

*Т.К.ДЖУМАДИЛОВ, Ж.У.БЕКНИЯЗОВ, Е.А.БЕКТУРОВ, М.А.АСАУБЕКОВ*

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ**

Современное бурное развитие нанотехнологии стимулирует создание новых наноструктурированных гибридных материалов на основе наноразмерных частиц и кластеров, стабилизованных полимерами различной природы. Это обусловлено уникальными оптическими, электрическими, магнитными, каталитическими и другими свойствами наночастиц и возможности их практического применения в качестве катализаторов, магнитных жидкостей, химических сенсоров и биомедицинских материалов [1]. В статье рассмотрены механизмы зарядовой и стericеской стабилизации полимеров, а также количественная оценка стабилизирующей способности полимеров.

Для описания процессов формирования наночастиц в растворах металлов развита так называемая теория матричной изоляции, адекватно описывающая зависимость их размеров от условий реакции и природы стабилизирующей матрицы.

Поиск и исследования саморегулирующихся систем, в которых одновременно протекают синтез полимерной матрицы и процесс зарождения и роста наночастиц, может стать наилучшим решением задачи стабилизации наночастиц полимерами и их структурной организации. Структура организация таких наноразмерных частиц – серьёзнейшая проблема, без решения которой трудно определить и оптимизировать области их практического использования. Применение полимеров (в том числе и природных) в качестве стабилизаторов наноразмерных частиц имеет продолжительную историю. Стерическая стабилизация наночастиц полимерами рассматривается как экранирование защитным коллоидом. Она связана благодаря тому, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных полимеров сопоставимы с радиусом действия сил лондонского притяжения или превышают его. Попытки количественных оценок стабилизирующей способности полимеров восходят ко временным Фарадея [2]. Необходимость повышения устойчивости нанокомпозитов и контроля за обратимыми переходами в таких системах привлекает все более пристальное внимание к поиску путей управления их морфологией, структурной организацией и архитектурой.

Взаимодействия защитного полимера с наночастицами осуществляется двумя принципиально различными способами – путем физической (процессы обусловленные силами Вандердер-Вaalса, дипольными взаимодействиями или слабыми, легко разрушающимся водородными связями) или химической адсорбции. Не ковалентное взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо (порядка  $10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>); в случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности независимо от формы макромолекул – развернутой или глобулярной. Разумеется, при этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их интенсивное взаимодействие с поверхностными атомами

наночастицы, например, в качестве доноров электронов [3]. Эффективность полимеров как доноров электронов значительно повышается, если они содержат центры специфического взаимодействия, действующее одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации. Полимеры чаще всего применяются не только в стабилизирующих, но и в ингредиентных концентрациях. В последнем случае говорят о металлополимерных нанокомпозитах.

Хотя линейные полимеры оказались очень удобными моделями для изучения теоретических аспектов стабилизации наночастиц, однако чаще для этих целей используют сополимеры. При этом на стабилизирующую действие оказывает влияние не только природа их функциональных групп, но и состав и распределение звеньев в цепи сополимера (статический, альтернативный, чередующийся, блочный, привитой). Так сопоставление гомополимера и статического сополимера, при одинаковой молярной концентрации солей металла в системе размер частичек металла гомополимере больше чем в сополимере. Интересно, что статические сополимеры оказались мало эффективными стабилизаторами. [4, 5]

Возможность стерической стабилизации определяется тем, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных соединений сопоставимы с радиусом действия сил лондонского притяжения, или превышают его. Если предположить, что «диаметр» макромолекулы линейного полимера совпадет со среднеквадратичным расстоянием между её концами, то соотношение между средним геометрическим радиусом частицы  $\langle r^2 \rangle^{0.5}$  и молекулярной массой полимера  $M$  можно передать [6] выражением

$$\langle r^2 \rangle^{0.5} = 0,06 M^{0.5}$$

Для полимера с  $M=10^4$  ..., а при  $M=10^5$  эта величина составляет уже 20 нм. Следовательно, молекулы полимеров с  $M>10^4$  имеют как раз такие размеры, которые необходимы для стабилизации коллоидных частиц (разумеется, нужно еще, чтобы макромолекулы вызывали отталкивание частиц).

Количественная теория стабилизации коллоидных частиц основана на анализе разбавленных коллоидов, одним из основных свойств которых является кинетическая (седиментационная) ус-

тойчивость. В случае же концентрированных, а тем более высококонцентрированных систем участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении не играет решающей роли. Согласно авторитетному мнению П.А. Ребиндера, их отличительные особенности – сильно развитая межфазная поверхность и высокая концентрация дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде – приводят к главному следствию: в концентрированных системах в результате сцепления частиц внутри дисперсной фазы самопроизвольно возникают термодинамические устойчивые пространственные структуры [17]. Участие НРЧ, занимающих фиксированное положение в пространственной структуре сетки благодаря наличию атомных либо коагуляционных контактов между частицами, в броуновском движении ограничивается лишь колебаниями вокруг равновесного положения.

