КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2020, том 82, № 6, с. 668–676

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ (ХИТОЗАНА) НА СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И СВОЙСТВА КОЛЬЦЕВЫХ ОСАДКОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ КАПЕЛЬ ЭТИХ ДИСПЕРСИЙ

© 2020 г. В. В. Высоцкий[1, *], О. Я. Урюпина[1], Е. К. Уродкова[1], А. В. Зайцева[1], В. Е. Тихонов[2, **]

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия*

[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: dr.vysotzkij@yandex.ru*

***e-mail: tikhonov@ineos.as.ru*

Поступила в редакцию 05.04.2020 г.
После доработки 10.06.2020 г.
Принята к публикации 19.06.2020 г.

Проведен сравнительный анализ дисперсий наночастиц серебра, полученных методом химического восстановления ионов Ag^+ с использованием в качестве восстановителя и стабилизатора ряда образцов хитозана с различной молекулярной массой. Исследованы структура и проводимость кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель полученных дисперсий. Показано, что средний размер наночастиц серебра, их числовая концентрация и степень восстановления прекурсора слабо зависят от молекулярной массы хитозана, тогда как геометрические параметры и электропроводность кольцевых осадков существенно изменяются при переходе от олигохитозанов к высокомолекулярному хитозану.

DOI: 10.31857/S0023291220060208

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] показана возможность получения практически монодисперсных наночастиц (**НЧ**) серебра со средним диаметром 65 нм в растворе хитозана (**ХТЗ**) с молекулярной массой $M = 311$ кДа. При этом ХТЗ играл роль как восстановителя ионов Ag^+, так и стабилизатора образующихся дисперсий НЧ. Как отмечалось в этой работе, интерес к ХТЗ обусловлен тем обстоятельством, что этот природный полисахарид обладает уникальным комплексом физических и химических свойств, хорошими фармакологическими характеристиками, нетоксичен, биосовместим и способен к биодеградации. Его используют для получения пленок, волокон и других материалов, широко применяемых в биологии и медицине. К настоящему времени выполнено значительное число исследований, посвященных созданию композитов на основе ХТЗ и НЧ золота и серебра.

В цитированной работе [1] были также проведены спектральные исследования, позволившие выявить характер взаимодействия ХТЗ с солью серебра. Установлено, что в процессах восстановления ионов серебра и стабилизации дисперсии образующихся НЧ металла участвуют не только гидроксильные группы ХТЗ, но и свободные первичные аминогруппы.

Следует отметить, что наряду с высокомолекулярными ХТЗ (с молекулярной массой, равной сотням кДа) в настоящее время в различных исследованиях и практических разработках применяются и так называемые олигохитозаны, т.е. ХТЗ с $M = 2–16$ кДа [2, 3]. Олигохитозаны имеют определенное преимущество по сравнению с высокомолекулярными ХТЗ, поскольку они лучше растворяются в водных средах.

Как было указано в [4], сами по себе НЧ представляют во многих случаях лишь академический интерес, тогда как с точки зрения практического применения значительно более важны создаваемые на их основе различные нанокомпозиты. В частности, достаточно перспективными представляются композиты на основе водорастворимых полимеров и НЧ металлов [5].

Одним из способов создания таких нанокомпозитов является испарение сидящих на различ-

ных подложках капель дисперсий НЧ. В этом случае при соблюдении определенных условий происходит образование кольцевого осадка дисперсной фазы по периметру капли (эффект "coffee-ring deposit") [6–9]. Основным условием формирования кольцевого осадка является закрепление (неподвижность) линии трехфазного контакта в течение всего процесса испарения капли.

В серии работ [10–13] изучены закономерности формирования, структура и электропроводность нанокомпозитов, образующихся при испарении капель водных дисперсий НЧ серебра со средним размером от 5.5 до 11 нм, полученных с использованием танина в качестве восстановителя ионов Ag^+ и стабилизатора НЧ. Эти композиты формировались в виде тонкого кольцевого осадка по периметру испарившейся капли и содержали примерно 10 об. % серебра. Остальной объем осадка состоял из соединений, входящих в состав реакционной системы (Na_2CO_3, $AgNO_3$, танин). Кроме того, эти соединения в виде крупных агломератов (размером больше 1 мкм) формировали второй, примыкающий к внешнему, внутренний непроводящий кольцевой осадок. Его ширина была намного больше, а плотность значительно меньше соответствующих характеристик внешнего осадка. В этом осадке также присутствовало металлическое серебро, но его массовое содержание было примерно на порядок меньше, чем во внешнем осадке.

