реакционной смеси сопровождается образованием нерастворимых полиэлектролитных комплексов ПДМАЭМА-золь ПКК, в которых около 80% звеньев поликатиона оказывается адсорбированными на поверхности частиц золя ПКК.

Таким образом, механизм флокуляции и стабилизации коллоидных дисперсий можно рассмат-

ривать как результат интерполиэлектrolитных реакций между противоположно заряженными ионогенными группами линейной цепи и поверхности коллоидной частицы.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия коллоидных частиц кремнезема с полиэлектролитами и созданию гибридных наноструктур на их основе.

Экспериментальная часть

Физико-химические характеристики коллоидных частиц кремнезема представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики наночастиц кремнезема

Характеристики	Тип коллоидных частиц		
	HS-40	AS-40	CL
Заряд поверхности	-	-	+
Противоион	Натрий	Аммоний	Хлор
SiO ₂ , вес. %	40	40	30
Na ₂ O, вес. %	0,41	0,05-0,08	нет
Размер частиц, нм	12	22	12
Площадь поверхности, м ² /г	240	140	240
pH (25 °C)	9,7	9,1	4,5

В качестве катионных и анионных полиэлектролитов выбраны четвертично-аммонийные соли производных целлюлозы (JR-400), поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ), поливинилбензил-N,N,N-триметиламмоний хлорид (ПВБТМАХ), полиэтиленимин (ПЭИ), полистиролсульфонат натрия (ПССН), полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) кислота, структурные формулы которых представлены на рис. 1, а некоторые физико-химические характеристики – в табл. 2.

Кроме указанных полиэлектролитов, в качестве противоположно заряженного в отношении наночастиц кремнезема микрочастиц, выбран микрогель ПДМДААХ* с размерами частиц 1-3 микрон. Распределение частиц микрогеля по размерам, определенное методом квазиупругого лазерного светорассеяния, показано на рис. 2.

Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование проводили с помощью pH-метра и кондуктометра “Mettler-Toledo MPC-227”

*Микрогель ПДМДААХ синтезирован в Институте прикладных полимеров Фраунхофера (Германия) и любезно предоставлен доктором Матиас Хан.

