Московский автомобильно-дорожный институт
(государственный технический университет)

ПСЕВДОМАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ, КОНТРОЛИРУЕМЫЙ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

И.М. Паписов

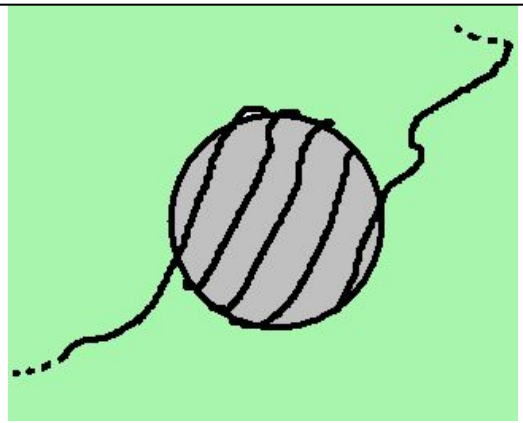
Размерные эффекты при нековалентных (кулоновских, гидрофобных и т.д.) взаимодействиях наночастиц с макромолекулами возникают вследствие:

1. Кооперативного характера таких взаимодействий.
2. Малого размера наночастиц. Их взаимодействие с макромолекулами следует рассматривать как адсорбцию наночастиц на длинных полимерных цепях (а не наоборот, как это обычно делают).

- Комплексы наночастиц с макромолекулами можно рассматривать как нанокомпозиты.
- Обычный путь получения дисперсий таких нанокомпозитов – формирование частиц новой фазы в растворах подходящих полимеров. (Например, путем восстановления ионов металлов в полимерных растворах получают золи с размером металлических частиц от 1 до 10 – 15 нм)
- Защитные макромолекулярные экраны лиофилизируют наночастицы (за счет свободных фрагментов цепей) и обеспечивают агрегативную устойчивость золей.
- Свойства наночастиц сильно зависят от их размера и распределения по размерам.

Ионы металла
в растворе
полимера

восстановление



ЗОЛЬ МЕТАЛЛА

D_{av} от ≈1 до ≈10 нм

узкое распределение по размерам

Каталитическая активность и селективность зависят от:

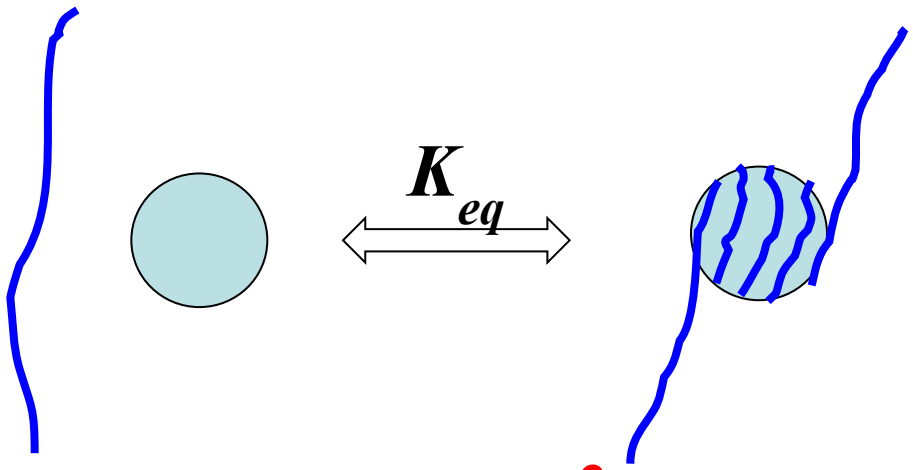
- природы металла
- природы полимера
- размера частиц металла

См. в: H. Hirai & N. Toshima "Colloid Metals" in "Polymeric Materials Encyclopedia"

ВАЖНО:

1. Контролировать размер частиц в процессе синтеза металлического золя
2. Контролировать устойчивость золя в процессе его функционирования

Кооперативный характер нековалентных взаимодействий макромолекул с наночастицами



$$K_{eq} = \exp(-\pi D^2 \Delta G / kT) = K^{D^2}$$

$$K = \exp(-\pi \Delta G / kT)$$

ΔG – свободная энергия взаимодействия

Для образования устойчивого комплекса при *D* от 2 до 10 нм достаточно ΔG порядка -10^{-4} Дж/м^2

СЛЕДСТВИЯ

1. Высокая устойчивость комплексов полимерных цепей с наночастицами, поперечник которых менее 10 нм, может быть обеспечена очень слабыми взаимодействиями (ΔG от -10^{-4} до -10^{-3} Дж/м^2).

2. Устойчивость макромолекулярного экрана при прочих равных условиях сильно зависит от размера наночастицы.

СЛЕДСТВИЯ

3. Если наночастица растет в растворе подходящего полимера, то вероятность «взаимного узнавания» наночастицы (P) и макромолекулы (M), т.е. образования комплекса(PM), быстро растет от практически нуля до практически единицы в узком интервале *D*.

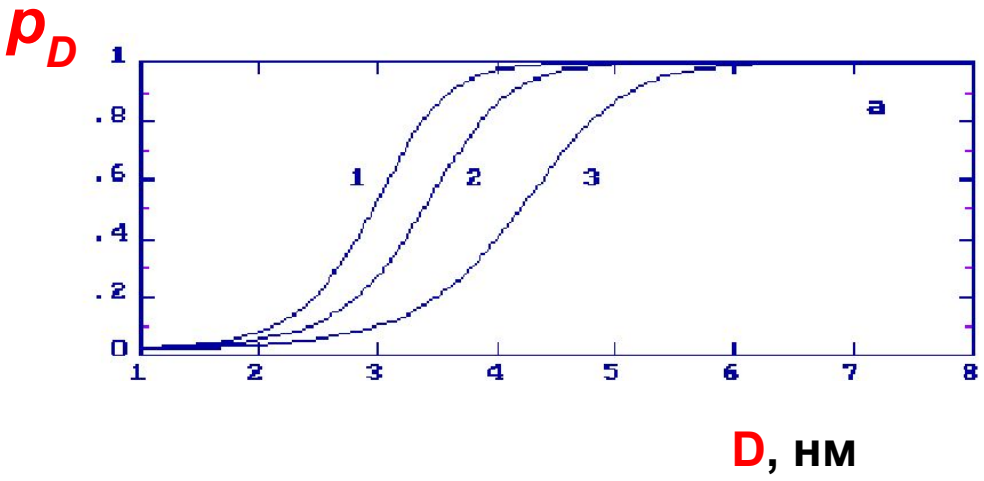
Если «взаимное узнавание» сопровождается экранированием наночастицы и прекращением её роста, то при формировании новой фазы в полимерном растворе размер образующихся наночастиц контролируется этим «узнаванием». Узкое распределение наночастиц по размерам должно быть характерной особенностью таких псевдоматричных процессов.

- При матричном синтезе макромолекула матрицы контролирует рост «дочернего» объекта. Например, при матричной полимеризации матрица может влиять на скорость полимеризации, строение дочернего полимера, размер (длину) его цепей.

- При псевдоматричном синтезе макромолекула псевдоматрицы собственно процесс роста объекта не контролирует, но в результате «узнавания» растущего объекта (например, наночастицы) определяет его размер, т.е. результат её «работы» похож на матричный эффект.