### Экспериментальная часть

**Мочевина** марки ч.д.а. и технический **формалин** марки ФМ (40%-ный раствор формальдегида в воде).

**Полиакриловая кислота** с ММ=250 000, 450 000 фирмы Aldrich.

**Сульфат никеля**  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки х.ч.  
**Натрий боргидрид**  $\text{NaBH}_4$  фирмы AppliChem.

**Поликонденсацию мочевины формальдегида** в присутствии **ПАК** проводили в кислой водной среде при комнатной температуре при эквимольном соотношении. Содержание ПАК варировали от 0,1 до 2 основа-молей на 1 основа моль МФС. pH раствора поддерживали пределах 2,5-3. Растворенную навеску ПАК смешивали с раствором мочевины, добавляли формалин и перемешивали в течении 15-20 минут при комнатной температуре. Затем раствор помещали в тефлоновую форму и оставляли до образования геля.

**Нанокомпозиты** получали, помещая полученные гели ПАК – МФС (1:1) в растворы сульфата никеля и железо различной концентрации, выдерживали в течение 7-14 дней. Восстановление никеля и железо проводили свежеприготовленным 0,1% раствором боргидрида натрия при температурах 25 и 80°C от 10 минут до 2-х часов. Затем гели промывались 0,01% раствором HCl, высушивались при 60°C при комнатной температуре до постоянного веса.

**Коэффициент набухания** ( $K_n$ ) гидрогелей определяли гравиметрическим методом на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  ед., как массу воды, приходящуюся на единицу массы сухого геля и вычисляли по формуле:

$$K_n = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где  $K_n$  – коэффициент набухания, г/г;  $m$  – масса набухшего гидрогеля, г;  $m_0$  – масса сухого геля, г.

**Электронные микрофотографии** получали на электронно-зондовом микроанализаторе Jeol Superprobe 733 фирмы JEOL (Япония).

Анализы элементного состава проб и фотосъемку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра JNCA ENERGY фирмы

OXFORD INSTRUMENTS (Англия), установленного на электронно-зондовом микроанализаторе Суперпроб 733 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 мА.

Топологию поверхности геля полиакриловой кислоты-мочевино-формальдегидной смолы и композиции на основе этого геля и солями никеля и железа снимали полуконтактным методом на атомно-силовом микроскопе «Solver» компании NT-MDT (г.Зеленоград, Россия.) Содержание никеля определяли на растровом электронном микроскопе JEOL-JSM-6490LA. Пробоподготовку осуществляли на приборе JEOL SM-09010 Cross Section Polisher.

### Результаты и их обсуждения

Скорость восстановления ионов металлов в полимерной матрице определяется многими факторами такие как скорость диффузии ионов металла и восстановителя в полимерную матрицу, скорость их движения в порах или в клубках полимеров, а также скорость самого химического восстановления (определенная стандартным электродным потенциалом) и, наконец, скорость кристаллизации выделившегося металла или его оксида. Следует отметить, что на размер образующихся НРЧ влияет природа полимера (функциональные группы), а в случае сополимеров – состав и даже распределения звеньев в цепи сополимеров (альтернативный, статический, блочный, привитой).

Рассмотрим восстановление никеля с помощью 0,1 % -ным раствором  $\text{NaBH}_4$ . Механизм формирования НРЧ включает три стадии (рис. 1).