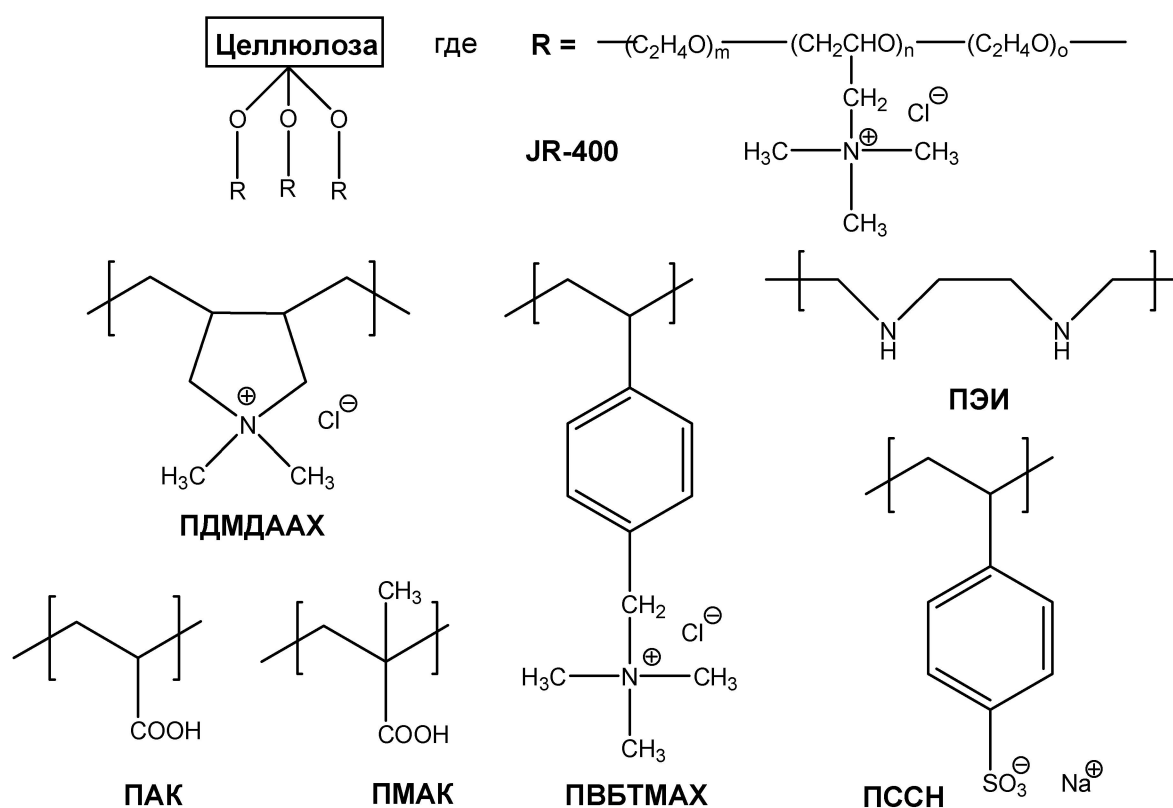


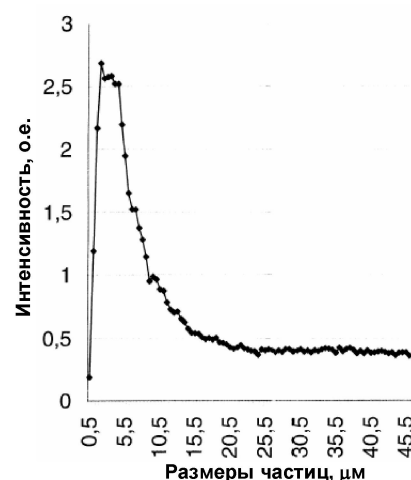
Рис. 1. Структурные формулы использованных полиэлектролитов

Таблица 2. Некоторые физико-химические характеристики линейных полиэлектролитов

Характеристики	Линейные полиэлектролиты						
	JR-400	ПДМДААХ	ПВБТМАХ	ПЭИ	ПССН	ПАК	ПМАК
Заряд поверхности	+	+	+	+	-	-	-
Противоион	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	OH ⁻	Na ⁺	H ⁺	H ⁺
M·10 ⁻³ , Дальтон	100-3000	219	100	25	500	450	250
pH (25 °C)	5,66	4,90	5,48	8,37	8,01	3,00	3,40

(Швейцария) при комнатной температуре. Спектрофотометрическое титрование проводили на ФЭК-56. Вязкозиметрические измерения проводили в вязкозиметре типа Уббелоде при 25±0,1 °C. 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, сушили сначала на воздухе, а затем в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Для приготовления 0,1 и 0,01 моль/л водных растворов полимеров использовали дистиллированную воду.

Рис. 2. Распределение частиц микрогеля ПДМДААХ



Результаты и их обсуждение

Взаимодействие наночастиц кремнезема с линейными полиэлектролитами протекает по электростатическому механизму (Схема 1).

Поскольку поверхность коллоидных частиц HS-40 и AS-40 заряжена отрицательно, а CL – положительно, то в результате электростатических сил притяжения между положительно (или отрицательно) заряженными наночастицами кремнезема и анионными (или катионными) по-

лиэлектролитами происходит флокуляция коллоидных частиц и их дальнейшая агрегация, приводящая к фазовому разделению. Осаждение частиц поликомплекса связано с ухудшением растворимости ИПЭК в воде в результате гидрофобизации системы. Адсорбция отрицательно заряженных наночастиц кремнезема на поверхности положительно заряженных микрогелей ПДМДААХ также происходит по Схеме 1, но с тем различием, что поверхность микрочастиц полностью блокируется наночастицами.

