

УДК 541.64:546.56-121

## ПРИЧИНЫ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ОТ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЗОЛЯ В РАСТВОРЕ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА<sup>1</sup>

© 2011 г. О. Е. Литманович, В. С. Татаринев, А. А. Литманович

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)

125319 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 27.04.2010 г.

Принята в печать 22.11.2010 г.

Исследовано влияние разных бороводородных восстановителей (гидразинборана и борогидрида натрия) на размеры наночастиц меди в золях, полученных при 20°C путем восстановления ионов Cu (II) в разбавленных водных растворах высокомолекулярного поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата. При восстановлении гидразинбораном размер наночастиц не зависит от pH среды (3–14 нм в диаметре). Если восстановителем является борогидрид натрия, то переход от сильно кислой среды (pH 2.0) при синтезе золя к среде с pH 4.5–8.5 приводит к смещению распределения сформированных наночастиц по размерам в сторону большого диаметра (от 3–14 до 10–20 нм). Доказано, что при восстановлении ионов Cu (II) борогидридом натрия параллельно с ним протекает полимераналогичная реакция восстановления пиридиниевых циклов полимера. Модифицированный таким образом полимер – слабое полиоснование и поэтому протонирован в значительной степени по атомам азота только в сильно кислой среде. При повышении pH в интервале 4.5–8.5 положительный заряд цепей уменьшается. Связь размера наночастиц с изменением величины положительного заряда макромолекул обсуждается в рамках концепции псевдоматричного синтеза золь-полимер-металлических наноконструкций.

Для получения высокодисперсных металлов в присутствии полимеров в качестве восстановителей широко используются бороводородные соединения (борогидрид натрия, гидразинборан) [1]. Они относятся к сильным восстановителям, и в растворах реакции образования металлических золь и дисперсий с их участием протекают с высокой скоростью.

К настоящему времени определились два основных направления контролируемого синтеза золь и дисперсий композитов полимер–металл, в которых используется восстановление органических или неорганических соединений металлов до нульвалентного металла. Одно из направлений – восстановление в своеобразных нанореакторах, роль которых чаще всего играют ядра мицелл, образуемых амфифильными диблок-сополимерами в селективных растворителях [2–6], или дендримеры [7, 8]. Ядра мицелл в неполярных органических растворителях связывают неорганические соли (ионы восстанавливаемого металла), а в водной среде – металлоорганические соединения. Приближенный к равновесному

(длительно устойчивый) размер образующихся коллоидных частиц в таких системах должен контролироваться степенью загрузки ядер мицелл исходными соединениями металла, а ширина распределения частиц по размерам – разбросом размерных характеристик таких нанореакторов.

Второе направление – синтез новой фазы (в частности, металлической) в истинных разбавленных растворах достаточно высокомолекулярных полимеров либо в короне мицелл, образуемых амфифильными диблок-сополимерами [9, 10]. Лежащая в основе этого направления теоретическая концепция термодинамического контроля макромолекулами роста частиц и его прекращения при достижении определенного размера частицы (псевдоматричного синтеза) [11] позволяет решать задачи прогнозирования размерных характеристик наночастиц в заданных условиях получения или хранения (эксплуатации) золь металла [9].

Свойства (в частности, каталитические) золь и дисперсий металлов, полученных восстановлением как в нанореакторах, так и в истинных растворах полимеров, зависят не только от размерных характеристик наночастиц металла, но и от природы полимера, стабилизирующего частицы [12–15]. Однако вопрос о влиянии природы восстановителя (а, следовательно, и скорости реакции образования золя при прочих равных услови-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00213).

E-mail: litm.olga@yandex.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

ях) на размерные характеристики наночастиц, образующихся в присутствии полимеров, до сих пор является предметом дискуссий. Кроме того, практически не рассматривается возможность влияния восстановителя на химическое строение полимера в условиях синтеза золей и дисперсий.

Теоретическая концепция псевдоматричных процессов формирования новой фазы в растворе полимера [11] подразумевает, что скорость нековалентного (адсорбционного) взаимодействия макромолекул с наночастицами в процессе их роста не меньше, чем скорость роста частиц. Только в этом случае макромолекулы успевают узнать и стабилизировать все растущие в их присутствии частицы после того, как их размер достигает определенной величины (площади поверхности), образуя термодинамически устойчивый в данных условиях комплекс макромолекула–наночастица. Результатом псевдоматричного механизма формирования золей являются узкие распределения по размерам наночастиц новой фазы.

