

На правах рукописи

УДК 678.061+541.182

Исаева Екатерина Игоревна

Ис

**ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
СВОЙСТВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ЛАТЕКСОВ И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
БОЙЦОВА Татьяна Борисовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
МАЛЫГИН Анатолий Алексеевич

кандидат химических наук, доцент
БОРИСОВ Алексей Николаевич

Ведущая организация:

Всероссийский научный центр
«Государственный оптический
институт им. С. И. Вавилова»

Защита диссертации состоится 16 июня 2005 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.199.22 в Российском государственном педагогическом университете им. А. И. Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, факультет химии, корп. 3, ауд. 21.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экземпляре, заверенные печатью просим направлять по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Ученый совет.

Автореферат разослан "12" мая 2005 г.

Ученый секретарь Диссертационного
совета, Д 212.199.22,
кандидат химических наук, доцент



Г. В. Некрасова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наночастицы металлов представляют большой интерес для разработки функциональных нанофазных материалов для микроэлектроники и лазерной оптики, развития техники абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, а также катализа и проведения биохимических исследований.

Вместе с тем, широкому практическому использованию наночастиц металлов препятствует их высокая реакционная способность и сильно выраженная зависимость свойств от размерности, состава, поверхностных примесей. Применение различных органических модифицирующих структур, таких как, например, латексы, является перспективным, поскольку позволяет в полной мере использовать уникальные свойства нанометаллов, а также целенаправленно изменять их за счет варьирования природы поверхностных функциональных групп полимера и, как следствие, регулирования донорно-акцепторных свойств наночастиц. Фотохимическое восстановление соединений переходных металлов в присутствии латексов исключает необходимость применения химических стабилизаторов. Микросферы полимеров, выполняя функции центров сорбции наночастиц металлов, обеспечивают возможность получения последних в виде устойчивых дисперсий. Способность микросфер полимера к быстрому пленкообразованию, сшивке и сополимеризации при облучении, определяет эффективность получения наполненных наночастицами металлов полимерных композитов. Синтез гибридных структур латекс/частицы металлов открывает возможности выявления общих закономерностей управления свойствами систем для целенаправленного синтеза материалов с заданными характеристиками, что является весьма актуальным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ РГПУ им. А. И. Герцена по направлению № 16 «Теоретическая и прикладная фотохимия», а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-32829), Министерства образования РФ, Администрации Санкт-Петербурга и Российской Академии наук (гранты №№ М02-2.5Д-80, М04-2.5К-178 и А04-2.11-422).

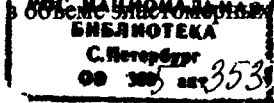
Цель работы: фотохимическое получение самоорганизованных систем на основе латексов и наночастиц меди, серебра и золота, исследование их структуры, свойств и возможностей целенаправленного синтеза.

Объекты исследования:

В соответствии с поставленной целью основными объектами исследования служили светочувствительные комплексы и соединения переходных металлов (меди, серебра, золота) в водных дисперсиях полимеров, в промышленных латексах, а также синтезированные на их основе нанокомпозиты.

Научная новизна.

– Впервые осуществлен фотохимический синтез наночастиц меди, серебра и золота на поверхности микросфер полимеров и обсеменение полимерных пленок;



- выявлены факторы, определяющие дисперсный состав, структуру, кинетику и механизм фотохимического образования нанометаллов;
- исследованы оптические свойства водных дисперсий полимеров модифицированных наночастицами металлов и оптические и физико-механические свойства металлосодержащих эластомерных пленок;
- представлено обоснование механизма фотообразования наночастиц металлов в присутствии латексов.

Практическая значимость. Разработаны оригинальные методики направленного фотохимического синтеза самоорганизованных систем на основе латексов и наночастиц переходных металлов, которые могут использоваться при получении функциональных нанофазных материалов и для проведения биохимических исследований.

Теоретическая значимость. Исследование кинетики образования, структуры и физико-химических свойств фотохимически полученных нанокомпозитов расширяет теоретические представления о характере взаимодействия наночастиц меди, серебра и золота с полимерами и пополняет базу экспериментальных данных для понимания основных задач нанохимии, связанных с изучением зависимости свойств наноструктур от их строения и способа получения.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Оригинальные методики фотохимического получения наночастиц меди, серебра и золота на поверхности микросфер полимеров и в эластомерных пленках;
- экспериментальные данные о свойствах и структуре полученных систем;
- теоретическое обоснование механизма нуклеации и роста наночастиц металлов при фотохимическом восстановлении соединений переходных металлов в присутствии латексов.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001 г.), III и IV Международных конференциях «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (С.-Петербург, 2001 и 2004 гг.), IX Международной выставке молодежных научно-технических проектов ЭКСПО-Наука (Москва, 2003 г.), II Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике «Коллоид-2003» (Минск, Беларусь, 2003 г.), Международной конференции «Нансис-2004» (Киев, Украина, 2004).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 3 статьях и 8 материалах Международных конференций и Санкт-Петербургских Ассамблеях молодых ученых и специалистов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 135 странице текста, включает 37 рисунков и 6 таблиц; библиография 136 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности, научной и практической значимости выбранной темы; сформулирована цель исследования.

В главе 1 (литературный обзор) проанализированы данные о методах получения наночастиц металлов в дисперсиях полимеров и в полимерных матрицах, проведен сравнительный анализ способов получения, выявлены их достоинства и недостатки. Показано, что в настоящее время наиболее часто применяемым является метод химического восстановления. Данные об использовании фотохимического метода в синтезе структур латекс/наночастицы металлов немногочисленны и не дают полного представления о закономерностях и механизме процесса их формирования.