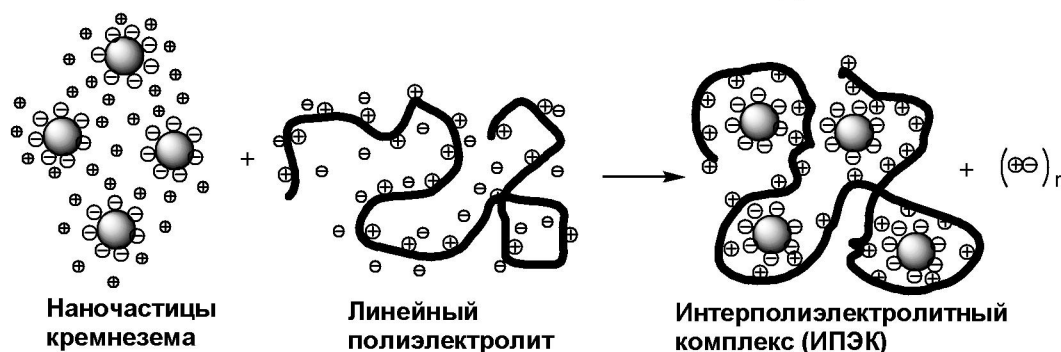


Схема 1. Образование ИПЭК между коллоидными частицами кремнезема и линейными полиэлектролитами в водном растворе

Факт образования ИПЭК подтверждается данными потенциометрического и кондуктометрического титрования (рис. 3, 4). Составы ИПЭК, определенные из изломов и перегибов кривых электрохимического титрования, представлены в табл. 3.

Увеличение вязкости раствора и оптической плотности системы свидетельствует об образовании крупных агрегатов ИПЭК (рис. 5). На рис. 6 показаны растворы коллоидных частиц кремнезема, линейного полиэлектролита, агрегирован-

Таблица 3. Составы ИПЭК, найденные из экстремумов потенциометрического и кондуктометрического титрования

Полиэлектролиты	Состав ИПЭК, моль/моль		
	AS-40	HS-40	CL
JR-400	1:1	1:1	–
ПДМДААХ	1:1	1:1	–
ПВБТМАХ	1:1	1:1	–
ПЭИ	1:1	1:1	–
ПССН, ПАК, ПМАК	–	–	1:1; 1:1; 1:1
Микрогель ПДМДААХ	1:1	1:1	

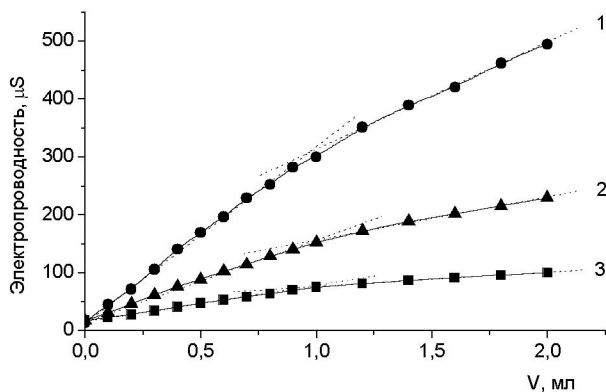


Рис. 3. Кондуктометрическое титрование коллоидных растворов CL (1), AS-40 (2) и HS-40 (3), анионным полиэлектролитом ПССН (1) и катионными полиэлектролитами JR-400 (2) ПДМДААХ (3)

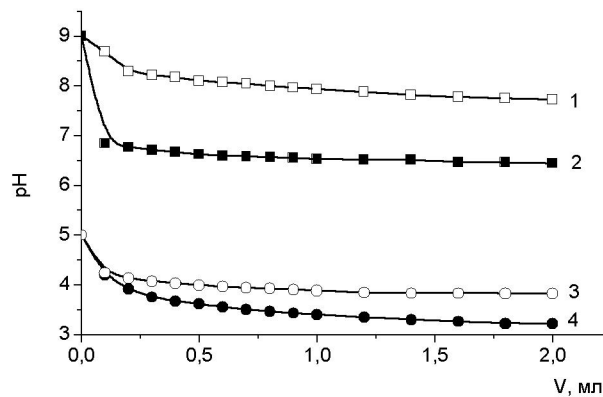


Рис. 4. Потенциометрическое титрование коллоидных растворов HS-40 (1, 2) катионными полиэлектролитами ПДМДААХ (1) и JR-400 (2) и CL (3, 4) анионными полиэлектролитами ПМАК (3) и ПАК (4)