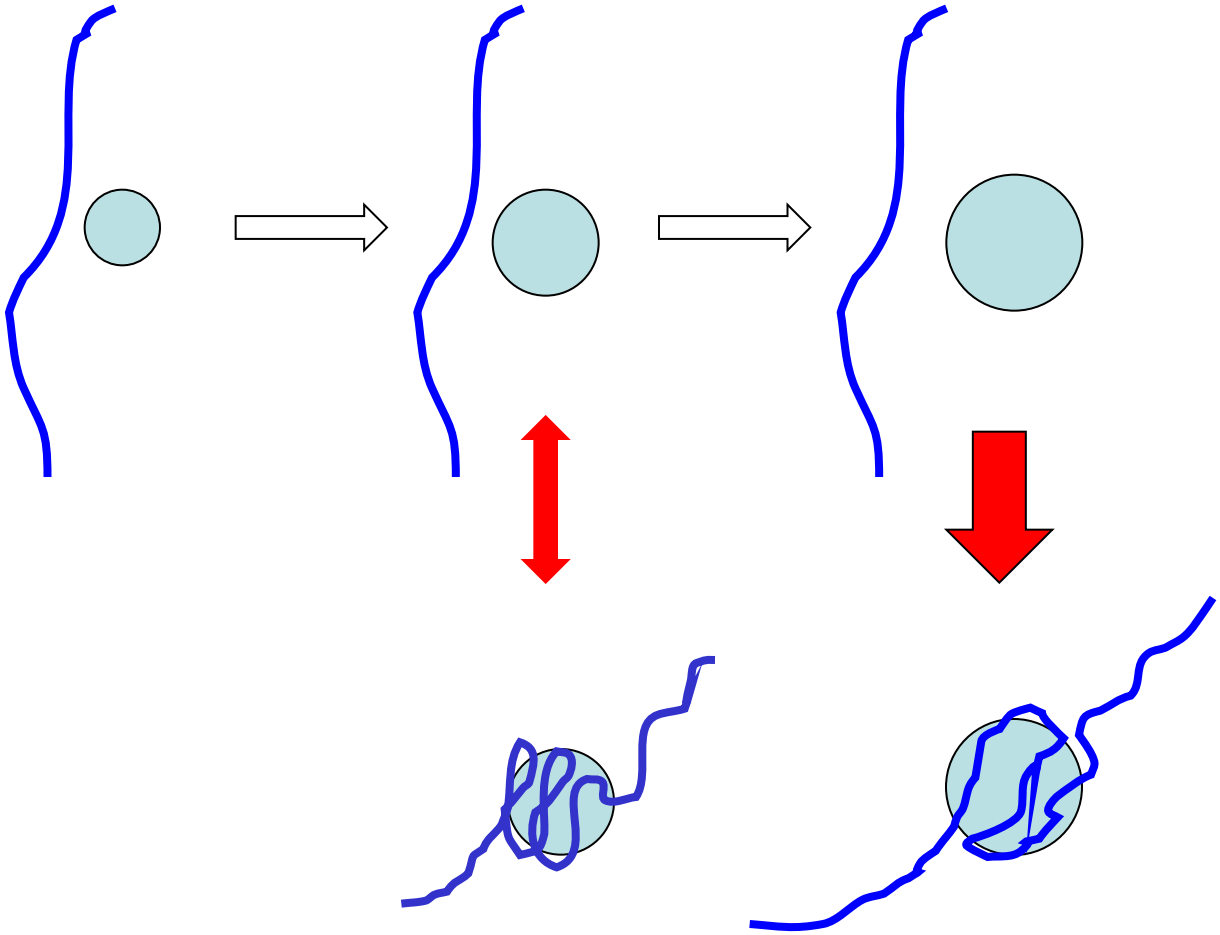
ТЕОРИЯ

Влияние размера наночастиц на вероятность их узнавания макромолекулами

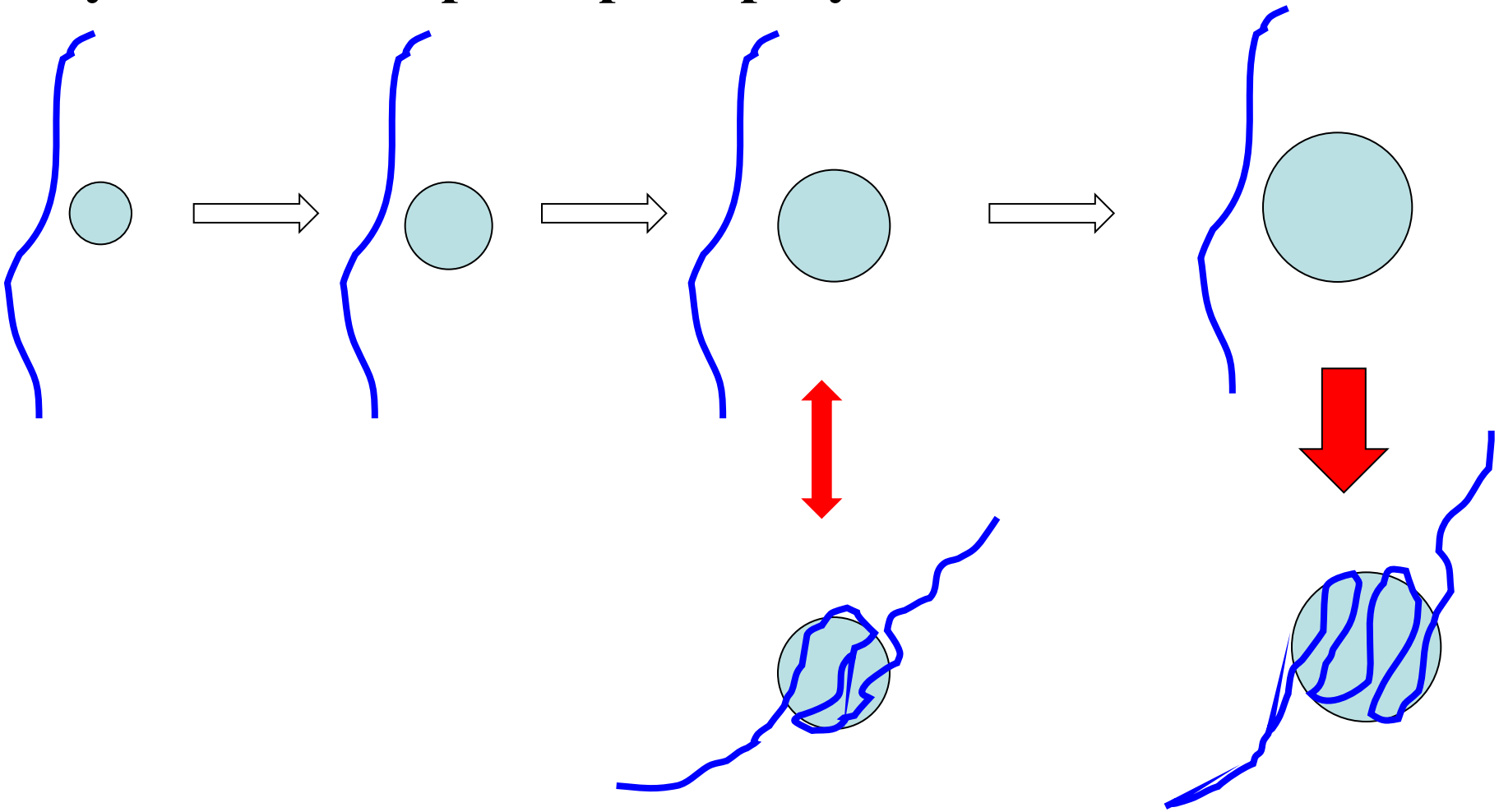


псевдоматричный синтез наночастиц

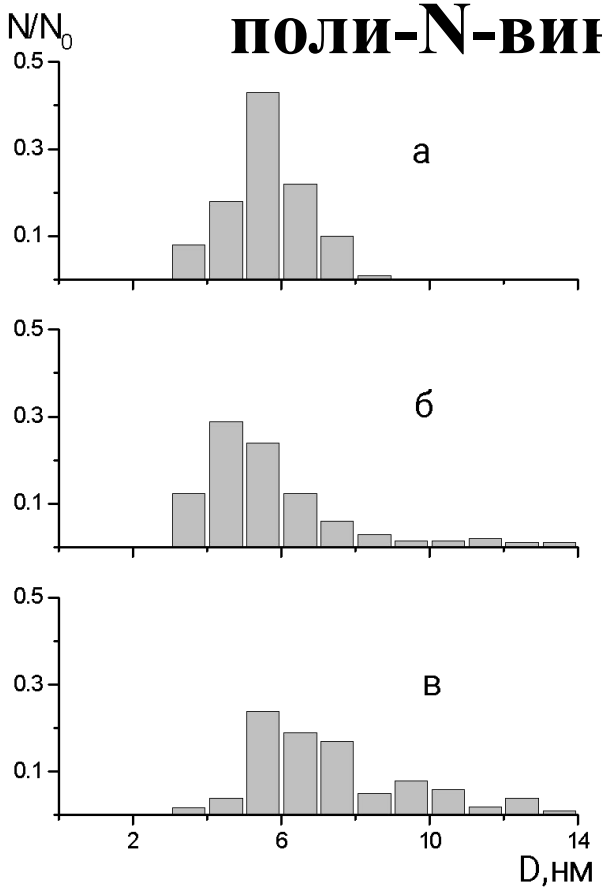
взаимное «узнавание» макромолекулы и растущей наночастицы сопровождается экранированием поверхности наночастицы и прекращением её роста



понижение устойчивости комплекса макромолекула - наночастица в результате изменения условий синтеза золя приводит к увеличению размера образующихся наночастиц