В главе 2 (стандартные методики и оборудование) указаны исходные материалы и описаны экспериментальные методики синтеза и стандартное оборудование, использованные в работе.

В основу разработанного нами метода фотохимического осаждения частиц металлов на поверхности микросфер полимеров и в эластомерных пленках положена установленная ранее возможность образования нульвалентных форм и наночастиц металлов при возбуждении светочувствительных комплексов переходных металлов в области полос переноса заряда лиганд→металл.

В качестве исходных компонентов для получения наночастиц металлов нами использовались водные дисперсии полимеров (полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и промышленные бутилакрилатный латекс марки Б-160 и бутадиенстирольный – марки СКС-65ГП) с привитыми функциональными группами, способными образовывать комплексы или ионные пары с ионами металла или интермедиями и выступать донорами электронов при фотолизе. Данными свойствами обладают нуклеофильные группы, содержащие атомы кислорода и азота, например, привитые карбоксильные, акрилатные группы или молекулы поливинил-N-пирролидона. Кроме того, полимерные системы весьма эффективно образуют радикалы при УФ облучении и могут рассматриваться в качестве вторичных восстановителей ионов металлов, увеличивающих квантовый выход образования M^{2+} и M^0 . Важным свойством полимеров в синтезе является их способность стабилизировать реакционноспособные наночастицы металлов.

Для приготовления фотолитов были выбраны следующие соединения металлов $AgNO_3$, $HAuCl_4$, $[Cu(en)_2]SO_4$, $[Cu(en)_2](BPh_4)_2$. Для осаждения частиц меди также использовался коллоид, полученный путем химического восстановления.

Синтез наночастиц в водных дисперсиях полимеров осуществляли в кварцевых кюветах. Эластомерные пленки получали методом «обновления поверхности». Для возбуждения использовали монохроматический свет ртутных ламп TUV 4W/G4 05, Philips (254 нм) и TJ 4W/08 F4 T5/BLB, Philips (365 нм), а также нефльтрованный свет ртутной лампы ДРТ-375.

Интенсивность монохроматического света составляла 4.8×10^{16} , нефилтрованного – 3.0×10^{16} квант $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$.

Для анализа использовали УФ/видимую (СФ-121 и СФ-2000 спектрофотометры) и ИК-спектроскопию (спектрометр Perkin Elmer FT/IR 1725X). Размер частиц в процессе их роста и агрегации, а также дифракционные картины регистрировали с помощью электронных микроскопов Philips CM12 (разрешение до 0.31 нм) и Hitachi HU-11 (разрешение до 3.00 нм). Тип кристаллической решетки наночастиц металлов определяли на основе дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Seifert XRD 3000 TT. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре AXIS Ultra, Kratos Analytical Ltd при возбуждении рентгеновским излучением Al K_α с энергией 1486.6 эВ. Механическую прочность эластомерных пленок измеряли на разрывной машине РМИ-5. Для определения параметров термоокислительной деструкции использовали дифференциально-сканирующий калориметр «Thermophlex» Perkin Elmer.

Используя фотохимическое восстановление, нами впервые получены наночастицы меди, серебра и золота, осажденные на поверхности микросфер полимеров и в объеме эластомерных пленок.

В главе 3 представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Фотохимический синтез наночастиц меди, серебра и золота в эластомерных пленках

Облучение монохроматическим УФ светом с $\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм эластомерных пленок бутилакрилатного и бутадиенстирольного латексов, модифицированных ионами Ag^+ и AuCl_4^- , приводит к формированию в объеме полимера наночастиц металлов. При этом наблюдаются следующие закономерности:

– формирование частиц начинается с образования малоатомных кластеров. На это указывает повышение энергии связи $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (Ag-O-C) от 367.8 эВ до 369.0 эВ ($\text{Ag}_n\text{-O-C}$) за счет релаксационных эффектов фотоионизированных атомов серебра в кластерах (Табл. 1). Стадия образования кластеров относится к индукционному периоду формирования частиц, продолжительность которого составляет 1 мин для серебра и 10 мин – для золота в бутилакрилатных пленках и 10 и 15 мин, соответственно, в бутадиенстирольных. Разница в продолжительности индукционного периода объясняется закономерным увеличением значений редокс-потенциала пары M^{n+}/M^0 и, как следствие, окисляющего действия ионов металла на формирующиеся кластеры: значения редокс-потенциала Ag^+/Ag^0 (+0.799 В) приводят к тому, что образование частиц серебра начинается в присутствии ионов Ag^+ , тогда как высокие значения редокс-потенциала пары $[\text{AuCl}_4^-]/\text{Au}^0$ (+1.08 В) обуславливают формирование частиц золота только после полного превращения Au^{+3} в Au^+ и Au^0 . Кроме того, на продолжительность индукционного периода влияет природа полимера. В

Таблица 1. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии эластомерных пленок Б-160 и СКС-65ГП модифицированных ионами Ag^+ в процессе УФ облучения ($\lambda_{\text{возб.}}$ 254 нм)

Время облучения, мин	Тип связей	Энергия связи, эВ	Содержание элемента, (ат. %)	
			Б-160	СКС-ГП65
0	S 2p _{3/2} S=O	168.5		4.16
10				4.06
60				3.75
240				2.58
0	C 1s C-C/C-H	285.0	49.49	58.23
10			54.63	62.02
60			55.17	56.44
240			50.42	41.3
0	C 1s C-O-C	286.4	16.47	6.36
10			14.45	7.60
60			14.18	8.24
240			16.89	12.23
0	C 1s C=O, O-C=O	288.8	8.58	0
10			10.41	0
60			10.86	1.54
240			11.09	5.86
0	Ag 3d _{5/2}	368.2	2.41	2.05
10			0.05	1.53
60			0.05	1.08
240			0.08	0.95
0	Ag 3d _{5/2} Ag-O-C	369.0	0	
10			0.43	
60			0	
240			0	