В работах [10–13] были получены экспериментальные зависимости геометрических характеристик внешнего кольцевого осадка и его проводимости от ряда параметров: концентрации прекурсора ($AgNO_3$), размера и концентрации НЧ серебра, а также природы (степени гидрофобности) подложки. Установлено, что характер этих зависимостей претерпевает не только количественные, но и качественные изменения при варьировании указанных параметров.

На наш взгляд, представляет интерес исследовать на примере ХТЗ влияние молекулярной массы восстановителя, играющего также и роль стабилизатора, на параметры дисперсий серебра (средний размер и концентрацию НЧ, степень восстановления прекурсора) и определить структуру, размерные характеристики и проводимость кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель этих дисперсий различной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы водорастворимый высокомолекулярный ХТЗ (ООО Биопрогресс, Россия) с $M = 311$ кДа, определенной методом статического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания), и два хлоргидрата олигохитозанов с $M = 6$ и 12 кДа, полученные по методике [14]. Прекурсором служил $AgNO_3$ (≥99.9%, Aldrich). Для достижения оптимальных значений редокс-потенциала pH реакционной смеси регулировали путем введения 0.5 мас. % раствора Na_2CO_3 ("ч.д.а."). Растворы для синтеза НЧ готовили непосредственно перед его началом в свежеперегнанном на установке Milli-Q деионизованном бидистилляте (удельное сопротивление 18.4 МОм/см).

Следует отметить, что, как известно, устойчивость многих дисперсий НЧ повышается при введении в реакционную систему различных полимеров. При этом увеличение M полимера усиливает, как правило, эффект стабилизации. Поэтому синтез НЧ с использованием олигохитозанов является более сложной задачей с точки зрения обеспечения устойчивости образующихся дисперсий, чем в случае использования высокомолекулярного ХТЗ. С целью получения близких по своим характеристикам мономодальных распределений НЧ серебра в изучаемых дисперсиях в присутствии ХТЗ с разной молекулярной массой были предварительно отработаны различные условия синтеза.

Для исследования свойств кольцевых осадков были синтезированы дисперсии НЧ серебра в водных растворах высокомолекулярного ХТЗ и двух олигохитозанов. Синтез осуществляли следующим образом: в 26 мл бидистиллированной воды при комнатной температуре добавляли при постоянном перемешивании 10 мл 0.05%-ного раствора соответствующего ХТЗ. Затем реакционную смесь нагревали до 75°C в течение 30 мин при интенсивном перемешивании и добавляли последовательно 8 мл 0.17%-ного раствора $AgNO_3$ и 0.5 мл 0.5%-ного раствора Na_2CO_3. Таким образом, были получены исходные растворы с содержанием азотнокислого серебра, карбоната натрия и ХТЗ, равным 0.3, 0.056 и 0.11 г/л соответственно.

Следует подчеркнуть, что в процессе восстановления $AgNO_3$ концентрация ХТЗ существенно не изменяется. Окисляется некоторое количество функциональных групп ХТЗ, в результате чего может изменяться конформация макромолекул.

Повышение числовой концентрации НЧ серебра осуществлялось следующем образом. Приготовленные дисперсии центрифугировали со скоростью 5000 об./мин в течение 30 мин. Затем удаляли 3/4 или 9/10 объема надосадочной жидкости, а осадок редиспергировали в ультразвуковой ванне. Таким образом, численная концентрация НЧ серебра в получаемых дисперсиях увеличивалась по отношению к исходной в 4 и 10 раз соответственно. При этом концентрации растворенных веществ (Na_2CO_3, ХТЗ, непрореагировавшего прекурсора) оставались неизменными.

Для получения кольцевых осадков капли дисперсий объемом 2 мкл наносили с помощью микропипетки на предварительно обезжиренные и обезвоженные (эквиобъемной смесью ацетона и этанола) поверхности стеклянных подложек и позволяли им испариться на воздухе при комнатной температуре. Диаметр капель был равен 3.4 ± ± 0.2 мм, время их испарения составляло примерно 9 мин.