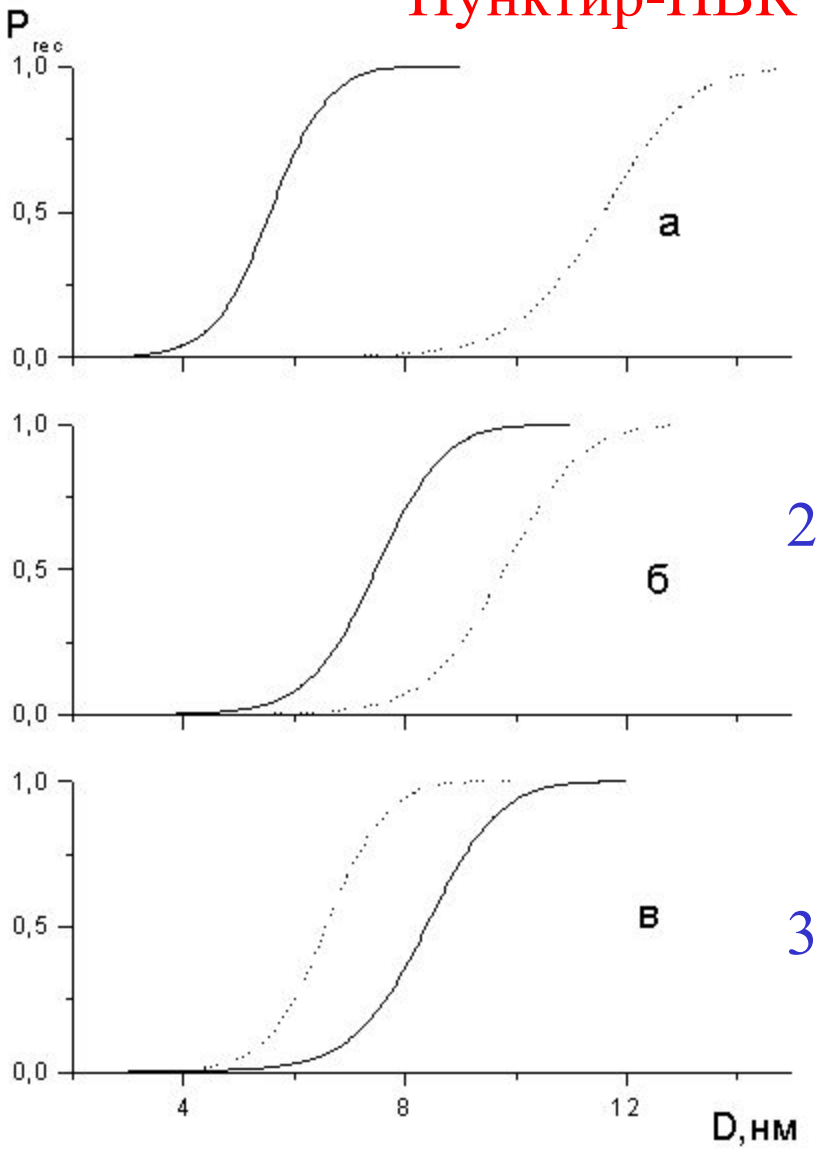
Влияние температуры на размер наночастиц меди, образующихся в растворе поли-N-винилпирролидона



	$-\Delta G \times 10^{-4}$ Дж/м^2
6^0C	3.1
20^0C	1.8
30^0C	1.5

Сплошные линии – ПВП

Пунктир-ПВК



6°C

20°C

30°C

Зависимости вероятности взаимного узнавания *p* макромолекула – наночастица от диаметра наночастицы

(***p*** - доля частиц данного диаметра, связанных с макромолекулами)