Время облучения,	Тип связей	Энергия связи, эВ	Содержание элемента, (ат. %)	
			Б-160	СКС-ГП65
0	N 1s NO ₃ ⁻	406.6	0.55	1.21
10			0	0
60			0	0
240			0	0
0	O 1s S=O	531.8		16.5
10				15.85
60				14.92
240				0
0	O 1s C=O, O-C=O	532.2	14.41	0
10			8.79	0
60			8.78	0
240			9.39	18.25
0	O 1s C-O-H C-O-C	533.0		0
10				2.62
60				6.39
240				10.8
0	O 1s Ag-O-C	533.4	8.11	0
10			10.82	0
60			10.95	0
240			12.14	0.95
0	Na 1s	1071.6		7.36
10				7.22
60				5.34
240				2.82

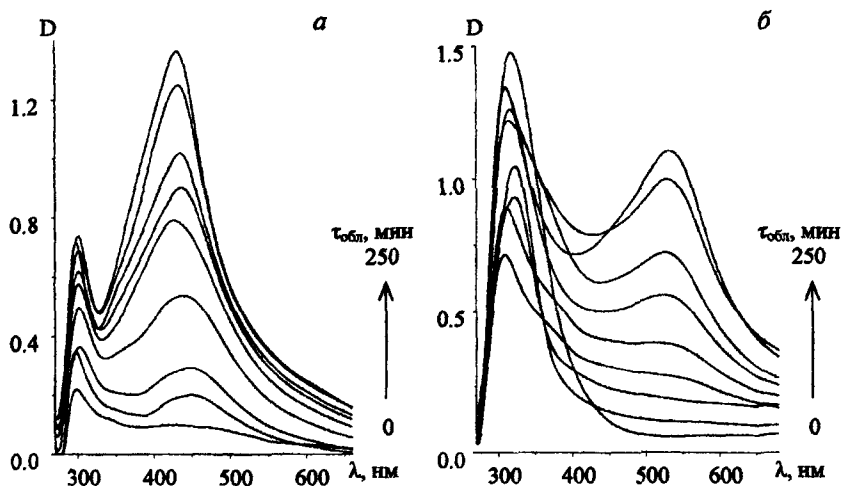
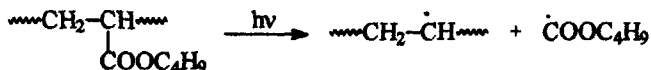


Рис. 1. Изменение спектров поглощения эластомерных пленок латекса марки Б-160, содержащих ионы Ag^+ (а) и AuCl_4^- (б) в процессе фотоллиза монохроматическим светом $\lambda_{\text{осв}} 254 \text{ нм}$.

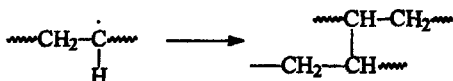
случае бутилакрилатного латекса восстановление ионов серебра и золота может происходить за счет переноса электронной плотности на металл с эфирных групп полимера, что по сравнению с жесткой структурой бутадиенстирольного латекса повышает эффективность процесса образования частиц;

– укрупнение кластеров приводит к образованию частиц, и сопровождается появлением и ростом в спектрах характерных плазмонных полос поглощения (рис. 1);

– постепенное уменьшение среднего размера образующихся частиц металла, что выражается в гипсохромном сдвиге плазмонных полос поглощения, например, в бутилакрилатных пленках, содержащих серебро, полоса сдвигается от 457 до 434 нм, золото – от 542 до 527 нм за 60 минут облучения. Данный факт объясняется затруднением массопереноса при фотосшивке полимера. Так, облучение пленок Б-160 приводит к постепенному уменьшению интенсивности $\text{O } 1s$ сигнала при 532.2 эВ соответствующего $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{C } 1s$ сигнала при 286.4 эВ, соответствующего $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связям. Это вызвано отрывом сложноэфирных групп полибутилакрилата согласно уравнению:



и образованием «срединных» радикалов состава $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\sim$. Образующиеся радикалы рекомбинируют, приводя, таким образом, к темновой сшивке полимера:



что выражается в усилении C 1s сигнала при 285.0 эВ соответствующего C-C и C-H связям. Образующиеся радикалы выступают в качестве потенциальных восстановителей ионов серебра. Результаты РФЭС исследований облученных пленок СКС-65ГП, содержащих ионы Ag^+ и AuCl_4^- , также указывают на сшивку полимера. В данном случае в сшивке также может принимать участие стабилизатор – алкиларилсульфонат натрия. В течение 10 мин облучения наблюдается снижение интенсивности пиков S $1p_{3/2}$ при 168.5 эВ и O 1s при 531.8 эВ соответствующих S=O связям в алкиларилсульфонатных группах. По всей видимости, это обусловлено выделением SO_2 . Образующиеся при этом радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R-O}\cdot$ рекомбинируют с алкильными радикалами, приводя к появлению пика при 533.0 эВ, соответствующего образованию C-O-C связей;

– формирование частиц протекает в объеме полимерной матрицы. По данным РФЭС при облучении систем до 60 мин наблюдается уменьшение интенсивности сигнала Ag $3d_{5/2}$ при 368.2 эВ, соответствующего металлическому серебру, что связано с постепенным внедрением образующихся коллоидных частиц в объем полимера за счет его поверхностной сшивки под действием УФ облучения. По данным электронной микроскопии металлические частицы равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, изолированы друг от друга и имеют сферическую форму. Размер частиц составляет 25-30 нм;