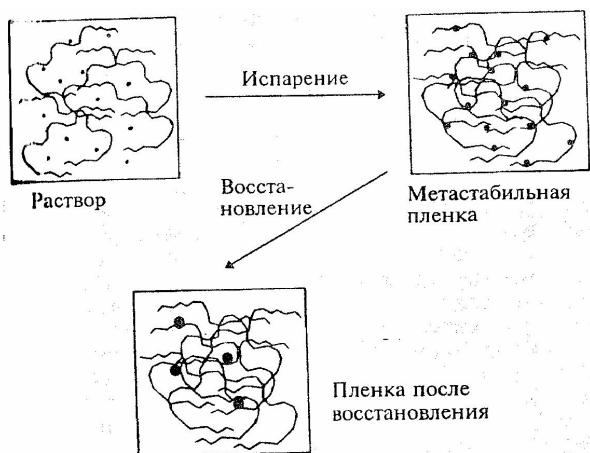


Рис.1. Предполагаемый механизм формирования нанокластеров

Первая из них состоит в смешении компонентов и достижении равномерного распределения  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в растворе, вероятно всего, с образованием хелатных структур (рис. 1, точки), вторая – в формировании из раствора пленки методом полива металло-полимерного раствора и медленном удалении растворителя до его остаточного содержания. В результате образуется метастабильная мембранный пленка, которую отмывают 0,01% раствором HCl и высушивают при 60°C при комнатной температуре до постоянного веса. Третья стадия – восстановление очень быстрая; формирующиеся НРЧ химически связана с полимерными цепями (по данным энергодисперсионного спектрометра JNCA ENERGY фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Англия)). Далее, методом электронной микроскопии анализированы составы полученных композитов и установлено, что содержание атомарного никеля в них колеблется от 2,99% до 4,72% весовом соотношении. Это свидетельствует о том, что а счет хемосорбции восстанавливаемых ионов защитными полимерами возникают благоприятные условия для одновременного появления большого числа зародышей наночастиц. Иными словами, восстанавливаемый металл расходуется преимущественно на формирование зародышей, а на их рост приходится лишь небольшая доля его. Результат этого – образование весьма мелких наночастиц, чemu способствует также их высокая агрегативная устойчивость. Для описания процессов формирования наночастиц в растворах металлов развита так называемая теория матричной изоляции, адекватно описываю-

щая зависимость их размеров от условий реакции и природы стабилизирующей матрицы.

Формирование НРЧ в растворах полимеров по многим признакам подобно матричной полимеризации, что и послужило основанием для построения модели псевдоматричного контроля за процессами роста наночастиц. Предполагается, что макромолекулы способны захватывать с стабилизировать зародыши металлической фазы в результате кооперативного взаимодействия участков цепей по типу узнавания матрицы растворящей цепью при матричной изоляции. [7, 8, 9]

Принципиальные схемы образования комплекса между микроцепью и ионами металлов, т.е. растворящей НРЧ, может быть представлена [10] в виде:

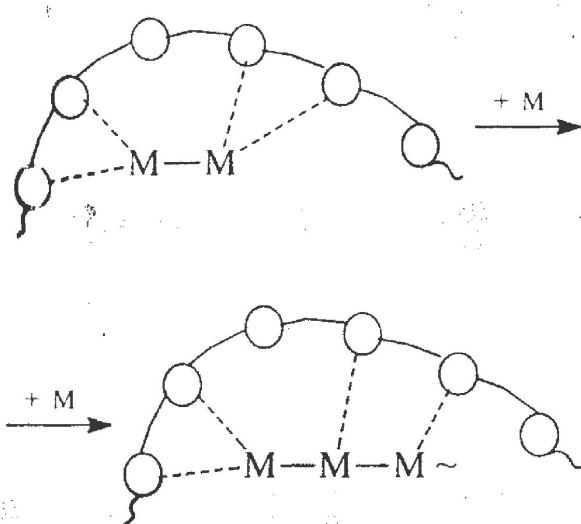


Рис.2

Устойчивость такого «Макрокомплекса» характеризуемая константой равновесия K, растет с увеличением его размера при условии, что размер макромолекулы больше формирующейся частицы. Интересно происходит восстановление ионов металла в присутствии блок-сополимеров: таким путем удается реализовать легандно контролируемый синтез НРЧ. Как отмечалось, в селективных растворителях блок-сополимеры – например, ПС-ПАК, и в моем примере гель-ПАК-МФС (блок иономеры) – существуют в виде обращенных мицелл (рис.3).

В органических растворителях блок-сополимеры разделяются на микрофазы со сферической, цилиндрической и ламелярной морфологией [11]. Ядро блок-сополимеров мицелл служить



Рис. 3. Схема больших мицелл, содержащих наноразмерные частицы

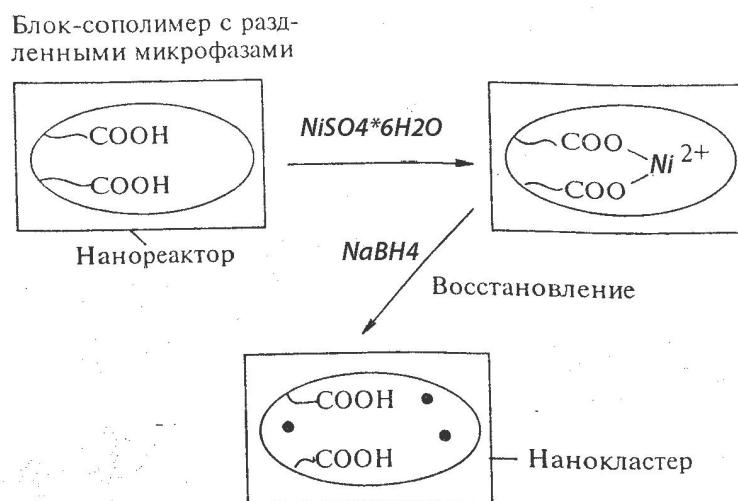


Рис.4.Принципиальная схема получения блок-сополимера и формирования в нем наноразмерных частиц