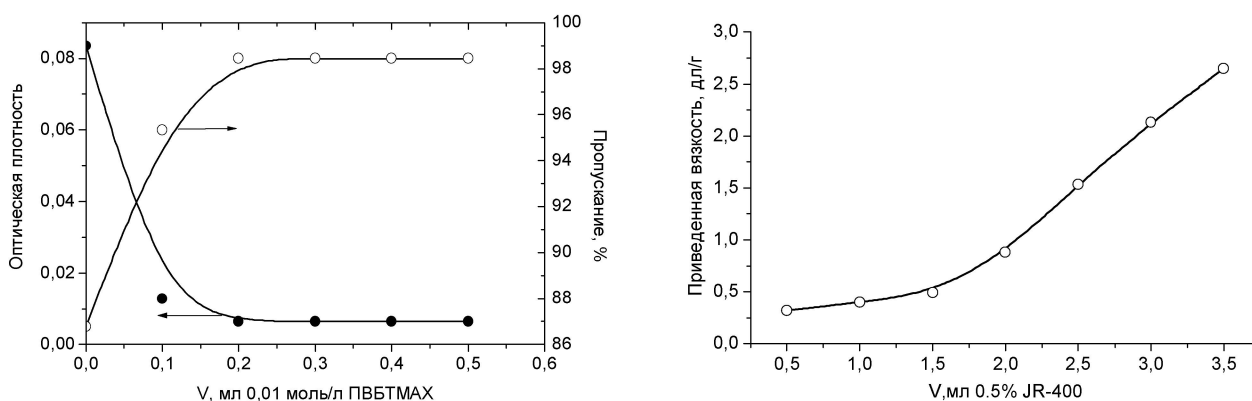


Рис. 5. Спектротурбидиметрическое (слева) и вискозиметрическое (справа) титрование коллоидных частиц кремнезема AS-40 водным раствором ПВБТМАХ (слева) и JR-400 (справа)

ные частицы ИПЭК, выпавшие в осадок из водного раствора, и образец сухого ИПЭК. Эти результаты свидетельствуют о возможности осаждения наночастиц кремнезема путем проведения интерполиэлектродитных реакций в разбавленных растворах и количественного выделения твердых наноконструктов.

Для системы AS-40 и JR-400 получены растворимые в воде ИПЭК. Путем полива эквимольяр-

ной смеси AS-40 и JR-400 на тефлоновую подложку получены эластичные тонкие пленки, которые в воде со временем набухают и полностью растворяются. Однако при термической обработке тонких пленок на основе AS-40 и JR-400 при 100°C в течение суток они становятся нерастворимыми в воде (рис. 7). Роль термической обработки, по-видимому, состоит в интенсификации образования ковалентных сшивок между частицами ИПЭК.



Рис. 6. Фотографии коллоидных частиц кремнезема AS-40 (1), водного раствора JR-400 (2), интерполиэлектродитного комплекса (ИПЭК), выпавшего в осадок из водного раствора (3), и нанопорошка ИПЭК (4)

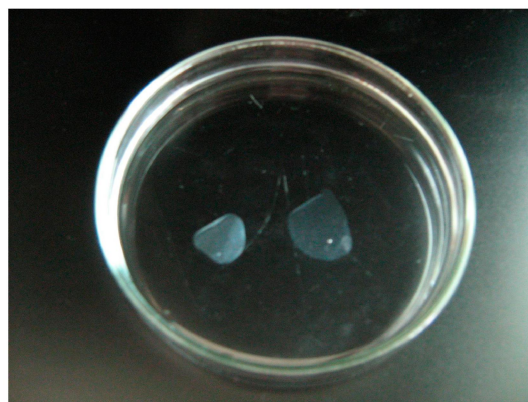


Рис. 7. Пленки на основе AS-40 и JR-400 до (справа) и после (слева) термической обработки

Большой интерес представляет конкурирующие интерполиэлектродитные реакции, протекающие между ИПЭК и сильными полиэлектролитами [9]. Известно, что полианионы, содержащие в повторяющемся мономерном звене сульфатную или сульфатную группу, такие как полиэтиленсульфонат, полистиролсульфонат, обычно замещают поликарбоксилаты, например ПАК или ПМАК, в полиэлектролитных комплексах, содер-