– фотоокисление полимера при облучении свыше 60 минут, что подтверждается уменьшением сигнала при 285.0 эВ, соответствующего связям C-C/C-H и увеличением сигнала при 288.8 эВ, отнесенного C=O/O-C=O связям в РФЭ спектре. При этом процесс, вероятно, протекает через промежуточное образование гидропероксидных групп с их последующей трансформацией в карбонильные и карбоксильные. Окислителем может служить кислород, выделяющийся при разрушении нитрат-ионов. Окисление может происходить также за счет фотораспада эфирных групп с разрывом C-O-C связей и образованием $\cdot\text{CO}$ радикальных групп, которые также превращаются в карбоксильные или карбонильные. Окисление наиболее эффективно протекает в пленках бутадиенстирольного латекса, что обусловлено присутствием двойных связей в основной цепи, остающихся в звеньях бутадиена и способных окисляться даже на воздухе. Смещение полосы поглощения полимера до 330 нм свидетельствует об образовании хиноидных структур в боковой цепи полимера.

Эластомерные пленки на всем протяжении фотолиза являются оптически прозрачными в видимом диапазоне спектра, значения D достигают 2 отн.ед.

Введение в пленки комплексных соединений меди ($[\text{Cuen}_2]\text{SO}_4$, $[\text{Cuen}_2](\text{BPh}_4)_2$) не приводит к образованию частиц металла, что обусловлено высокой восстановительной способностью комплекса (редокс-потенциал $[\text{Cuen}_2]^{2+}/\text{Cu}^0 + 2\text{en}$ составляет -0.256 В). В результате в процессе

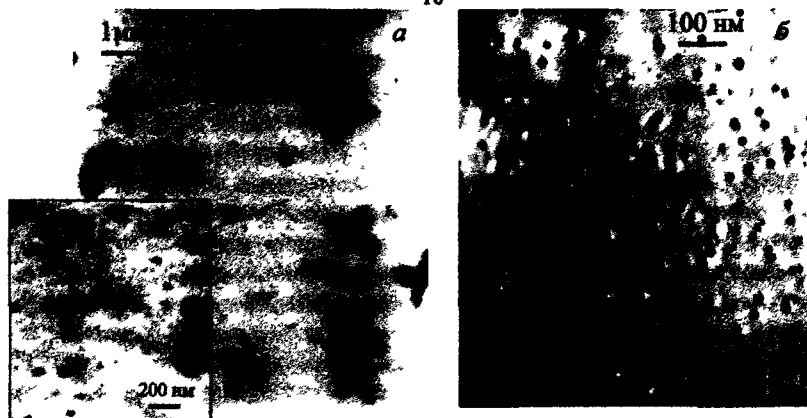


Рис. 2. Микрофотографии эластомерных пленок латекса марки Б-160, модифицированной частицами серебра при остаточном влагосодержании 5 % (а) и 3% (б).

пленкообразования, которое при используемых концентрациях составляло одни сутки, комплексы трансформировались в ионы Cu^{2+} . Имплантированные частицы, предварительно приготовленного коллоида меди, вследствие высокой реакционной способности по отношению к компонентам среды также окислялись до Cu^{2+} . Низкое поляризующее действие ионов Cu^{2+} по сравнению с ионами серебра и золота не обеспечивало образование прочных связей с функциональными группами полимера и, как следствие, переноса заряда при фотовозбуждении.

Свет с меньшей энергией ($\lambda_{\text{возб}} 365 \text{ nm}$) является активным только для пленок, модифицированных ионами AuCl_4^- , что обусловлено областью их собственного светопоглощения. На всем протяжении фотолиза интенсивность С 1s сигнала при 285.0 эВ, соответствующего С-Н/С-С остается постоянной. При облучении в течение 240 мин происходит уменьшение интенсивности сигнала Au 4f_{7/2} при 87.6 эВ, отвечающему AuCl_4^- , что соответствует их восстановлению. Одновременно с этим за 10 мин облучения происходит рост пика при 84.7 эВ отнесенному окисленной форме золота Au^+ – Au-O-C. Полос, характерных для образования Au^0 , не наблюдается на всем протяжении фотолиза.

Важным фактором в формировании наночастиц является остаточное влагосодержание. Установлено, что зависимость эффективности образования наночастиц в пленках от остаточного влагосодержания носит экстремальный характер. При остаточном влагосодержании, превышающем 5%, скорость диффузии ионов серебра в пленке достаточно высока, что определяет быстрое неконтролируемое разрастание частиц металла и, как результат, формирование полидисперсных систем. Результаты электронной микроскопии показали, что в таких пленках наряду с изолированными сферическими частицами, размером

50-70 нм наблюдается образование дендритных металлических структур размером 1-2 мкм (рис. 2), а при влагосодержании менее 3% происходит задубливание матрицы и затруднение процессов массопереноса.

Исследование физико-механических свойств эластомерных пленок

Результаты исследований *прочности на разрыв* эластомерных пленок, содержащих ионы серебра, показали экстремальный характер зависимости прочности от концентрации вводимого AgNO_3 . Увеличение концентрации от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л приводит к росту прочности полимера по сравнению с немодифицированным, вследствие донорно-акцепторного взаимодействия ионов серебра с неподеленными электронными парами карбонильных групп соседних цепей полимера ($-\text{ROC}=\text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{Ag}^+ \leftarrow \text{O}^{\delta-}=\text{COR}-$). Введение Ag^+ в концентрации выше $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) снижает прочность вследствие частичной коагуляции латекса и возникновения дефектов в структуре пленок. Введение HAuCl_4 в данном концентрационном интервале вызывает снижение прочности пленок, что по нашему мнению связано с координационной насыщенностью Au(III) и невозможностью донорно-акцепторного взаимодействия ионов AuCl_4^- с группами полимера.