$$p/(1-p)c = \exp(-\pi D^2 \Delta G/kT)$$

для *p*=0.5

$$\Delta G = kT \ln c / \pi D^2_{av}$$

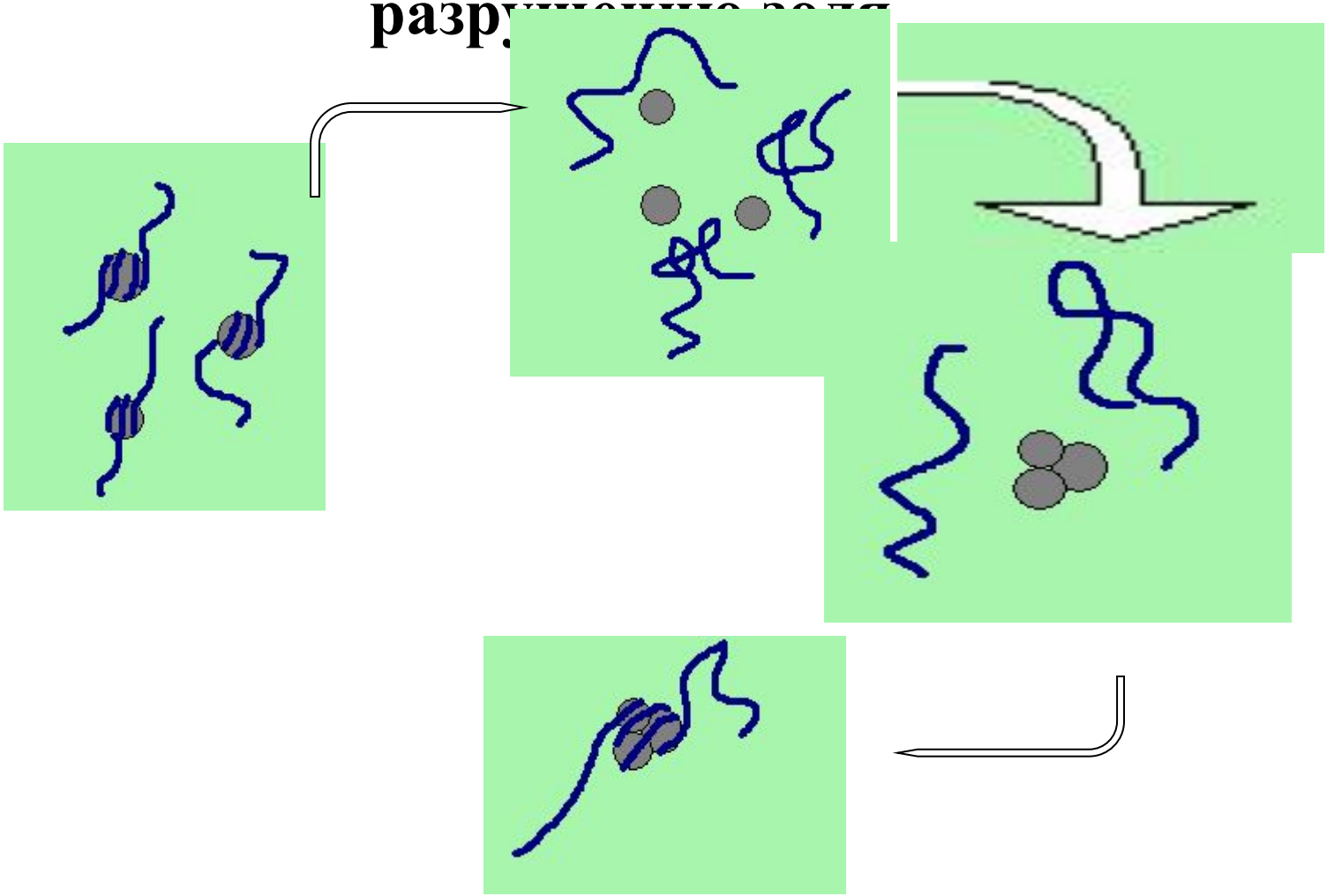
$$p = \frac{cK^{D^2}}{1 + cK^{D^2}}$$

Следствия зависимости K_{eq} от ΔG, температуры и концентрации полимера

Если после синтеза золя нанокомпозита изменилась дисперсионная среда (т.е. ΔG), температура или концентрация полимера, то это приведет либо к повышению, либо к понижению устойчивости защитного макромолекулярного экрана наночастицы.

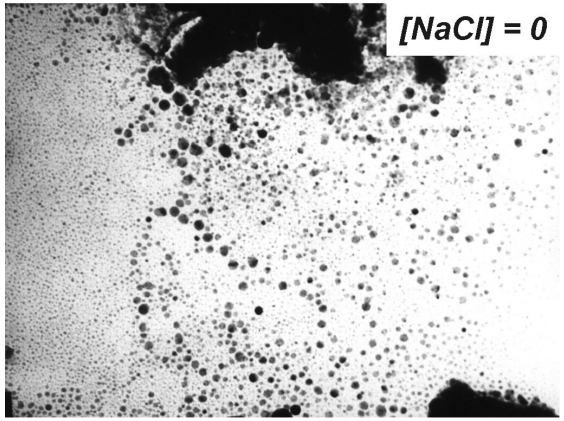
В последнем случае комплексы макромолекул с наиболее мелкими наночастицами диссоциируют, и это приведет либо к увеличению размера наночастиц (за счет агрегации «оголенных» наночастиц и повторного экранирования этих агрегатов), либо к разрушению золя.

Понижение устойчивости комплекса «полимер – наночастица» после завершения синтеза золя может привести к укрупнению частиц либо к разрушению золя

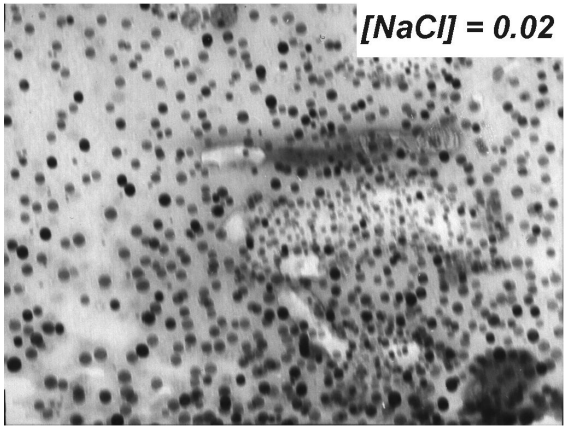


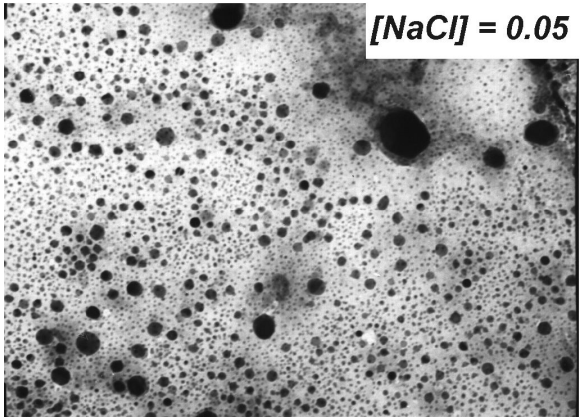
ВЛИЯНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСА «ПОЛИМЕР – НАНОЧАСТИЦА» НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ЗОЛЯ

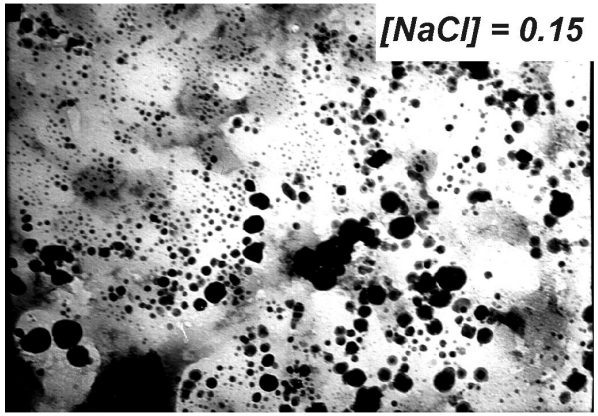
ЗОЛЬ Cu ЗАЩИЩЕННЫЙ ПОЛИКАТИОНОМ (ПОЛИ-1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТ)



100 nm







С увеличением ионной силы устойчивость комплекса понижается

ЧТО ДАЕТ ТЕОРИЯ?