В случае золей металлов такой механизм реализуется, если при синтезе золя выполняются следующие условия: длина цепей полимера превышает некоторую критическую; макромолекулы находятся в большом избытке по отношению к частицам; дисперсионная среда является не очень хорошим растворителем для растворенного полимера [9, 16–20].

Многочисленные экспериментальные данные [13, 16, 17, 21–24] свидетельствуют о том, что высокая скорость реакции образования золей разных металлов (не только благородных, но и меди, никеля) в водных, водно-органических и водно-солевых растворах высокомолекулярных полимеров при использовании бороводородных восстановителей не является препятствием для реализации псевдоматричного механизма формирования наночастиц новой фазы.

Из сказанного следует, что размер наночастиц металла в золях, полученных с использованием разных восстановителей, при прочих равных условиях практически не должен различаться, если реализуется псевдоматричный механизм формирования наночастиц в растворе полимера. Но, с другой стороны, жесткие восстановители могут взаимодействовать с полимером в процессе синтеза золей металла, если в полимере есть функциональные группы. Очевидно, что изменение химического строения полимера под действием восстановителя не может не повлиять на размерные характеристики частиц, свойства золя либо на саму возможность получения устойчивого золя.

Как правило, сведения о возможности таких побочных реакций в работах не приводятся, хотя известно, например, что борогидрид натрия спо-

обен восстанавливать низкомолекулярные соли пиридиния в относительно мягких условиях [25].

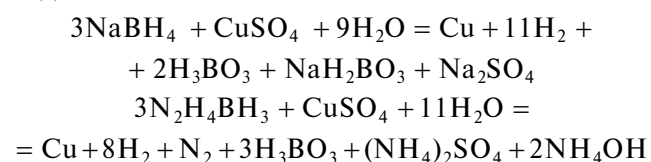
Цель настоящей работы – сравнить влияние борогидрида натрия и гидразинборана как восстановителей ионов меди на размерные характеристики наночастиц металла в золях, полученных при 20°C в разбавленном водном растворе полимерной соли пиридиния (поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата) в широком интервале pH, сопоставить влияние данных восстановителей на химическое строение полимера и установить причины наблюдаемых закономерностей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пятиводный сульфат меди (II) (х.ч.), борогидрид натрия (БГН) (х.ч.), гидразинборан (ГБ) с температурой плавления 61°C [26] использовали без дополнительной очистки. Растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH готовили из стандарт-титров. Катионный полиэлектролит поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат (далее – поликатион) с  $M_w = 2.5 \times 10^6$  и степенью кватернизации, близкой к 100%, выпускаемый в г. Волжском на Научно-производственном объединении “КФ”, очистке не подвергали.

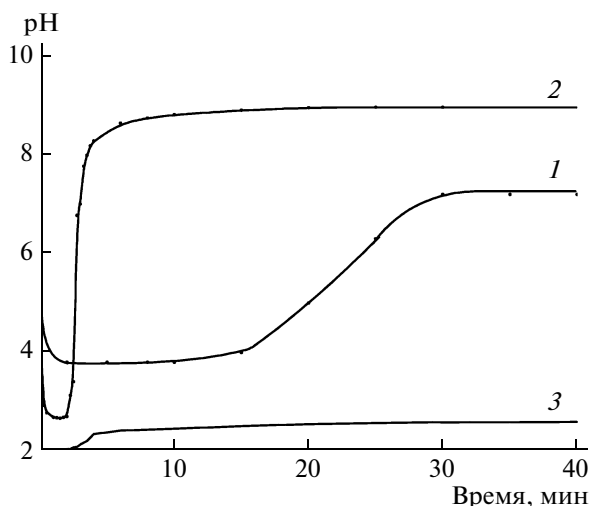
Абсолютная концентрация ионов меди и восстановителя в реакционных системах 0.005 и 0.015 моль/л соответственно, концентрация поликатиона 0.005 осново-моль/л.