Облучение как чистых, так и модифицированных ионами Ag^+ и AuCl_4^- пленок латексов, приводит к увеличению их прочности по сравнению с необлученными (Табл. 2).

Таблица 2. Зависимость прочности на разрыв (МПа) эластомерных пленок от природы полимера и времени облучения.

Латекс Т _{обл.} , мин	Б-160			СКС-65ГП		
	чистый	модифицированный		чистый	модифицированный	
		Ag^+	AuCl_4^-		Ag^+	AuCl_4^-
0	0.04	0.06	0.04	0.11	0.33	0.22
10	0.05	0.07	0.09	0.14	0.45	0.31
60	0.06	0.09	0.20	0.16	0.48	0.47
240	0.09	0.10	0.22	0.20	0.60	0.58

Показано, что пленки латекса марки Б-160 с внедренными наночастицами обладают большей *эластичностью* по сравнению с чистым полимером, причем наибольших значений относительного удлинения достигают пленки, модифицированные наночастицами серебра (Табл. 3).

По нашему мнению увеличение прочности и, как следствие, уменьшение относительного удлинения, происходит в результате, во-первых, собственной фотосшивки полимера. Наличие двойных $\text{C}=\text{C}$ связей в структуре СКС-65ГП обуславливает более эффективное сшивание полимерных цепей и, как следствие, большую прочность эластомерных пленок. Во-вторых, данный факт объясняется сшивкой полимера при непосредственном участии наночастиц металла. Координационно-ненасыщенные поверхностные атомы металла наночастиц взаимодействуют с атомами кислорода карбонильных групп

Таблица 3. Зависимость относительного удлинения (%) эластомерных пленок от природы полимера и времени облучения.

Латекс $\tau_{\text{обл}}, \text{мин}$	Б-160			СКС-65ГП		
	чистый	модифицированный		чистый	модифицированный	
		Ag^+	AuCl_4^-		Ag^+	AuCl_4^-
0	>4400	>4400	>4400	250	200	190
10	>4400	>4400	3450	210	180	170
60	1800	2800	2500	120	160	150
240	1600	1700	1600	50	150	130

полибутилакрилата. Увеличение количества частиц по мере облучения приводит к увеличению числа связей при их участии $\text{M}_n^0 \leftarrow (\text{O}=\text{COR}-)_n$. Высокая прочность образцов, модифицированных золотом, обусловлена его более высоким поляризующим действием, и, как следствие, образованием более прочных связей $\text{Au}_n^0-\text{O}-\text{C}=\text{OR}$. Большая прочность и меньшее относительное удлинение пленок латекса марки СКС-65ГП обусловлены гидрофобным характером взаимодействия металла с полибутадиенстиролом.

Облучение светом с $\lambda_{\text{всб.}} 365 \text{ нм}$ не меняет прочность и относительное удлинение модифицированных полимеров, что объясняется отсутствием изменений в их структуре и невысокой концентрацией малых частиц золота в пленке.

Исследование *термической стабильности* пленок латекса марки Б-160 (Табл. 4) показало уменьшение константы скорости термодеструкции (k_0) и увеличение энергии активации (E_a) при увеличении концентрации AgNO_3 , и, как следствие, наночастиц в полимере.

Таблица 4. Кинетические параметры термораспада латекса марки Б-160 модифицированного AgNO_3 .

$\text{C}(\text{AgNO}_3),$ моль/л	$\tau_{\text{обл}}, \text{мин}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a,$ кДж/моль	Порядок реакции	$\ln k_0$
0	0				
	60	366.4-424.8	263.9	1.57	42.1
$2 \cdot 10^{-3}$	0	367.2-424.7	257.8	1.18	40.7
	60	369.6-417.3	267.8	1.20	42.1
$1 \cdot 10^{-2}$	0	370.1-419.8	334.1	1.35	54.8
	60	374.6-419.2	457.6	1.69	77.2

Уменьшение k_0 с ростом концентрации частиц серебра свидетельствует о возрастании скорости процессов термодеструкции. Серебро характеризуется высокими значениями теплопроводности и теплоемкости, что способствует более быстрому распространению тепловой волны в образце с увеличением концентрации металла и возрастанию энтропийного фактора разлагающегося

образца. Рост температуры начала термоокислительной деструкции и увеличение E_a могут быть следствием уплотнения структуры полимера за счет взаимодействия наночастиц металла с полимером. Вычисленный при максимальной температуре тепловой эффект реакции разложения увеличивается от 3.6 кДж/г для немодифицированных и необлученных образцов до 3.9 кДж/г для образцов, содержащих $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л AgNO_3 и облученных в течение 60 мин.

Промежуточный порядок реакции термического разложения косвенно указывает на радикально-цепной механизм распада.

Основными продуктами разложения исследуемых образцов являются оксид углерода (II), углеводороды и металлическое серебро.

Фотохимический синтез наночастиц металлов в водных дисперсиях полимеров

УФ облучение водных дисперсий полимеров (ПС, ПММА), содержащих ионы Cu^{2+} , Ag^+ и Au^{3+} также приводит к фотостимулированному образованию наночастиц металлов. Формирование металлических частиц происходит после индукционного периода, продолжительность которого при прочих равных условиях возрастает в ряду Cu^{2+} – Ag^+ – Au^{3+} и составляет 3, 30 и 60 мин, соответственно. Установлено, что продолжительность индукционного периода зависит от размера и природы микросфер полимера, концентраций сухого остатка полимера и соединения металла в фотолите. Параллельно с процессами фотовосстановления образование частиц происходит в результате темнового восстановления ионов металла. В качестве восстановителей по нашему предположению выступают образующиеся при фотолитизе органические радикалы.