1. Размер частиц, образующихся в процессе псевдоматричного синтеза, является мерой устойчивости комплекса «полимер – наночастица».

2. ΔG можно рассчитать, исходя из среднего размера наночастиц, сформированных при известных условиях синтеза золя (*T* и *c*).

3. ΔH и ΔS образования комплекса могут быть рассчитаны из температурной зависимости ΔG.

4. Используя величины ΔH и ΔS , можно рассчитать предельную температуру T_{lim}, выше или ниже которой (в зависимости от знака ΔH) комплекс неустойчив и образование золя нанокомпозита невозможно.

Следствие кооперативного характера взаимодействий макромолекул (М) с наночастицами (Р)

- **Избирательность взаимодействий в отношении химического строения макромолекул:**

- ***<u>узнавание</u>***

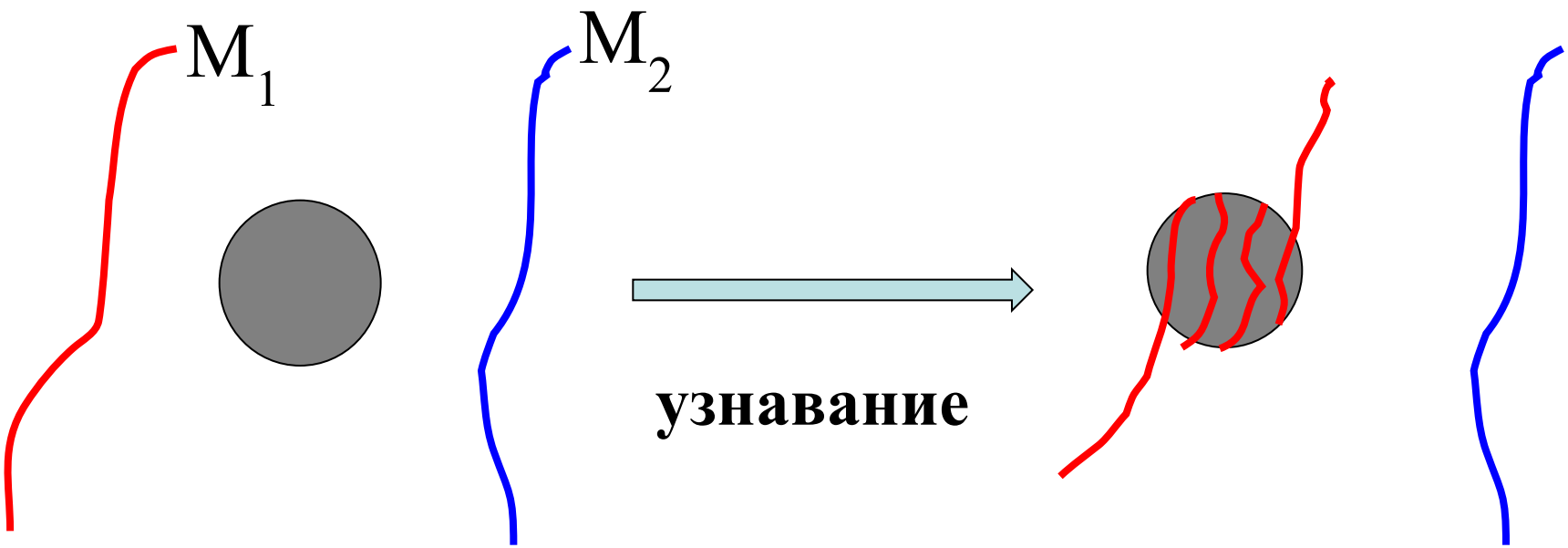
$$P + M_1 + M_2 \longrightarrow \text{комплекс}(PM_1) + M_2$$

<u>замещение</u>

$$M_1 + \text{комплекс}(PM_2) \longrightarrow \text{комплекс}(PM_1) + M_2$$

N_1 и **N_2** - числа наночастиц, связанных с макромолекулами M_1 и M_2 . Наночастица может взаимодействовать с каждым из полимеров

Диаметр наночастиц равен ***D***. $\Delta\Delta G < 0$

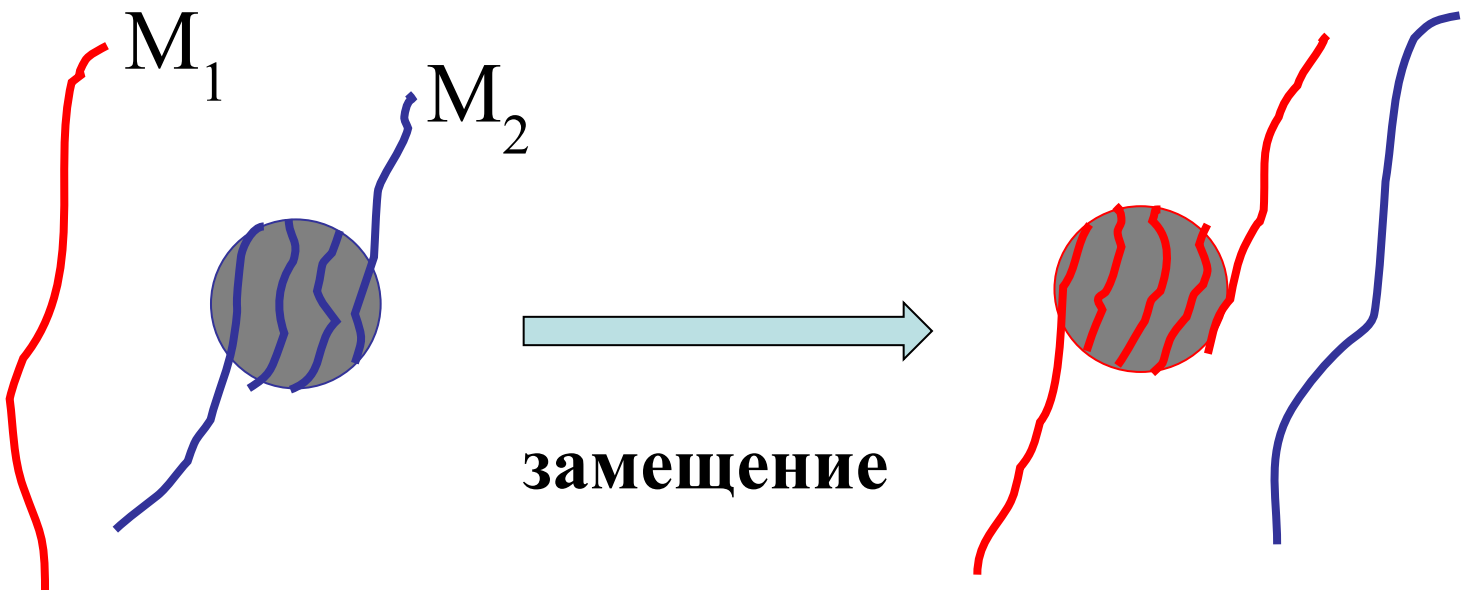


$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{c_1}{c_2} \bullet \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{D^2} = \frac{c_1}{c_2} \bullet \exp(-\pi D^2 \Delta\Delta G / kT)$$

$$\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$$

К заранее полученному золю, в котором наночастицы защищены полимером M_2, добавлен полимер M_1.