Суммарные уравнения окислительно-восстановительных реакций образования нульвалентной меди при выбранном соотношении окислителя и восстановителя можно представить в таком виде:



Если исходный pH раствора полимера и соли меди 4.5–4.8 (собственный pH), то после добавления свежеприготовленного раствора восстановителя pH сначала понижается, а затем растет, достигая к концу реакции 7.2–7.5 в случае восстановления гидразинбораном (рис. 1, кривая 1) [27] и 8.0–8.7 – при восстановлении борогидридом натрия (рис. 1, кривая 2). Значения pH золей по окончании реакции хорошо соответствуют указанным в уравнениях реакции продуктам.

Выделение азота при восстановлении гидразинбораном равносильно протеканию реакции в инертной атмосфере, и в образующихся в этом случае золях медь находится в нульвалентном состоянии [28]. Для создания аналогичных условий при восстановлении борогидридом натрия раствор перед добавлением восстановителя продува-



**Рис. 1.** Изменение pH реакционной среды при восстановлении ионов меди в водном растворе катионного полиэлектролита гидразинбораном (1), борогидридом натрия (2) и в солянокислом растворе при восстановлении борогидридом натрия (3).

ли в течение 1 ч азотом. В работе [13] показано, что при подобной методике медь в полученных золях также находится в нульвалентном состоянии. Эти золи имеют характерную темно-коричневую окраску, хотя ее интенсивность может зависеть от pH в процессе восстановления (в то же время известно, что тонкая дисперсия оксида Cu (I) окрашена в желтый цвет, а дисперсия хлорида Cu (I) практически бесцветна [25, 29, 30]).

На рис. 1 видно, что скорость повышения pH в реакции с БГН значительно выше, чем с ГБ. Расчет (с учетом произведения растворимости гидроксида Cu(OH)<sub>2</sub> [31]) показывает, что при использованной концентрации ионов меди образование нерастворимого гидроксида начинается при pH ~ 6. Чтобы затормозить резкий рост pH на ранней стадии реакции, пока концентрация ионов меди относительно велика, восстановитель БГН добавляли к раствору полимера и окислителя (соли меди) по каплям в течение ~3 мин. При восстановлении гидразинбораном добавляли, как и ранее [27], сразу весь рассчитанный объем раствора восстановителя.

Для поддержания pH в ходе реакции на уровне ниже 3.0 реакцию получения золя проводили при избытке HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в реакционной среде. Экспериментально установлено, что если pH исходного раствора не превышает 2.0, то к концу реакции он увеличивается максимум до 2.5 (рис. 1, кривая 3). Продуктами реакции в дисперсионной среде золя при этом являются борная кислота, а также сульфат и хлорид натрия (в случае БГН) или сульфат, хлорид и гидроксид аммония (в случае ГБ [27]).

Простой расчет показывает, что независимо от конечного pH в золях суммарная концентрация посторонних низкомолекулярных ионов в дисперсионной среде, определяющая ее ионную силу, по окончании реакции не превышает 0.035 моль/л.

Дисперсную фазу золей и размер наночастиц меди исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп с цифровой фотокамерой JEM-1011 и увеличением до  $3 \times 10^5$ ). Чтобы получить гистограммы численного распределения наночастиц по размерам, микрофотографии дополнительно увеличивали и измеряли диаметр 400–600 частиц в каждом образце золя. Ошибка в определении диаметра не превышала  $\pm 0.5$  нм.

Взаимодействие восстановителя БГН и катионного полиэлектролита (при pH 2 и pH 4.8–9.0), взятых в том же мольном соотношении, при котором получали золи меди, исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии и вискозиметрии.

Концентрацию пиридиниевых звеньев поликатионов в исходных растворах и после обработки поликатиона борогидридом натрия определяли методом электронной спектроскопии в УФ-области (спектрофотометр “Specord M-40” (“Carl Zeiss”), мольный коэффициент экстинкции пиридиниевых звеньев поликатиона при  $\lambda = 274$  нм равен 5250 л/моль см). В видимой области этим методом находили концентрацию акваионов меди в исходных растворах (мольный коэффициент экстинкции при  $\lambda = 830$  нм равен 11 л/моль см).

ИК-спектры исходного и обработанного борогидридом натрия катионного полиэлектролита регистрировали на спектрофотометре “Specord M-80” (“Carl Zeiss”) в области волновых чисел 200–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили на подложке KRS-5 в виде пленок из раствора поликатиона и раствора смеси поликатиона и БГН с тем же временем выдержки, что при синтезе золя. Пленки сушили при 20°C.