Результаты кинетических исследований показали, что лимитирующей стадией фотохимического синтеза частиц меди, серебра и золота является стадия, предшествующая появлению кластеров. Последующий рост кластеров протекает преимущественно по фотокаталитическому механизму и обусловлен

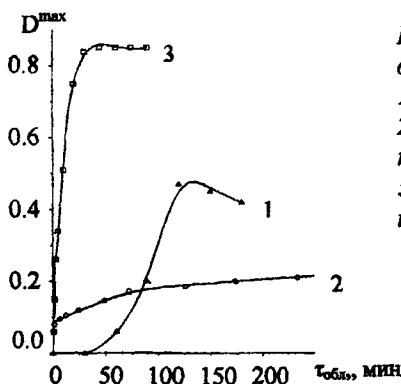


Рис. 3. Кинетические кривые образования наночастиц золота:
1 — при фотолизе системы $\text{AuCl}_4^-/\text{ПС}$,
2 — в темновых условиях в предварительно облученном ПС,
3 — при фотолизе AuCl_4^- в предварительно облученном ПС.

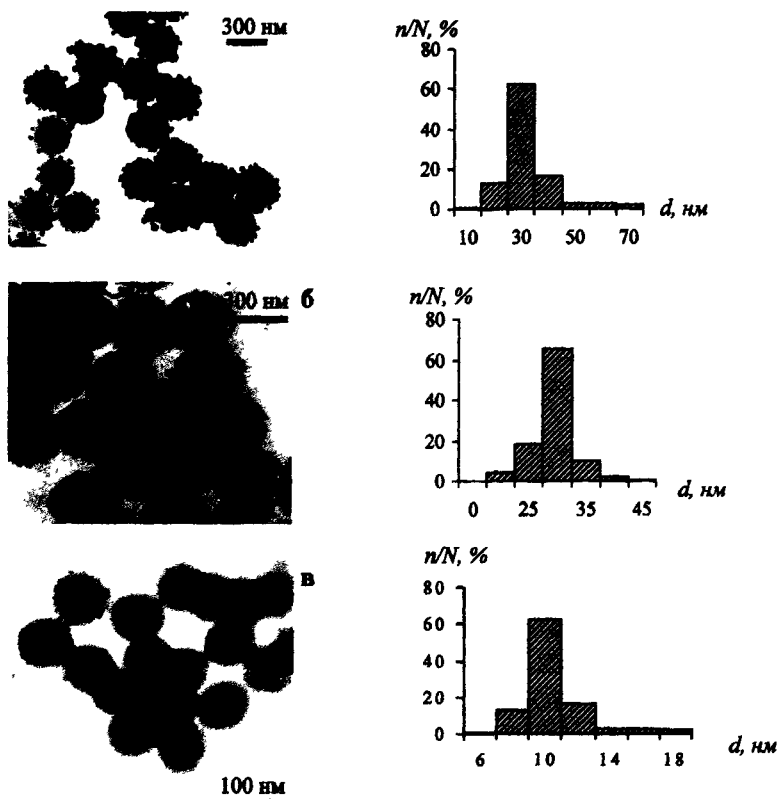


Рис. 4. Микрофотографии и гистограммы наночастиц серебра (а), золота (б) и меди (в), осажденных на поверхности микросфер полистирола.

их полупроводниковой природой. Для ускорения процессов кластерообразования использовалось предварительное облучение водных дисперсий полимеров, которое позволило генерировать в растворе большую концентрацию восстановителя (R). При этом скорость процесса кластерообразования увеличивалась в 25-30 раз (рис.3).

Частицы металла осаждаются преимущественно на поверхности микросфер полимера (рис. 4) и имеют сферическую форму. Доля частиц, формирующихся в объеме дисперсии, мала и определяется наличием функциональных групп в молекулах эмульгатора. Характер распределения частиц по размерам свидетельствует о формировании однородных по размерам фракций коллоидных металлов.

Данные о зависимости среднего размера частиц металла от природы и размера микросфер полимера представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Зависимость среднего размера (d) осаждаемых частиц металла, максимума плазмонного поглощения (λ^{max}) и степени заполнения поверхности металлом от природы и размера микросфер полимера.

$(M_N)^0$ Полимер	Медь			Серебро			Золото		
	d , нм	% заполн.	λ^{max} , нм	d , нм	% заполн.	λ^{max} , нм	d , нм	% заполн.	λ^{max} , нм
ПС 100 нм	10	10	580	15	55	445	25	25	525
ПС 300 нм	12	15	580	30	40	475	30	60	525
ПС 500 нм	15	15	590	32	34	490	20	20	530
ПС 1410 нм	15	12	595	40	20	490	30	15	535
ПС/ПВП 1140 нм	-	-	600	нити 1500 нм	-	500	30	-	528
ПММА/АК 680 нм	-	-	595	45	-	480	35	65	528



Рис. 5. Микрофотография наночастиц серебра в системе ПС/ПВП.

(рис. 5). Особенностью систем на основе меди является осаждение частиц меньшего размера и незначительное заполнение поверхности микросфер, что обусловлено большей активностью металла, причем, чем меньше размер образующихся частиц, тем выше реакционная способность по отношению к потенциальным окислителям (растворенный кислород, ионы Cu^{2+}).