Для измерения латеральной электропроводности кольцевых осадков, сформировавшихся на подложках, на них наносили методом магнетронного распыления два параллельных золотых электрода, расстояние между которыми составляло 0.4 мм. Измерения проводили с помощью пикоамперметра Keithley 6485 и стабилизированного блока питания Akiakom APS-3103.

Структуру кольцевых осадков исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды). Высоту и ширину кольцевых осадков определяли в атомно-силовом микроскопе (**АСМ**) Multimode V (Veeco, США). Измерения проводили в режиме прерывистого контакта. АСМ-изображения обрабатывали с помощью программы FemtoScan Online (Центр перспективных технологий, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры дисперсий

На рис. 1 представлены распределения числа частиц по размерам, полученные методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano, для трех дисперсий серебра, синтезированных с использованием ХТЗ различной молекулярной массы. Значения среднего диаметра d_m НЧ серебра в этих трех дисперсиях приведены в табл. 1.

В [15] показано, что на основании определенной с помощью Zetasizer Nano скорости счета фотонов N, пропорциональной интенсивности рассеяния, можно определить соотношения числовых концентраций НЧ (n_1, n_2) и их масс (m_1, m_2) для двух различных дисперсий:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\alpha_1 N_1 d_{m2}^6 \gamma_2}{\alpha_2 N_2 d_{m1}^6 \gamma_1}, \quad (1)$$

где коэффициент α равен доле вклада частиц среднего диаметра в общую интенсивность рассеяния, коэффициент γ равен доле вклада частиц среднего диаметра в общее число частиц. Также в этой работе показано, что, заменив соотношение $(d_{m2}/d_{m1})^6$ на $(d_{v2}/d_{v1})^3$, где d_v – средний диаметр НЧ, определенный из распределения их объема по размерам (табл. 1), можно рассчитать соотношение масс дисперсной фазы (при одинаковой плотности НЧ)[1] в исследуемых дисперсиях. Следовательно, можно сравнить и степень восстановления прекурсора в этих дисперсиях. Результаты таких расчетов также представлены в табл. 1 в виде отношений числовой концентрации n_6 и массы m_6 НЧ серебра в дисперсии с ХТЗ с M = = 6 кДа и соответствующих значений n и m в дисперсиях с ХТЗ той или иной молекулярной массы.

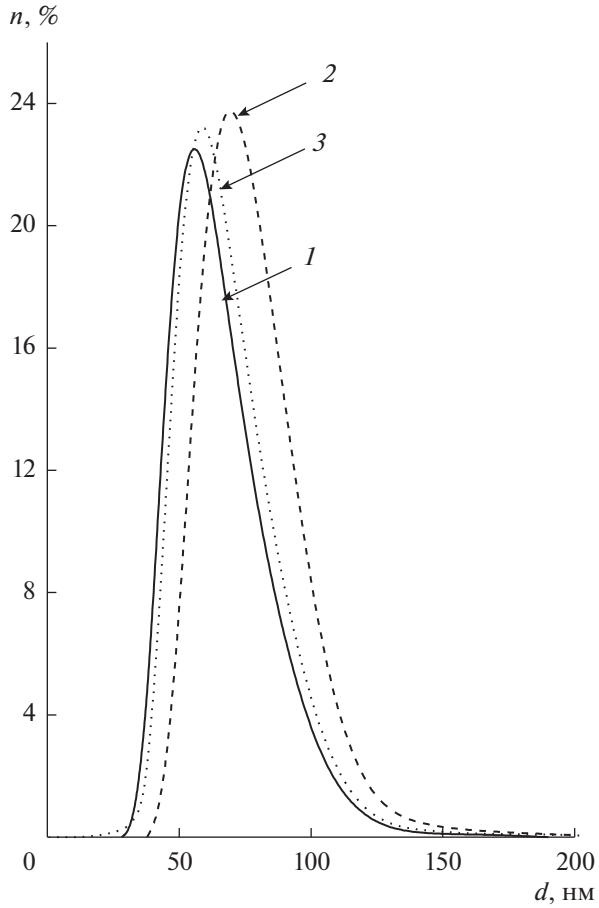

Рис. 1. Распределение числа частиц по размерам в дисперсиях серебра, синтезированных с использованием ХТЗ с M = 6 (*1*), 12 (*2*) и 311 кДа (*3*).