Для измерения pH и титрования солянокислых растворов исходного и обработанного борогидридом натрия поликатиона использовали pH-метр фирмы “Аквилон” (Россия) с комбинированным электродом и ошибкой измерения  $\pm 0.02$  единицы pH.

Методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелюде, 20°C) исследовали зависимости приведенной вязкости растворов исходного и обработанного борогидридом натрия поликатиона от pH. Для этого вискозиметрические измерения проводили в ходе титрования солянокислых растворов полимеров (pH 2) раствором NaOH.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных в растворе катионного полиэлектролита путем восстановления ионов меди гидразинбораном в широком интервале рН (2.0–7.5), путем восстановления борогидридом натрия при рН 2 и в интервале рН 4.5–8.5. Во всех золях распределение наночастиц по размерам является узким, что свидетельствует о реализации псевдоматричного механизма формирования новой фазы [9, 11]. Видно также, что размер наночастиц в золях, полученных при рН 2, практически одинаков (3–14 нм в диаметре, рис. 2а, 2б), т.е. не зависит от природы восстановителя. Однако в случае восстановления БГН переход от сильно кислой среды к среде с рН 4.5–8.5 в процессе синтеза золя приводит к смещению распределения полученных частиц по размерам в сторону больших диаметров (10–20 нм) и увеличению среднеквадратичного диаметра  $D_{ср}$  от 7.2 до 16.3 нм (рис. 2б, 2в).

В рамках теоретической концепции псевдоматричных процессов увеличение  $D_{ср}$  сформированных наночастиц указывает на понижение устойчивости комплекса макромолекула–наночастица. При одинаковой температуре, характере дисперсионной среды (концентрации в ней посторонних низкомолекулярных веществ – примесей продуктов разложения БГН в рассматриваемом случае) такой эффект обычно наблюдается, если для стабилизации золя используется более слабая как комплексообразователь с наночастицами полимерная псевдоматрица.

Хорошо известно, что при взаимодействии заряженных полужестких макромолекул с противоположно заряженными наночастицами устойчивость комплексов и конформация связанных с поверхностью наночастиц полиионов чувствительны к факторам, влияющим на величину заряда как частиц, так и макромолекул [32, 33]. Ранее было установлено [24, 34], что если роль полимерной псевдоматрицы при синтезе золя меди играет данный катионный полиэлектролит дифильного строения, то к эффекту смещения распределения по размерам наночастиц меди в сторону больших размеров приводит замена практически бессолевой водной среды на раствор с повышенной концентрацией низкомолекулярной соли. Было показано, что причиной такого эффекта является ослабление кулоновских взаимодействий поликатионов с отрицательно заряжающейся по ходу реакции поверхностью наночастиц меди, и уменьшение их относительной роли в стабилизации частиц при повышении ионной силы среды.

В рассматриваемой системе к смещению распределения в сторону более крупных наночастиц (при восстановлении борогидридом натрия) при-

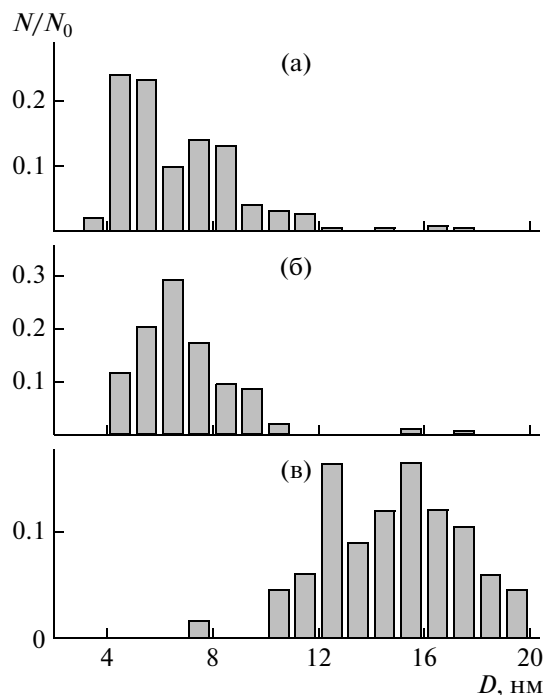


Рис. 2. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных в растворе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата путем восстановления ионов меди гидразинбораном в широком интервале рН (а) и борогидридом натрия при рН 2.0 (б) и 4.5–8.5 (в).