жащих аммоний в качестве поликатиона [10]. Движущей силой реакции замещения служит специфическое (в дополнение к кулоновскому взаимодействию) сродство сульфатной или сульфатной группы к четвертичным аммонийным группам ПДМДААХ, ПВБТМАХ, JR-400. Можно предположить, что добавление водного раствора ПССН в раствор ИПЭК на основе AS-40 и JR-400 должно привести к вытеснению AS-40 из

ИПЭК и образованию более прочного ИПЭК между JR-400 и ПССН. При кондуктометрическом титровании смеси AS-40 и JR-400 раствором ПССН образуется хлопьевидный осадок, представляющий собой ИПЭК, образованный

между JR-400 и ПССН. Интерполиэлектролитную реакцию замещения, при которой имеет место переход наночастиц AS-40 в раствор, схематически можно представить следующим образом (Схема 2):

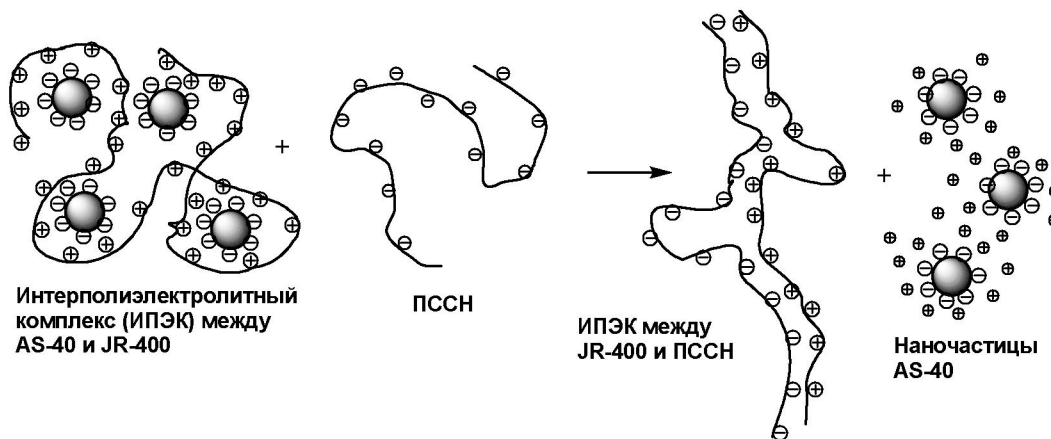


Схема 2. Вывождение наночастиц кремнезема из состава ИПЭК в результате протекания конкурирующей интерполиэлектролитной реакции

Таким образом, интерполиэлектролитные реакции замещения могут служить технологической основой выделения наночастиц кремнезема из разбавленных водных растворов и их очистки.

На рис. 8 представлена схема получения нанопленок путем послойного нанесения катион-

ных полиэлектролитов и наночастиц кремнезема на кварцевую подложку (layer by layer deposition). Суть метода заключается в последовательном погружении кварцевой подложки в сильно разбавленные растворы ($C = 0,1-1$ мг/л) катионного полиэлектролита (JR-400) и наночастиц кремнезема (AS-40).

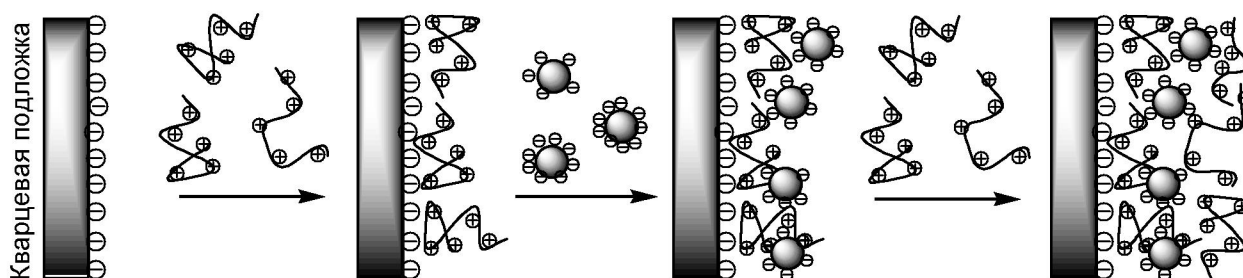


Рис. 8. Схема получения нанопленок путем послойного нанесения полиэлектролитных компонентов на твердую подложку