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что изменение молекулярной массы ХТЗ несущественно (учитывая аппаратные погрешности измерений) сказывается на значениях параметров дисперсий.

Структура и геометрические параметры кольцевых осадков

Как было показано в цитированных выше работах [10–13], при испарении капель растворов,

[1] В этом случае коэффициенты α и γ равны доле вклада частиц со средним диаметром d_v в общую интенсивность рассеяния и в общий объем дисперсной фазы соответственно.

Таблица 1. Некоторые характеристики синтезированных дисперсий серебра

Параметр	Молекулярная масса ХТЗ, кДа		
	6	12	311
d_m, нм	61 ± 3	69 ± 2	64 ± 2
d_v, нм	75 ± 4	82 ± 3	77 ± 3
n_6/n	1	0.92	1.16
m_6/m	1	0.8	0.85

содержащих НЧ и растворенные химические компоненты, имеет место взаимное влияние процессов осаждения (кристаллизации) этих компонентов на подложку (в первую очередь – в зоне формирования кольцевого осадка) и на поверхность НЧ. Эти процессы являются следствием испарения растворителя, приводящего к возникновению пересыщения по компонентам раствора, которое в нашем случае вызывает кристаллизацию Na_2CO_3 и адсорбцию/кристаллизацию ХТЗ на поверхностях подложки и НЧ серебра.

Напомним, что именно присутствие на поверхности НЧ адсорбированных макромолекул полимера способствует устойчивости их дисперсий. Наличие этого первичного адсорбционного слоя, по-видимому, благоприятствует "захвату" макромолекул ХТЗ поверхностью НЧ. Отсюда следует, что НЧ серебра выступают как центры гетерогенной нуклеации, заметно влияя на процессы адсорбции и кристаллизации растворенных компонентов, а сами эти компоненты, в свою очередь, изменяют структурную организацию и проводимость кольцевого осадка. Таким образом, уже на первых этапах испарения капли формирование проводящего кольцевого осадка происходит как за счет самих НЧ серебра, так и в результате осаждения/кристаллизации других компонентов дисперсионной среды на поверхностях частиц и подложки. Иными словами, образующийся кольцевой осадок представляет собой нанокомпозит достаточно сложного состава.

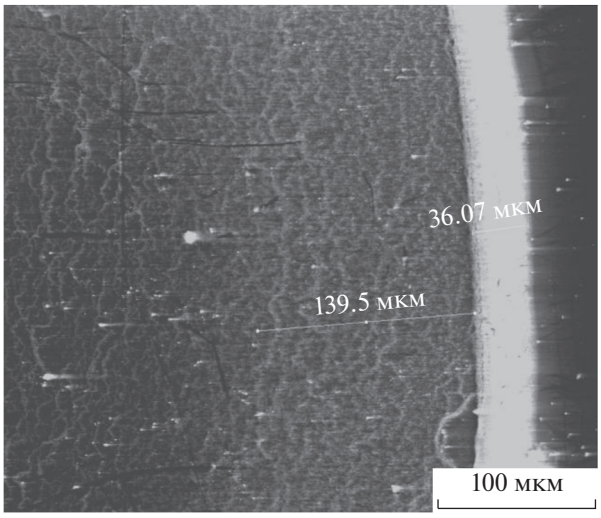

Рис. 2. РЭМ-изображение фрагмента кольцевых осадков. $M_{ХТЗ}$ = 311 кДа, C_{Ag} = 3 г/л.

На рис. 2 представлено характерное РЭМ-изображение фрагмента зоны кольцевых осадков, сформировавшихся при испарении капли дисперсии, синтезированной с использованием высокомолекулярного ХТЗ (концентрация серебра C_{Ag} = 3 г/л). Наблюдаются относительно узкий и яркий внешний кольцевой осадок, что свидетельствует о присутствии в нем проводящей фазы (Ag), и существенно более темный и менее плотный, но широкий внутренний осадок. Следует отметить, что вследствие низких значений электропроводности и теплопроводности кольцевых осадков РЭМ-изображения были получены в так называемом режиме "естественной среды" – в атмосфере паров воды при давлении 6 мм рт. ст.