водит повышение рН среды. Проанализируем известные данные о возможности влияния рН на заряд либо наночастиц меди, либо макромолекул данного полиэлектролита. В работе [34] методом электрофореза золь меди, стабилизированный неионогенным полимером поли-N-винилпирролидоном, установлено, что только ионы  $\text{Cu}^{2+}$  являются потенциалопределяющими для наночастиц меди, образующихся при восстановлении свободных (аквакомплексных) ионов меди в водном растворе полимера. Варьирование их концентрации в дисперсионной среде золя в пределах, соответствующих началу и окончанию реакции образования золя (обычно 0.01–0.0003 моль/л), показало отсутствие заряда на поверхности наночастиц меди в начале реакции, т.е. при небольшой их конверсии. Ближе к концу и по окончании реакции получения золя на поверхности наночастиц меди появляется небольшой отрицательный заряд (это возможно, если концентрация ионов меди оказывается ниже концентрации нулевого заряда на поверхности наночастиц меди диаметром 3–15 нм [11, 35]).

Другие причины появления отрицательного заряда на поверхности наночастиц меди можно исключить, поскольку все низкомолекулярные продукты распада избытка бороводородных восстановителей (в частности, бораты) не являются

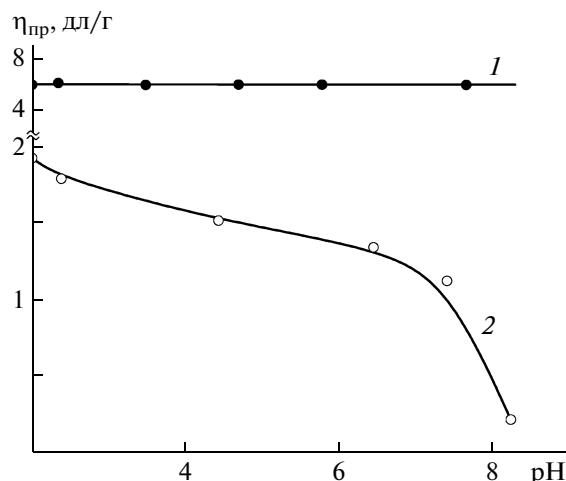


Рис. 3. Зависимость от pH приведенной вязкости растворов катионного полиэлектролита до (1) и после его реакции с борогидридом натрия (2).

потенциалоопределяющими [15, 34]. Это доказано независимостью наличия, знака и плотности поверхностного заряда частиц меди, т.е. поведения золь при электрофорезе, от концентрации посторонних низкомолекулярных ионов (продуктов разложения избытка восстановителя), а также от концентрации ионов  $H^+$  (pH) в дисперсионной среде золя. Следовательно, только ионы  $Cu^{2+}$  играют роль потенциалоопределяющих при формировании золь меди в растворах ее простых (не комплексных) солей.

Изменение pH не должно влиять и на величину заряда макромолекул данного катионного полиэлектролита, поскольку он является солью сильного полимерного основания и сильной низкомолекулярной кислоты. Проверить это можно, измеряя приведенную вязкость раствора поликатиона при разных pH. Она остается постоянной в широком интервале pH (рис. 3, прямая 1), что указывает на постоянство заряда цепей поликатиона.

Логичным следствием сказанного выше должна быть независимость от pH размера наночастиц меди, полученных в растворе поликатиона с любым восстановителем, когда реализуется псевдоматричный механизм формирования золь (результаты для ГБ это подтверждают — рис. 2а, 2б).

Таким образом, очевидно, что влияние pH на размер наночастиц металла, сформированных в растворе поликатиона при восстановлении БГН, может быть связано только с действием восстановителя на полимерную псевдоматрицу — поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат, тем более, что для низкомолекулярных солей пиридиния реакция с БГН возможна [25].