$\Delta\Delta G < 0$. ***D*** - диаметр наночастиц.



$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{c_1}{c_2} \bullet \exp(-\pi D^2 \bullet \Delta\Delta G / kT)$$

$\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$

Зависимость степени избирательности от величины $\Delta\Delta G$ и диаметра наночастиц.

$\Delta\Delta G \approx 0$ --- избирательность отсутствует, наночастицы примерно одинаково распределены между макромолекулами обоих полимеров.

$\Delta\Delta G \neq 0$ --- степень избирательности **экспоненциально растет** с увеличением абсолютной величины $\Delta\Delta G$ и площади поверхности наночастицы (D^2 – для сферических наночастиц).

Например, рассчитанная величина соотношения N_1/N_2 будет равна:

Для $-\Delta\Delta G \cdot 10^{-4}$ *Дж/м*^{2} ≈ 3 :

~ 30 (при ***D=4 нм***)

$\sim 10^9$ (при ***D=10 нм***)

Для $-\Delta\Delta G \cdot 10^{-4}$ *Дж/м*^{2} $\approx 0,7$:

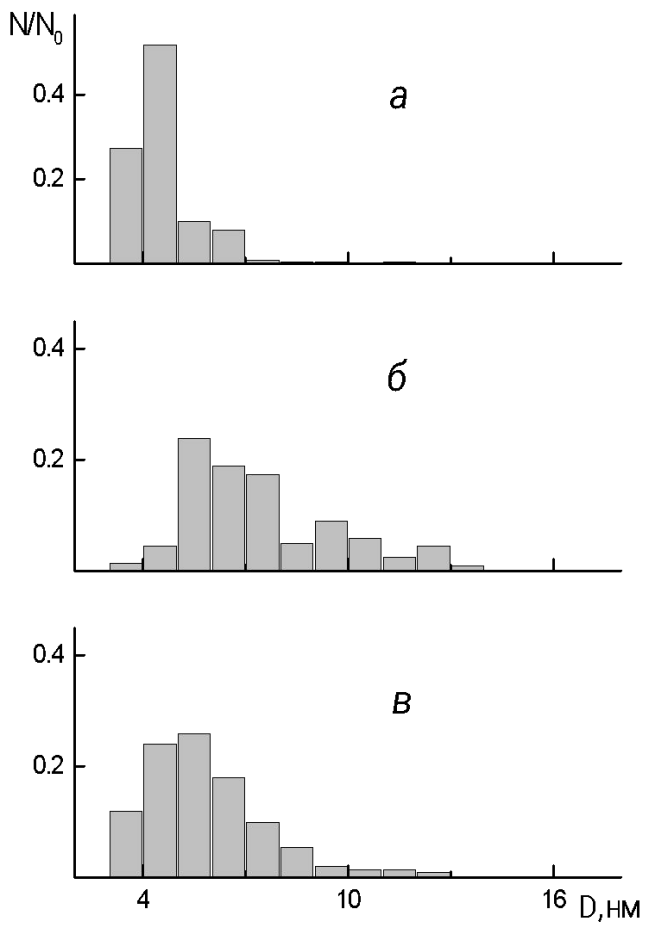
~2 (при ***D=4 нм***)

$\sim 10^3$ (при ***D=10 нм***)

УЗНАВАНИЕ

Гистограммы численных распределений по размерам наночастиц меди в золях, полученных при 30^{0}С

N/No - численная доля частиц с диаметром от D до D+1 нм



- **в присутствии поликатиона**
- **(поли-1,2-диметил-5-винил-**
- **пиридиний метилсульфат)**

- **в присутствии**
- **поли-N-винилпирролидона**

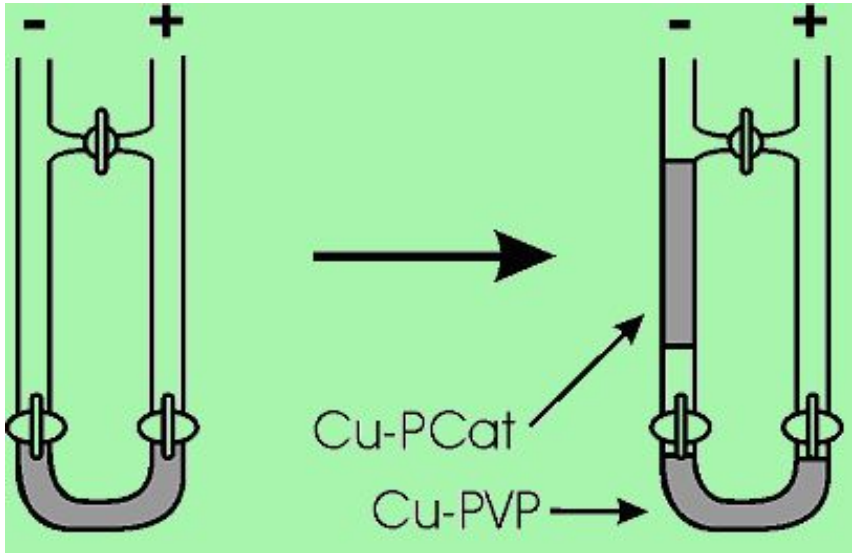
- **В растворе смеси поликатиона**
- **и поли-N-винилпирролидона**

УЗНАВАНИЕ И ЗАМЕЩЕНИЕ

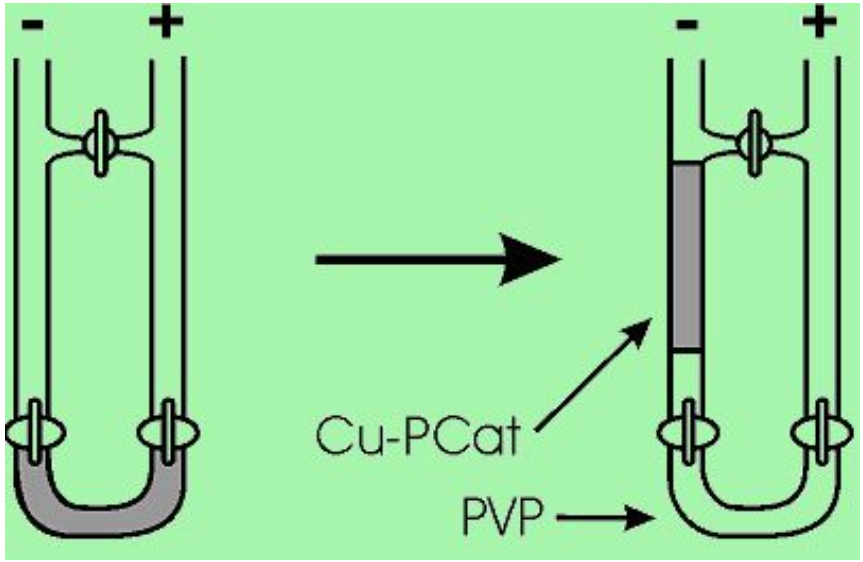
ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ЗОЛЯ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СМЕСЬЮ ПОЛИКАТИОНА И ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

(НЕЗАВИСИМО ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ)