На рис. 3 приведены зависимости площади сечения s внешних кольцевых осадков, полученной численным интегрированием их АСМ-профилей, от C_{Ag} для трех образцов дисперсий с ХТЗ различной молекулярной массы. Видно, что площадь сечения увеличивается с ростом M ХТЗ во всем диапазоне изменения C_{Ag}. Если увеличение s на 44% при увеличении M ХТЗ с 6 кДа до 12 кДа еще как-то можно связать с ростом степени восстановления прекурсора на 25% (см. табл. 1), то аналогичное увеличение s на 85% при росте M ХТЗ с 12 до 311 кДа указанным обстоятельством объяснить невозможно. На наш взгляд, обнаруженное увеличение площади сечения s с ростом M ХТЗ обусловлено уменьшением плотности осадка (см. выше) как на поверхности НЧ серебра, так и на подложке в зоне формирования кольцевого осадка. При этом надо особо отметить, что с учетом различия в значениях плотности карбоната натрия (2.53 г/см^3) и ХТЗ (примерно 0.6 г/см^3) отношение объемных концентраций этих компонентов во всех исследованных нанодисперсиях составляло примерно 1 : 9. Последнее обстоятельство указывает на то, что увеличение объема (площади сечения) кольцевого осадка (при постоянстве концентраций растворенных компонентов) связано именно с ростом молекулярной массы ХТЗ.

Из рис. 3 следует также, что увеличение молекулярной массы ХТЗ изменяет характер зависимости s от C_{Ag}. При M = 6 кДа величина s практически монотонно возрастает при увеличении C_{Ag}. В случае M = 12 кДа эта монотонность нарушается, наблюдается, хотя и незначительный, максимум. При M = 311 кДа монотонность зависимости s от C_{Ag} восстанавливается, но имеет место, наоборот, уменьшение s с ростом C_{Ag}, что, на первый взгляд, кажется парадоксальным.

Аналогичный неожиданный эффект наблюдался в [16]. В этой работе исследовалось влияние степени анизотропии (осевого отношения) стержневидных НЧ золота на структуру и электропроводность кольцевых осадков, формирующихся на плоской подложке при испарении капель их водных дисперсий с различной числовой концентрацией НЧ (при практически полном отсутствии в них растворенных компонентов). Было обнаружено заметное "отставание" роста значения s при увеличении C_{Au}. Авторы [16] предположили, что одной из причин такого эффекта может служить то обстоятельство, что с ростом числовой концентрации дисперсной фазы увеличивается вероятность столкновений наностержней, хаотично движущихся за счет вихрей Марангони в адвективном потоке к периферии капли. Это может приводить к образованию достаточно больших агрегатов, осаждающихся на подложку еще достаточно далеко от линии трехфазного контакта в процессе испарения капли, в результате чего меньшая доля НЧ достигает области формирования кольцевого осадка. В нашем случае подобный эффект также может иметь место, особенно, если принять во внимание возможность достаточно заметного роста размера НЧ за счет образования на них "рыхлых" оболочек в процессе испарения капли (см. выше).

Имеется, на наш взгляд, еще одно обстоятельство, которое может приводить к наблюдаемому эффекту. Дело в том, что при постоянном содержании растворенных компонентов увеличение числовой концентрации НЧ, которые, как было указано выше, выступают в качестве центров адсорбции и гетерогенной кристаллизации, снижает темп роста концентрации полимера в объеме капли в процессе ее испарения. Это, в свою очередь, способствует уменьшению массы (объема) осадка на поверхности НЧ. Как следствие, с учетом "рыхлости" и меньшей по сравнению с серебром плотности осадка, плотность НЧ и их агрегатов увеличивается, и в согласии с уравнением Стокса растет скорость их седиментации, которая пропорциональна разности плотностей НЧ и среды. Это обстоятельство также способствует уменьшению доли НЧ, достигающих области формирования кольцевых осадков. С другой стороны, очевидно, что уменьшение объема оболочки на поверхности НЧ приводит и к уменьшению объема кольцевого осадка.

В случае олигохитозанов, ввиду большей плотности осадка на НЧ и соответственно меньшего увеличения их размера в процессе испарения капли, влияние указанных выше факторов в той или иной мере нивелируется, и рост площади сечения кольцевого осадка в большей степени определяется увеличением концентрации НЧ серебра. Об этом свидетельствует и наличие незначительного максимума на приведенной на рис. 3 кривой *2*, соответствующей ХТЗ с М 12 кДа.