На рис. 4 приведены ИК-спектры пленки исходного поликатиона и пленки из раствора смеси

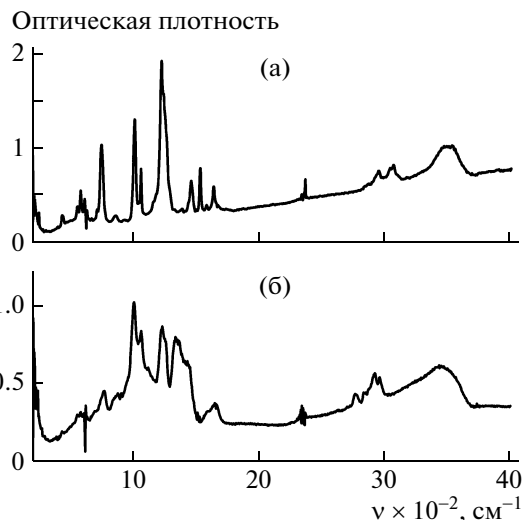


Рис. 4. ИК-спектры пленок из раствора исходного полиэлектролита (а) и раствора его смеси с борогидридом натрия (б) через 1 ч после смешения при 20°C.

поликатиона и БГН. В области волновых чисел  $1000-1250\text{ см}^{-1}$  (наиболее интенсивные полосы метилсерной кислоты и ее солей, т.е. метилсульфат-анионов [36]) спектры исходного и обработанного БГН поликатиона практически одинаковы. В спектрах обеих пленок присутствует также широкая полоса при  $3500\text{ см}^{-1}$  (связанная с наличием влаги). В спектрах обработанного БГН поликатиона (рис. 4б) есть дополнительная интенсивная полоса поглощения при  $1350\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена продуктами разложения избытка БГН (борной кислотой или анионами ее кислых солей) и соответствует валентным колебаниям связей В—О [36].

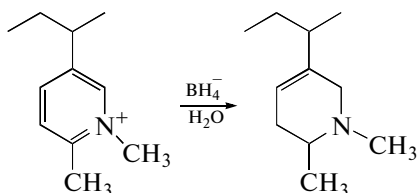
Основные изменения в ИК-спектре связаны с превращением пиридиновых циклов в поликатионе. Видно, что при действии БГН на поликатион исчезают три узкие полосы, отвечающие колебаниям ароматического пиридинового кольца ( $1650, 1580$  и  $1520\text{ см}^{-1}$ ) и полосы валентных колебаний С—Н в ароматическом кольце ( $3030, 3080\text{ см}^{-1}$ ) [36, 37].

При этом в области валентных колебаний С—Н появляется полоса при  $2800\text{ см}^{-1}$  (рис. 4б), которая соответствует колебаниям С—Н метильной группы, связанной с третичным атомом азота  $CH_3-N<$  (в исходном поликатионе атом азота в цикле является четвертичным — кватернизованным, и такая полоса отсутствует) [38]. Вместо узких полос колебаний пиридинового кольца в спектре обработанного БГН полимера (рис. 4б) наблюдается относительно более широкая полоса при  $1670\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям изолированных тризамещенных двойных свя-

зей  $\text{CHR}=\text{CR}_1\text{R}_2$ , где R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – углеводородные заместители [36, 38].

Эти результаты убедительно доказывают факт восстановления пиридиновых циклов в исходном поликатионе под действием БГН и появление в циклах модифицированного поликатиона третичных атомов азота и изолированных двойных связей C=C.

Схему реакции, объясняющую ИК-спектр продукта полимераналогичного превращения исходного катионного полиэлектролита под действием БГН (рис. 4б), можно представить так:



Образующийся полимерный продукт представляет собой поли-1,2-диметил-5-винил-1,2,3,6-тетрагидропиридин (в виде примеси могут присутствовать также 1,2- и 1,4-дигидропиридиновые звенья, так как в диенах валентные колебания сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  отвечают меньшей частоте  $1600\text{ см}^{-1}$  [36, 38], и в спектре на рис. 4б есть такое плечо на фоне полосы  $1670\text{ см}^{-1}$ ).

Метод УФ-спектроскопии позволяет количественно определить степень конверсии пиридиновых звеньев поликатиона в реакции с БГН. Спустя 1 ч после смешения их растворов оптическая плотность полосы поглощения пиридиновых циклов ( $\lambda = 274\text{ нм}$ ) при концентрации полимера в анализируемом растворе  $1.25 \times 10^{-4}$  осново-моль/л составляет всего 0.085. В растворе исходного поликатиона той же концентрации оптическая плотность равна 0.650. Следовательно, конверсия пиридиновых циклов поликатиона в реакции с БГН равна 87%.