своеобразным нанореактором в них НРЧ, которые одновременно стабилизируются неполярными блоками этих амфи菲尔ных блок-сополимеров [12]. Такой прием был впервые предложен в работах [12-16] для получения НРЧ металлов в микросегрегированных блоках полимерных пленок. Общий подход можно демонстрировать на примере формирования нанокластера  $Ni^{2+}$ -стабилизированных внутри сегрегированного дифлокочного блок-сополимера (гель-ПАК-МФС) рис.4. В блочных сополимерах поликариловой кислоты с мочевино-формальдегидной смолой формирующееся ядро может дополнительно сшиваться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mayer A. B. R./Polym. Adv. Tech. 2001. №12. P. 96
2. Faraday M. Philos. Trans. R. Soc. London, 1857, v.147, p.145-153

3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 627с.

4. Holy N.L., Shelton S.R. Tetrahedron, 1981, 39, 25.

5. Ning Y.P., Tang M.Y., Jiang C.Y., Mark J.E., Apple J. Polym. Sci., 1984, 29, 3209

6. Carbone D., Duplessix R., Physique J. (France), 1987, 48, 651.

7. Литманович А.А., Папсов И.М. Высокомолекулярные соединения, Краткие сообщ., 1197, 39, 323.

8. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович Ф.Ф., Папсов И.М. Высокомолекулярные соединения, Краткие сообщ., 1988, 40, 100.

9. Кабанов В.А. Папсов И.М. Высокомолекулярные соединения, А, 1979, 21, 243.

10. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Ванштейн Э.Ф. Успехи химии, 1995, 64, 913.

11. Helfand E., Wasserman Z.R. Macromolecules, 1976, 9, 879; 1978, 11, 960; 1980, 13, 994.

12. Moffitt M., Vali H., Eisenberg A. Chem. Mater., 1998, 10, 102.

13. Saito R., Okamura S., Ishizu K. Polymer, 1992, 33, 1099; 1993, 34, 1189.

14. Antonietti M., Henz S. Nachr. Chem.: Tech. lab., 1992, 40, 308.

15. *Chan Y.N.C., Shrock R.R., Cohen R.E.* Chem. Mater., 1992, 4, 24; 885.
16. *Chan Y.N.C., Craig G.S.W., Shrock R.R., Cohen R.E.* Chem. Mater., 1992, 4, 88.
17. Ребиндер П.А. Избранные турды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Под ред. Г.И. Фукса. М.: Наука, 1978.

### Резюме

Қазіргі заманғы нанотехнологияның қарқынды да-  
муы жаңа наноқұрылымдық гибридтік материалдарды  
жасауды ынталандырады және оның негізін наноөлшемді  
бөлшектер мен нанокластерлер қурайды, оларды табига-  
ты әртүрлі полимерлермен тұрақтандырылады. Бұл  
нанобөлшектердің сирек кездесетін оптикалық, магнит-  
тік, электрлік, катализдік және де басқа қасиеттеріне  
негізделген және олардың іс жүзінде катализаторлық,  
магниттік, химиялық сенсорлық, биомедициналық ма-  
териалдар есебінде қолдану мүмкіндігі қарастырылады  
[1]. Бұл мақалада зарядтық, стериялық полимерлердің

тұрақтандырылуу механизмдері қаралып және де сол  
полимерлердің тұрақтандыру қабілеттінің шамалық баға-  
сы берілген.

### Summary

The current rapid development of nanotechnology stimulates the creation of new nanostructured hybrid materials based on nanoscale particles and clusters stabilized polymers of different nature. This is due to unique optical, electrical, magnetic, catalytic and other properties of nanoparticles and their practical application as catalysts, magnetic fluids, chemical sensors and biomedical materials. The article describes the mechanisms of charge and steric stabilization of polymers, as well as quantification of the stabilizing ability of polymers.

Институт химических наук  
им. А.Б.Бектурова АН МОН РК,  
г. Алма-ата;

Казахский национальный технический  
университет им. К.И.Сатпаева,  
г. Алма-ата

Поступила 07.09.2010 г.