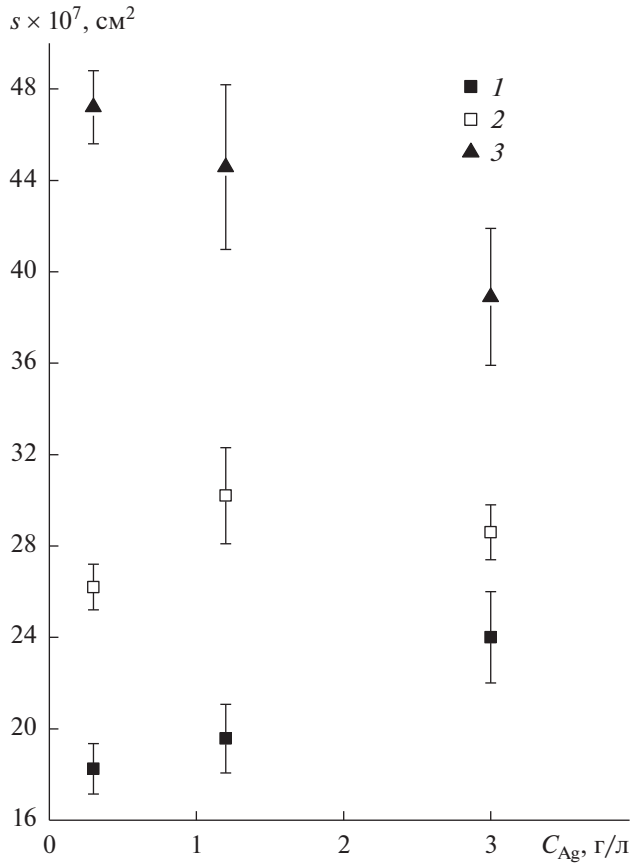

Рис. 3. Зависимость площади поперечного сечения s кольцевых осадков от концентрации серебра в дисперсии C_{Ag} при $M_{ХТЗ}$ = 6 (*1*), 12 (*2*) и 311 кДа (*3*).

Проводимость кольцевых осадков

Для исследования проводящих свойств кольцевых осадков первоначально строились их вольт-амперные характеристики (**ВАХ**). Было установлено, что эти зависимости в диапазоне напряжений от 1 до 100 В строго линейны (т.е. имеет место омическая проводимость) с коэффициентом корреляции не менее 0.98.

Примем, что мы имеем систему металл/диэлектрик/металл (металл/полупроводник/металл), состоящую из НЧ серебра и тонких (несколько нанометров) межчастичных прослоек из закристаллизованных и адсорбированных компонентов дисперсионной среды. Тогда линейность ВАХ свидетельствует о том, что перенос инжектиро-

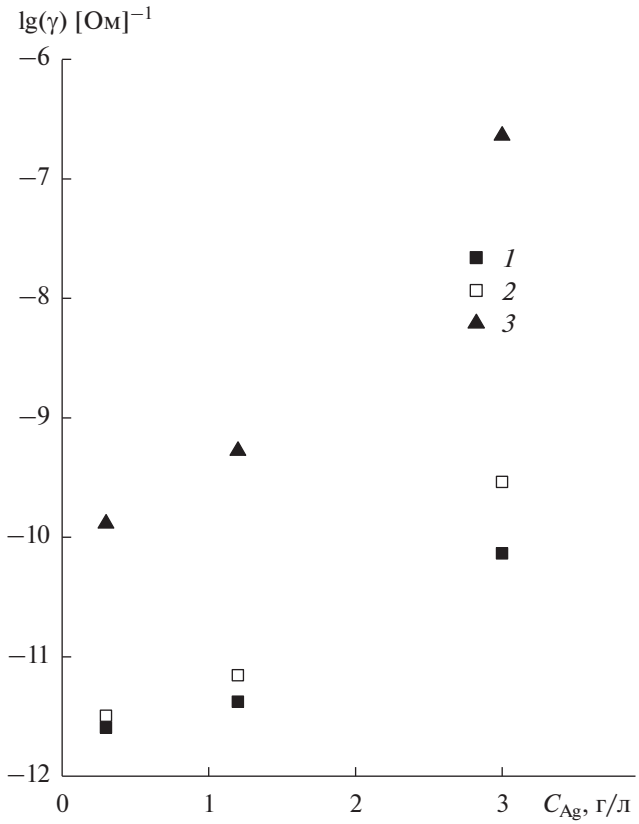

Рис. 4. Зависимости проводимости кольцевых осадков от концентрации серебра в дисперсии C_{Ag} при $M_{ХТЗ}$ = 6 (*1*), 12 (*2*) и 311 кДа (*3*).