Исследование свойств раствора модифицированного полимера подтверждает, что он является слабым полиоснованием. На рис. 5 приведены результаты потенциометрического титрования раствором NaOH солянокислого раствора смеси поликатиона и БГН после протекания в нем реакции восстановления. В титруемом растворе присутствуют по сути две слабые кислоты. При pH 2 это соль слабого полиоснования (протонированные группы  $>\text{N}^+\text{H}-\text{CH}_3$  в модифицированном полимере) и борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

На рис. 5а видно, что после нейтрализации HCl обе слабые кислоты (полимерная и низкомолекулярная на первой ступени нейтрализации) титруются вместе в области pH 4.5–10.3, поэтому на рис. 5б представлена зависимость показателя кислотной константы диссоциации  $\text{p}K_a = \text{pH} - \lg[\alpha/(1 - \alpha)]$  от общей степени нейтрализации

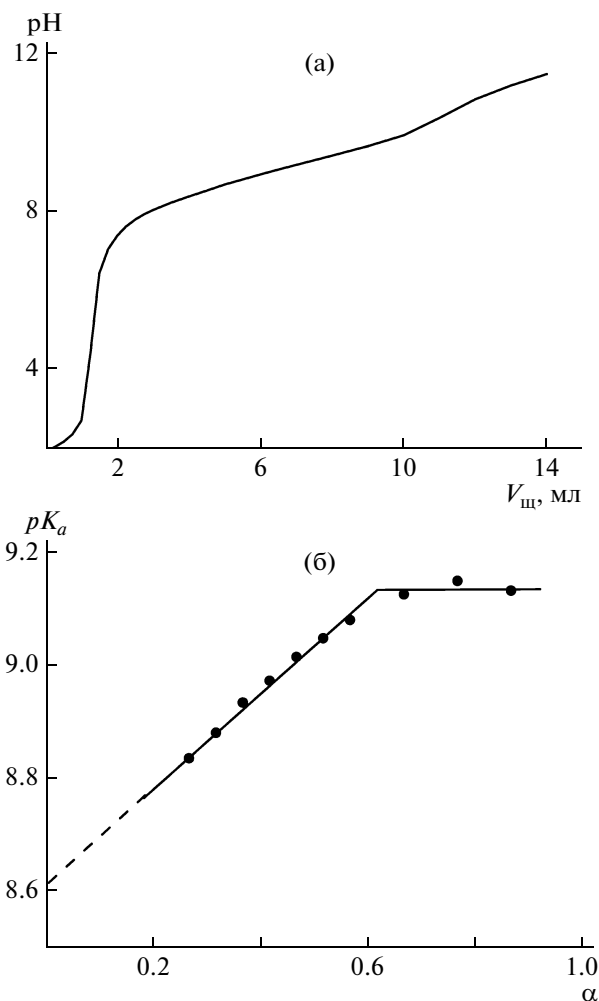


Рис. 5. Кривая титрования 0.08 М раствором NaOH солянокислого раствора смеси катионного полиэлектролита с борогидридом натрия после реакции восстановления (а) и рассчитанная из нее зависимость  $\text{p}K_a$  от общей степени нейтрализации  $\alpha$  (б). Пояснения в тексте.

$\alpha$  присутствующих в растворе слабых кислот. Видно, что зависимость состоит из двух участков – наклонного при малых степенях нейтрализации и практически горизонтального – при больших. При этом значение  $\text{p}K_a$  на горизонтальном участке практически точно совпадает с  $\text{p}K_{a(1)} = 9.15$  для очень слабой борной кислоты [31].

Наличие начального наклонного участка соответствует преимущественной нейтрализации слабой полимерной кислоты и показывает, что при малой общей степени нейтрализации она ведет себя как более сильная по сравнению с борной. По мере увеличения степени нейтрализации  $\text{p}K_a$  поликислоты растет, приближаясь к величине, характерной для низкомолекулярной кислоты.