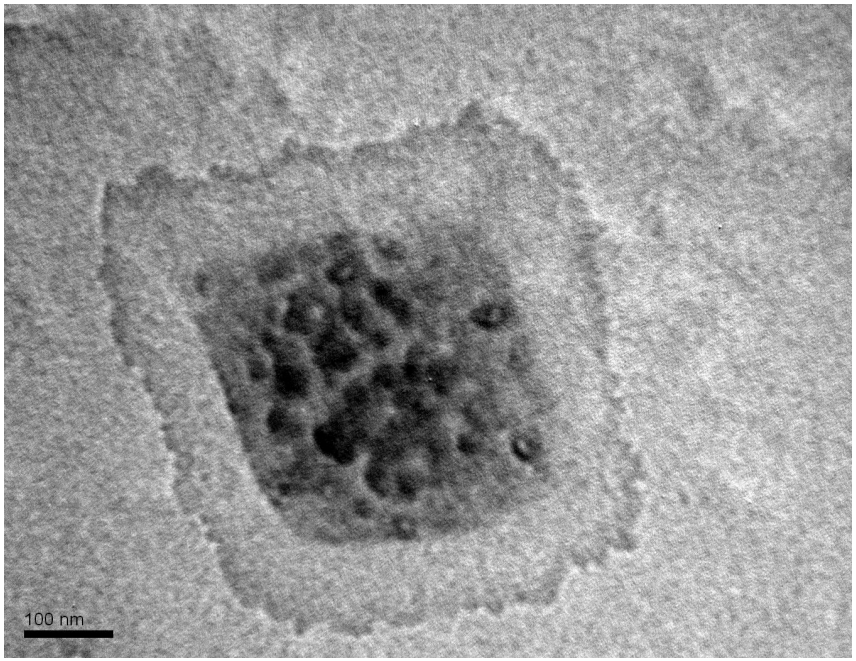
20^0C
устойчивость комплексов
Cu – PCat и Cu – PVP
примерно одинакова