ванных зарядов от одной НЧ к другой происходит за счет непосредственного квантово-механического туннелирования через эти прослойки [17][2]. По тангенсу угла наклона ВАХ определялась проводимость исследуемого фрагмента кольцевого осадка.

Полученные результаты были использованы для построения зависимости проводимости измерительного участка кольцевого осадка от числовой концентрации НЧ серебра для трех исследованных образцов дисперсий с различной молекулярной массой ХТЗ (рис. 4).

Здесь уместно сделать следующее замечание. Электропроводящие полимерные композиты, к которым можно отнести и рассматриваемые в данной работе кольцевые осадки, представляют собой, как правило, сильно неупорядоченные системы. Для описания свойств таких систем широко используются представления теории перколяции и фрактальной геометрии, которые позволяют установить количественную связь между структурой композита и его проводимостью (см., например, [18]). При этом, однако, имеется неопределенность, связанная с многообразием возможных механизмов переноса заряда в системе, особенно в зоне контактов металлических частиц. Согласно [19], проводимость межчастичной зоны определяется или сопротивлением прямого контакта, или свойствами межчастичной прослойки, в качестве которой могут выступать как полимер, так и различные пленки на поверхности частиц. В первом случае сопротивление определяется площадью контактного пятна, зависящей от природы НЧ, внешнего давления или внутренних напряжений. Проводимость же изолирующей прослойки сложным образом зависит от ее состава, толщины и материала самих частиц. В нашем случае будем полагать, что перенос заряда внутри кольцевого осадка отвечает системе контактов металл/диэлектрик (полупроводник)/металл.

При рассмотрении рис. 4 обращает на себя внимание существенное (примерно на два порядка) увеличение проводимости при переходе от олигохитозана к высокомолекулярному ХТЗ уже в случае исходной дисперсии с минимальным содержанием НЧ серебра. На наш взгляд, это, с большой степенью вероятности, связано с различиями в структуре и составе макромолекул этих полимеров. В частности, степень деацетилирования (**СД**) олигохитозанов (94 и 97%) заметно выше, чем СД высокомолекулярного ХТЗ (80%). Величина СД определяет плотность зарядов на цепи макромолекулы [20], и, казалось бы, олигохитозаны должны характеризоваться более высокой проводимостью. Однако их использование в форме хлоргидратов может полностью “уничтожить” это их преимущество. Кроме того, при синтезе ХТЗ с различной молекулярной массой используются разные катализаторы. Присутствие их примесей, особенно проводящих, может также влиять на проводимость межчастичных прослоек. И вспомним еще, что при синтезе НЧ серебра использовался Na_2CO_3. Его объемная концентрация в дисперсиях ниже соответствующей величины для ХТЗ примерно в 9 раз. Тем не менее, наличие в межчастичных прослойках относительно высокопроводящего, по сравнению с ХТЗ, карбоната натрия также может повышать проводимость этих прослоек.

Согласно [17] плотность туннельного тока определяется выражением

$$J = V\frac{(2m\varphi)^{1/2}}{d}\left(\frac{q}{h}\right)^2 \exp\left[-\frac{4\pi d}{h}(2m\varphi)^{1/2}\right], \qquad (2)$$

где V – приложенное напряжение, d – в нашем случае толщина полимерной прослойки (м), h – постоянная Планка (Дж с), m – масса покоя элек-

[2] В случае полупроводниковой прослойки возможен и другой механизм, обеспечивающий омическую проводимость (см. ниже).

трона (кг), φ – высота потенциального барьера при переходе электронов из металла в неметалл (эВ).