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что при взаимодействии наночастиц кремнезема с полиэлектролитами образуются интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) стехиометричного состава. При этом частицы ИПЭК выделяются в отдельную фазу. На основе растворимого ИПЭК получены композитные пленки, а методом послойного нанесения (layer-by-layer deposition) [3] коллоидных частиц поликремневой кислоты и полиэлектро-

литов на твердые подложки – композитные нанослои ИПЭК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК (Контракт № 201).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mason K., Harrup A., Wertsching K., Jones M.G. Preparation and characterization of novel polymer/silicate nanocomposites // Functional Condensation Polymers. 2002. Ch. 4. P. 1-11.
2. Giannelis E.P. Polymer layered silicate nanocomposites // Adv Mater. 1996. V. 8. P. 29-35.

3. Kotov N.A., Dekany I., Fendler J.H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 13065–13069.

4. Дүйсебаев Б.О., Кудайбергенов С.Е. Полимерные наноматериалы неорганического и органического происхождения – перспективные сорбенты для уранового производства // *Вестник СГУ.* 2006. № 4. С. 116-125.

5. Касаикин В.А., Павлова Н.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Флокуляция и стабилизация коллоидного кремнезема линейными полиэлектrolитакми как результат кооперативной реакции между комплементарными частицами // *Докл. АН СССР.* 1985. Т. 281. С. 888-892.

6. Касаикин В.А., Павлова Н.В., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Флокуляция и стабилизация коллоидного кремнезема линейными синтетическими полиэлектrolитами // *Коллоидн. ж.* 1986. Т. 48, №3. С. 452-460.

7. 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 // *Высокомол.соед.* 1985. Т. А27. С. 1845-1851.

8. Калюжная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомол. соед.* 1991. Т. А36. С. 257.

9. Кабанов В.А. Полиэлектrolитные комплексы в растворе и конденсированной фазе // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. С. 5-23.

10. Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Разводовский Е.Ф., Ефимов В.С., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомол. соед.* 1983. Т. А25. С. 1238.

Резюме

Потенциометриялық, кондуктометриялық, спектротурбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістері арқылы сулы ерітіндідегі коллоидты бөлшекті кремнеземнің

(бөлшектер мөлшері 12 және 22 нм болатын) анионды және катионды бөлшектерінің табиғаты мен құрылымы әртүрлі синтетикалық катионды және анионды полиэлектrolиттермен әрекеттесуі зерттелді. Кремнеземнің нанобөлшектері полиэлектrolиттермен әрекеттескенде сулы ерітіндіден тұнбаға түсіп, құрамы стехиометриялы интерполиэлектrolитті кешендер (ИПЭК) түзілетіндігі байқалды. ИПЭК термо өңдеулер жүргізу нәтижесінде суда ерімейтін жұқа композитті пленкалар, ал кварцты қалақшаға полиэлектrolитті компонентті қабат-қабат жағу әдісі арқылы – ИПЭК нано-пленка алынды.

Резюме

Interaction between anionic and cationic colloid particles of silica having the particles diameter 12 and 22 nm with synthetic cationic and anionic polyelectrolytes of various nature and structure was studied by potentiometric, conductimetric spectroturbidimetric and viscometric methods in aqueous solution. It was shown that interaction of silica nanoparticles with linear polyelectrolytes leads to formation of stoichiometric interpolyelectrolyte complexes (IPEC) which precipitate from aqueous solution. Thermal treatment of IPEC gives insoluble in water thin composite films while “layer by layer” deposition of polyelectrolyte components onto solid substrate leads to formation of nanofilms.

УДК 541.64+678.744

Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы;

ТОО «Научно-производственный центр «Ульба» АО НАК «Казатомпром», г. Усть-Каменогорск

Поступила 3.09.07г.