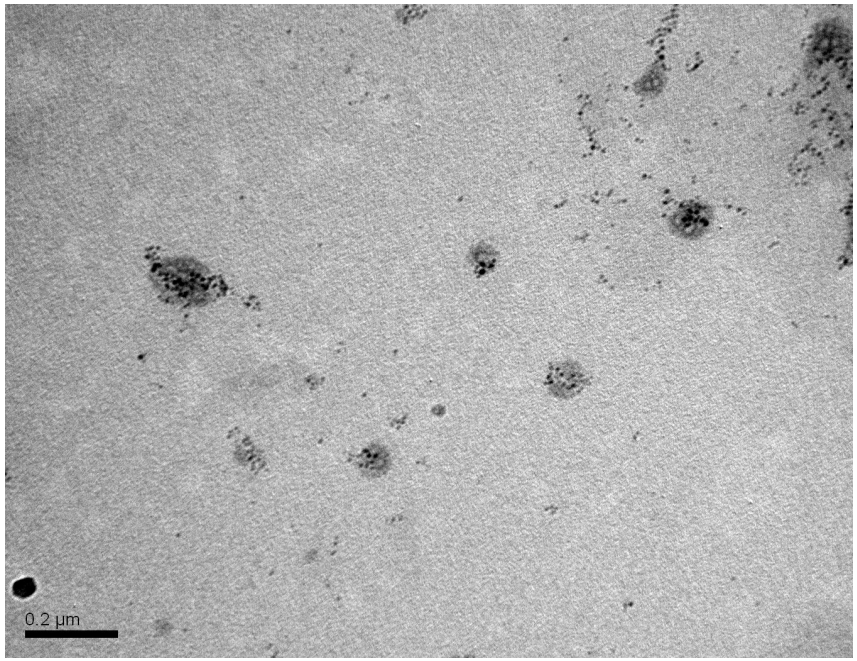


30^0C
устойчивость комплекса
Cu – PCat выше,
чем комплекса Cu – PVP



«Вытаскивание» наночастиц меди с поверхности липосом поли-N-винилпирролидоном



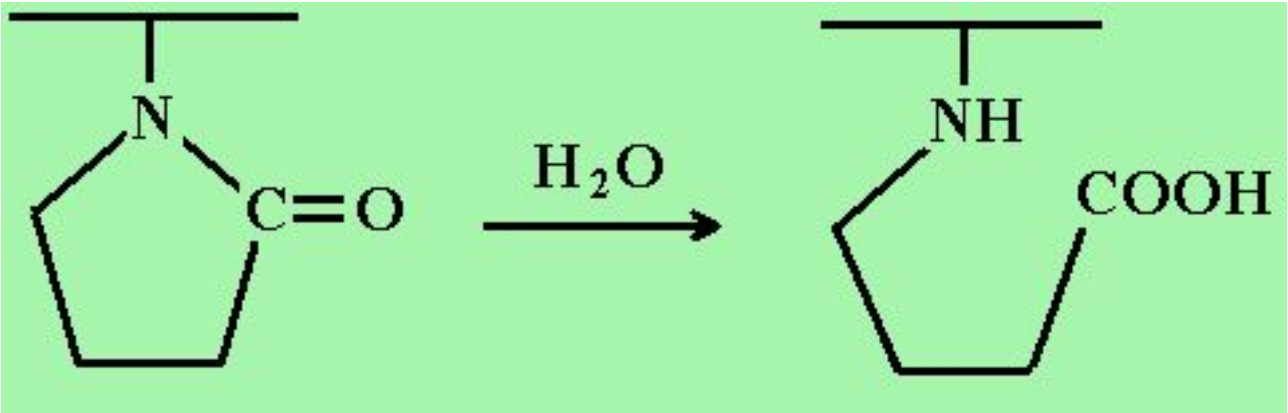


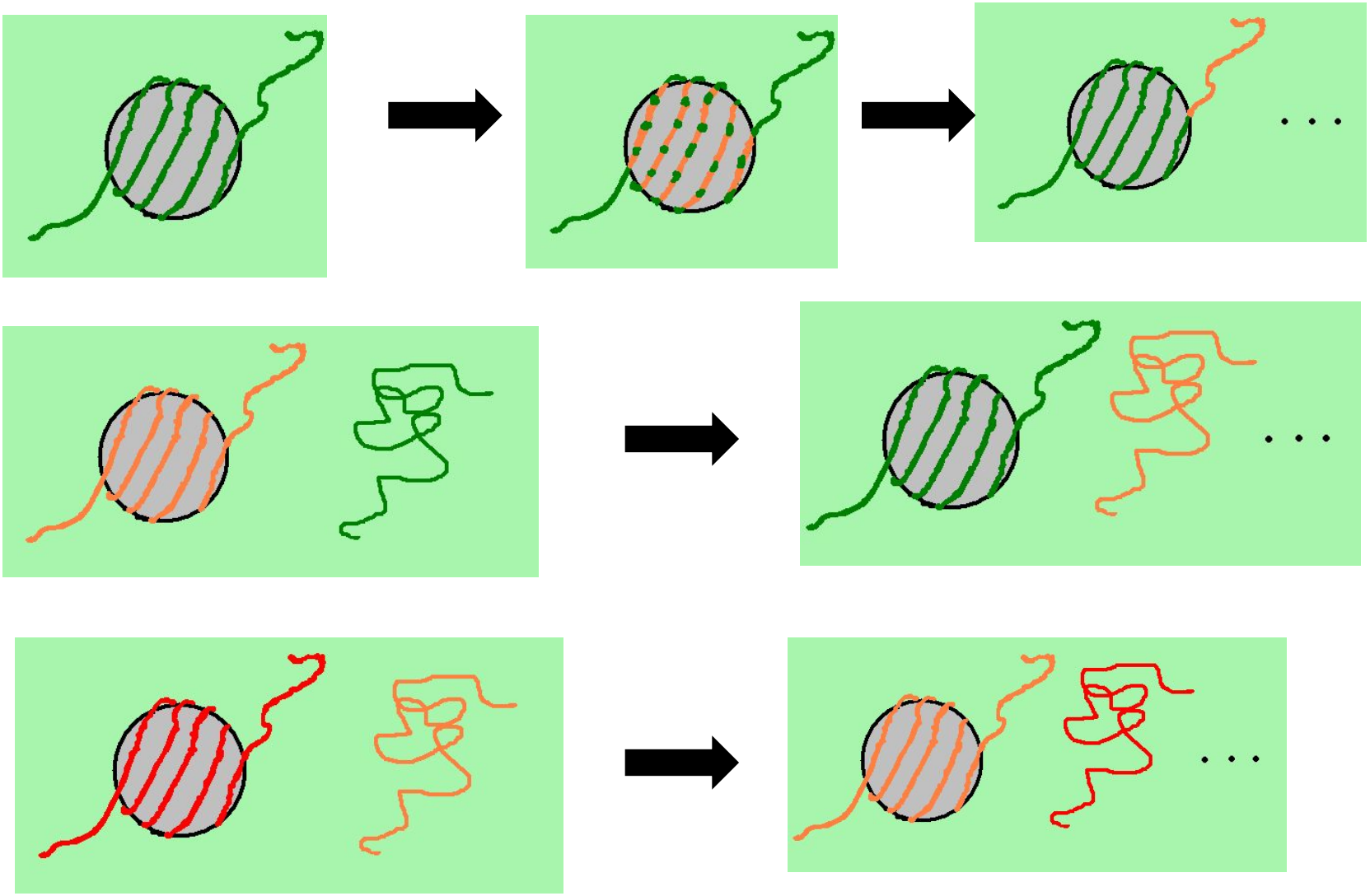
HYDROLISIS OF POLY (VINYL LACTAMS) IN THEIR COMPLEXES WITH COPPER NANOPARTICLES

H. Hirai and Co.,

Macomol. Chem., Rapid Commun, 5, p.381 (1984)

$$CH_2CH(CN)_n \xrightarrow[\text{Cu--PVP}]{H_2O} CH_2CH(CONH_2)_n$$

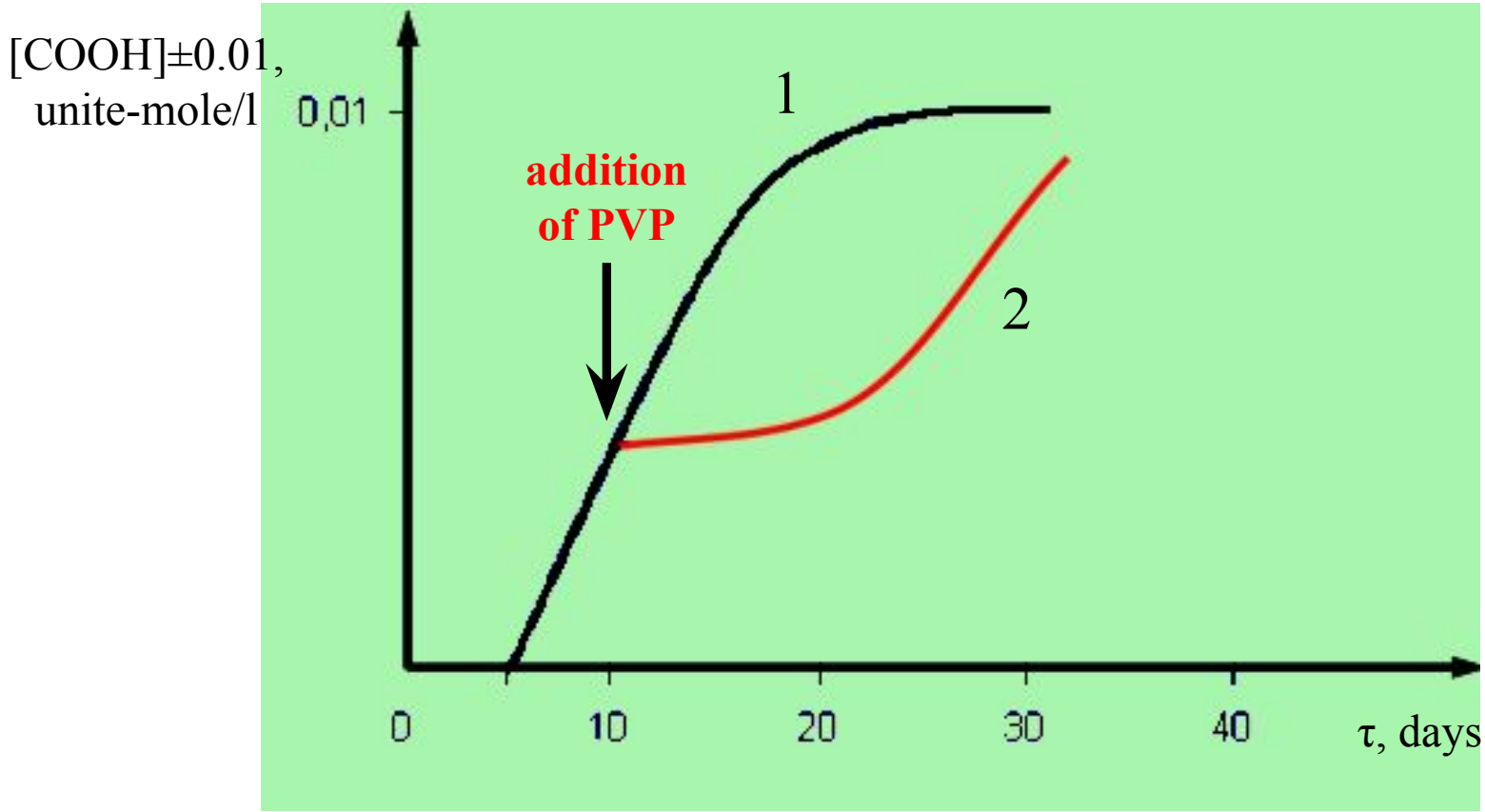




THE EFFECT OF THE ADDITION OF A PORTION OF NON-HYDROLIZED PVP AFTER THE END OF THE INDUCTION PERIOD

1 – [PVP] = 0.02 unite-mole/l

2 – addition of PVP after 10 days (up [PVP] = 0.04 unite-mole/l)



Cu-PVP (MM=3.6 x 10^5)

Necessary conditions providing effective polymer analogous reaction catalyzed with sol particles

- **1. The D.P. of polymer chains must be high enough to ensure binding together the chains and the nanoparticles of the catalyst.**
- **2. To provide high overall conversion, the stability of polymer – particle complex should be decreased with the increase in the conversion degree.**
- **3. Long lifetime of the catalyst may be provided with the introduction in the reaction system of another polymer which is able to substitute modified chains in protective screens of catalyst nanoparticles.**