По данным дифракции медленных электронов металлические частицы, осажденные на поверхности микросфер полимера, в процессе роста претерпевают структурные изменения. Частицы размером до 10 нм преимущественно поликристаллически (рис.5а). Кристаллическая структура массивного металла проявляется в частицах размером выше 10 нм (рис.5б). Интенсивные пики в рентгено-дифракционном спектре при 2θ равном 38, 44, 65

Увеличение размера микросфер полимера приводит к закономерному уменьшению количества функциональных групп на их поверхности. В свою очередь это вызывает уменьшение количества центров зародышеобразования, что при одинаковой концентрации вводимых ионов металла приводит к увеличению среднего размера образующихся на поверхности частиц металла. В спектрах это проявляется в батохромном сдвиге плазмонных полос поглощения. Уменьшение гидрофобности микросфер при замене ПС на ПММА способствует образованию частиц металла большего размера. При использовании ПС/ПВП полимера наночастицы осаждаются преимущественно на поверхности нитей ПВП, длина которых достигает 1500 нм

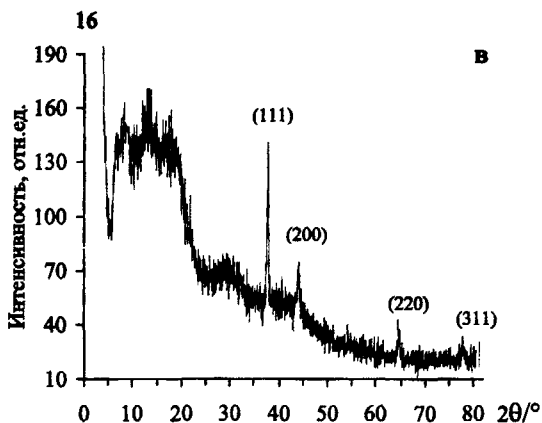
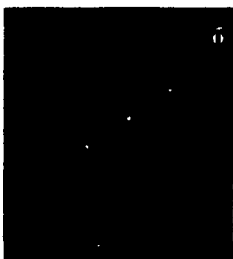
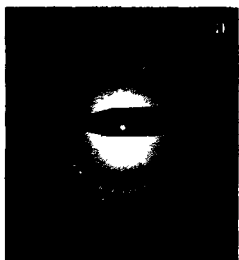


Рис.5 Дифракционные картины (а,б) и рентгенодифракционный спектр (в) наночастиц серебра, осажденных на поверхность полистирола.

и 78° отвечают кубической кристаллической структуре металла по точкам (111), (200), (220) и (311) (рис.5в).

Исследование влияния концентрации исходного соединения металла в фотолите показало, что при ее увеличении происходит возрастание индукционного периода. Зависимость скорости формирования частиц от концентрации исходного соединения металла имеет экстремальный характер. При концентрациях ниже $5 \cdot 10^{-4}$ и выше $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается уменьшение скорости фотообразования наночастиц металлов, в интервале $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость фотообразования не зависит от концентрации. При малых концентрациях ионов металла скорость лимитируется отсутствием достаточного для образования наночастиц количества «строительного материала». Введение ионов металла в концентрации выше $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к образованию больших частиц металла и их агломератов и сопровождается седиментацией с образованием осадка. При использовании данного диапазона концентраций размер частиц металлов закономерно увеличивается.

Увеличение концентрации полимера в системе от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ масс.% повышает стабильность интермедиатов, что в свою очередь вызывает сокращение индукционного периода и повышение концентрации частиц металла в единице объема. Дальнейшее увеличение концентрации полимера значительно усиливает светорассеяние системы, что приводит к низкой эффективности образования металлических частиц.

Анализ результатов, полученных при облучении нефилтрованным светом, позволил сделать следующие заключения. Скорость образования частиц увеличивается в 10 раз, что обусловлено значительным вкладом как коротковолновой составляющей УФ света, так и теплового излучения.

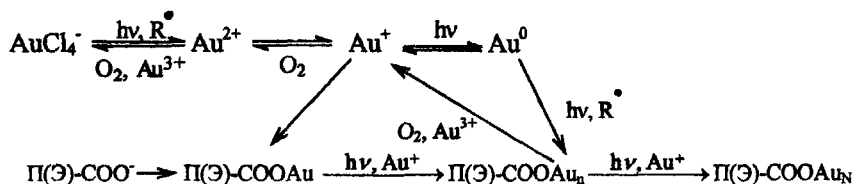
Образующиеся при этом дисперсии характеризуются низкими значениями оптической плотности (D не превышает 0.6 отн. ед.) и широким распределением частиц по размерам. Образование наночастиц происходит, как на поверхности микросфер латекса, так и в объеме фотолита. На поверхности микросфер частицы образуют агрегаты размером от 50 до 200 нм, в растворе присутствуют в виде изолированных частиц размером 5 нм. В отличие от рассмотренных выше систем облучение нефiltroванным светом свыше 20 мин приводит к коагуляции микросфер латекса с осажденными на их поверхности агрегатами металла и их седиментации с образованием осадков.

При облучении водных дисперсий полимеров, содержащих ионы металлов светом с $\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм фотохимический процесс завершается на стадии восстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^+$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. Дальнейшие переходы $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^0$ не эффективны, поскольку их энергия соответствует дальней УФ области спектра.

Водные дисперсии полимеров с осажденными наночастицами металлов сохраняют свои оптические свойства от одних суток до 6 месяцев на воздухе в стандартных условиях в зависимости от природы металла и полимера, а эластомерные пленки, модифицированные наночастицами металлов – более 5 лет.

Механизм образования наночастиц в латексах

Образование наночастиц металла представляет собой сложный многостадийный процесс. На основании экспериментальных результатов процесс можно представить следующим образом на примере золота.



где П – микросфера полимера, Э – молекула эмульгатора, $\text{R}^\bullet$ – органические радикалы, Au_n – кластеры золота, Au_n – наночастицы золота.