На рис. 3 (кривая 2) показано влияние pH на приведенную вязкость раствора модифицирован-

ного полимера. Если для исходного катионного полиэлектролита, заряд цепей которого не зависит от рН, приведенная вязкость также не зависит от рН (прямая  $L$ ), то в изменении приведенной вязкости модифицированного полимера (слабого полиоснования) отчетливо проявляется эффект увеличения размера клубков при их зарядении с понижением рН. При рН  $\sim 10$ , т.е. при отсутствии заряда на цепях, модифицированный полимер теряет растворимость (система мутнеет).

Итак, продуктом полимераналогичной реакции восстановления борогидридом натрия пиридиниевых циклов в поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфате является слабое полиоснование с третичными аминогруппами в циклах. По этой причине только в достаточно кислой среде (рН 2.0–2.5) положительный заряд его цепей сравним по величине с зарядом цепей исходного поликатиона. Значительная линейная плотность положительного заряда цепей обоих поликатионов при рН 2 приводит к независимости размера наночастиц меди, полученных при рН 2 в растворах исходного поликатиона (с ГБ) и модифицированного поликатиона (с БГН), от природы восстановителя (рис. 2а, 2б).

В интервале рН 4.5–8.5 с ростом рН в процессе синтеза золя с борогидридом натрия положительный заряд модифицированных макромолекул уменьшается. Это приводит к понижению устойчивости их комплекса с наночастицами меди из-за уменьшения вклада электростатических взаимодействий в стабилизацию частиц [9, 34]. В случае поликатионов дифильного строения основную роль в стабилизации наночастиц меди начинают играть более слабые (в расчете на единицу площади поверхности или на звено полимера) ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Закономерным следствием более слабого взаимодействия полимерной псевдоматрицы с наночастицами меди в процессе синтеза золя является увеличение среднеквадратичного диаметра частиц при их узком распределении по размерам [9, 11], что хорошо согласуется с данными, представленными на рис. 2в.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют об универсальности и плодотворности концепции псевдоматричного механизма формирования металлических золей в разбавленных растворах высокомолекулярных полимеров и получении дисперсий нанокмозитов с заданными размерными характеристиками частиц. Опираясь на нее, оказалось возможным предположить и экспериментально подтвердить протекание не известного ранее процесса химической модификации полимера под действием известного реагента, широко используемого для получения полимер-металлических нанокмозитов. Результаты работы могут быть полезны исследователям, использующим жесткие восстановители для по-

лучения наночастиц металлов, стабилизированных полимерами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Bronstein L.V., Linton S., Karlinsey R., Svergun D.I., Kozin M., Khotina I.A., Werner-Zwanziger J. // Am. Chem. Soc. Langmuir. 2003. V. 19. P. 7071.
3. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542.
4. Mayer A.B.R., Mark E.J. // Colloid Polym. Sci. 1997. V. 275. P. 333.
5. Qi L., Colfen H., Antonietti M. // Nanoletters. 2001. V. 1. № 2. P. 61.
6. Rabelo B., Lima E.C.D., Reis A.C., Nunes W.C., Novak M.A., Garg V.K., Oliveira A.C., Morais P.C. // Nanoletters. 2001. V. 1. № 2. P. 105.
7. Yeung I.K., Crooks R.M. // Nanoletters. 2001. V. 1. № 1. P. 14.
8. Garamus V.M., Maksimova T., Richtering W., Aymonier C., Thomann R., Antonietti L., Mecking S. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 7893.
9. Литманович О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370.
10. Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.
11. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.
12. Seregina M., Bronstein L., Platonova O., Valetsky P., Harman J., Wenz E., Antonietti M. // Chem. Mater. 1997. № 9. P. 923.
13. Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 381.
14. Hirai H., Yakura N., Seta Y., Hodoshima S. // React. Func. Polym. 1998. V. 37. P. 121.
15. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 476.
16. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
17. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 684.
18. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
19. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
20. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1374.
21. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1875.
22. Hirai H., Toshima N. Tailored Metal Catalysts / Ed. by Y. Iwasawa. Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986. P. 87.
23. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
24. Литманович О.Е., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 674.

25. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3.
26. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.
27. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
28. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
29. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
30. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966.
31. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
32. Netz R.R., Joanny J.-F. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 9026.
33. Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
34. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
35. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 2010. Т. 52. № 6. С. 1066.
36. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
37. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
38. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. Л.: ЛГУ, 1976.