Формирование частиц начинается с темнового образования промежуточных соединений между ионами металла и нуклеофильными функциональными группами микросфер полимера и/или эмульгатора. Эффективность этого взаимодействия будет определять характер распределения частиц в дисперсии – осаждение частиц на поверхности микросфер (связывание с полимером) или в объеме дисперсии (связывание с эмульгатором). В том случае, если ион металла является комплексным, то данной стадии предшествует его фотовосстановление до низковалентных форм, происходящее как непосредственно при воздействии квантов света, так и за счет восстановления органическими радикалами. Связанные ионы металлов выступают в качестве центров зародышеобразования, а молекулы полимера и

эмульгатора выполняют функцию стабилизатора растущих кластеров. Укрупнение малоатомных кластеров носит фотокаталитический характер и приводит к образованию коллоидной металлической фазы.

Выводы

1. Разработаны оригинальные методики фотохимического получения наночастиц меди, серебра и золота в эластомерных пленках бутилакрилатного и бутадиенстирольного латексов марок Б-160 и СКС-65ГП и в водных дисперсиях полимеров (карбоксилированный полистирол, полиметилметакрилат и сополимеры ПС/ПВП, ПММА/АК).
2. Используя методы оптической, электронной микроскопии, дифракции медленных электронов и рентгенодифракционного анализа получены основные характеристики металлосодержащих полимерных систем: спектры плазмонного поглощения, дисперсный состав, кривые распределения частиц по размерам, тип кристаллической решетки металлических частиц.
3. Изучены физико-механические свойства эластомерных пленок, модифицированных наночастицами металлов: термическая устойчивость, прочность на разрыв и относительное удлинение.
4. Установлены кинетические закономерности формирования коллоидной фазы в зависимости от природы металлосодержащего комплекса, размера и природы микросфер полимера, энергии падающего света.
5. Показано, что фотохимический синтез наночастиц меди, серебра и золота представляет собой сложный многостадийный процесс, который включает стадии: темновое комплексообразование и/или образование ионных пар за счет взаимодействия ионов металла с функциональными группами полимеров и эмульгаторов; фотообразование и последовательное укрупнение малоатомных кластеров; фотокаталитическое образование коллоидной металлической фазы. На основании результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обоснована роль полимеров в процессе фотоиницированного восстановления.
6. Предложены способы регулирования дисперсного состава наночастиц меди, серебра и золота, которые могут использоваться для направленного фотохимического синтеза наночастиц металлов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Зелезинский А.Л., Волкова Е.И., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В. Влияние природы комплекса на фотоиницированное образование ультрадисперсных частиц платины // Материалы XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва. 2001. С. 53. (0.06 п.л./0.015 п.л.).
2. Зелезинский А.Л., Волкова Е.И., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В. Методы регулирования дисперсного состава наноструктур переходных металлов // Материалы III Международной конференции «Химия

- высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», С.-Петербург. 2001. С. 94-96 (0.19 п.л./0.05 п.л.).
3. Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Волкова Е.И. Фотохимический метод регулирования дисперсного состава наноструктур переходных металлов // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 688-703 (0.45 п.л./0.15 п.л.).
 4. Волкова Е.И. Синтез нанофазных материалов на основе фотовосстановленных форм переходных металлов и акрилатных латексов // Седьмая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации работ по грантам Санкт-Петербургского конкурса 2002 г. для студентов, аспирантов и молодых специалистов. Санкт-Петербург. 2002. С. 33 (0.06 п.л./0.06 п.л.).
 5. Санатин Е.М., Левечева Н.В., Савина Ю.В., Бойцова Т.Б., Волкова Е.И., Горбунова В.В. Модификация синтетических латексов коллоидами серебра. // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 2. С. 313-316 (0.25 п.л./0.04 п.л.).
 6. Волкова Е.И., Смирнова Н.В. Нанофазные материалы // Официальный каталог IX Международной выставки научно-технических проектов ЭКСПО-Наука 2003 (ESI 2003). 2003. Москва. С.89 (0.06 п.л./0.03 п.л.).
 7. Бойцова Т.Б., Волкова Е.И., Горбунова В.В., Петрий Н.А., Смирнова Н.В., Суконцева М.П. Фотохимическое получение имплантированных в полимерные матрицы коллоидов переходных металлов // Материалы II Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике «Коллоид-2003». 2003. Минск, Беларусь. С. 34 (0.06 п.л./0.01 п.л.).
 8. Смирнова Н.В., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Волкова Е.И. Фотохимическое получение наноразмерных частиц никеля. Каталитические свойства // Журнал общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 368-371 (0.25 п.л./0.06 п.л.).
 9. Волкова Е.И., Горбунова В.В., Суконцева М.П., Бойцова Т.Б. Фотохимическое получение имплантированных в полимерные матрицы коллоидов переходных металлов // Материалы IV Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». С.-Петербург. 2004 г. С.40 (0.06 п.л./0.015 п.л.).
 10. Волкова Е.И., Суконцева М.П., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В. Фотохимический метод получения гибридных материалов на основе латексов и наночастиц серебра // Материалы Международной конференции «Нансис-2004». Киев. 2004. С. 93 (0.06 п.л./0.015 п.л.).
 11. Волкова Е.И. Исследование структуры и свойств, имплантированных в латексы наночастиц переходных металлов, полученных фотохимическим восстановлением. // Девятая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации работ по грантам Санкт-Петербургского конкурса 2004 г. для студентов, аспирантов и молодых специалистов. Санкт-Петербург. 2004. С. 26. (0.06 п.л./0.06 п.л.)

№ - 8829

3

РНБ Русский фонд

2006-4

14121

353