Отметим, что омическая проводимость может иметь место и в случае, когда справедливо следующее соотношение [17]:

$$J = qn_0\mu\frac{V}{d}, \quad (3)$$

где q – заряд электрона или дырки (Кл), n_0 – концентрация собственных носителей заряда ($м^{-3}$), μ – дрейфовая подвижность ($м^2$ $В^{-1}$ $с^{-1}$). Однако формула (3) отвечает условиям, когда плотность термически генерированных собственных носителей n_0 больше, чем плотность носителей, инжектированных из металлических электродов. Естественно, в случае диэлектрических пленок это условие не выполняется, но в случае полупроводниковых может иметь место.

Важно иметь в виду, что в ходе экспериментов определялся ток, проходящий через весь исследуемый участок кольцевого осадка при заданном приложенном напряжении. Этот ток является суммой токов, протекающих по совокупности цепочек, состоящих из НЧ серебра, разделенных полимерными прослойками. При этом приложенное напряжение раскладывается на падения напряжения на каждой межчастичной прослойке, входящей в состав цепочек. Указанные параметры (количество цепочек и межчастичных контактов в них) экспериментально определить крайне сложно, поэтому не представляется возможным сделать однозначный выбор в пользу выражения (2) или (3), анализируя полученные экспериментальные результаты.

Собственно говоря, в настоящем сообщении мы не ставили задачу определить механизмы проводимости кольцевых осадков. Однако, на наш взгляд, уместно привести здесь некоторые известные из литературы факты о проводимости тонких полимерных пленок.

Проводимость полимерных пленок обусловлена наличием в их объеме равновесных носителей зарядов, хотя их концентрация и очень мала. Также для аморфных полимерных материалов является типичным наличие ловушечных состояний в запрещенной зоне и их сильное влияние на транспорт носителей заряда [21]. В некоторых случаях эти состояния могут выступать в качестве донорных или акцепторных центров. Более того, в принципе, возможны варианты, когда из двух сопряженных макромолекул одна является источником электронов (донором), а другая – дырок (акцептором). В результате концентрация носителей в объеме полимерной пленки может заметно возрастать, что, в свою очередь, может привести и к смене механизма переноса зарядов, т.е. переходом от формулы (2) к (3).

В работе [22] для объяснения полученных экспериментальных результатов была развита модель стимулированной давлением инжекции носителей тока из металла в зону проводимости диэлектрика. Согласно этой модели сжатие полимеров вызывает распад поверхностных состояний, играющих роль акцепторов электронов. В результате этого при некотором критическом значении давления структура энергетических зон вблизи границы металл/диэлектрик оказывается благоприятной для инжекции носителей. В этой связи следует отметить, что, как указывалось в [10–13], на поверхности кольцевого осадка почти всегда наблюдаются трещины толщиной в несколько нанометров, причем их количество увеличивается с ростом концентрации НЧ и соответствующим увеличением высоты кольцевого осадка. Эти трещины образуются в результате испарения влаги из объема осадка, что приводит к его сжатию и возникновению внутренних напряжений. За счет этих напряжений подвергаются сжатию и сами частицы и соответственно межчастичные прослойки.

Рассмотрим теперь концентрационные зависимости проводимости, представленные на рис. 4. Принимая во внимание все изложенное выше, можно указать на следующие факторы, способствующие росту проводимости при увеличении C_{Ag}:

1) увеличение числовой концентрации НЧ серебра, приводящее к росту доли проводящей фазы в объеме кольцевого осадка,

2) уменьшение толщины межчастичных прослоек за счет увеличения числа центров адсорбции и гетерогенной кристаллизации и соответствующее увеличение проводимости прослоек (см. формулы (2), (3)) и измерительного участка в целом,

3) одноосное сжатие НЧ, также способствующее уменьшению толщины межчастичных прослоек и, возможно, инжекции носителей зарядов.

При анализе рис. 4 можно также отметить увеличение соотношения значений проводимости кольцевых осадков при минимальной и максимальной концентрации НЧ серебра для систем с высокомолекулярным ХТЗ и олигохитозанами. Это соотношение возрастает от двух порядков, как указывалось выше, до более чем трех порядков. На наш взгляд, это обусловлено увеличением вкладов второго и третьего факторов, способствующих росту проводимости осадков.

Представленные на рис. 4 зависимости демонстрируют влияние молекулярной массы ХТЗ и числовой концентрации НЧ серебра на проводимость измерительного участка кольцевого осадка. Но надо помнить, что проводимость осадка зависит и от площади его сечения, которая нетривиальным образом изменяется при варьировании указанных параметров (см. рис. 3).

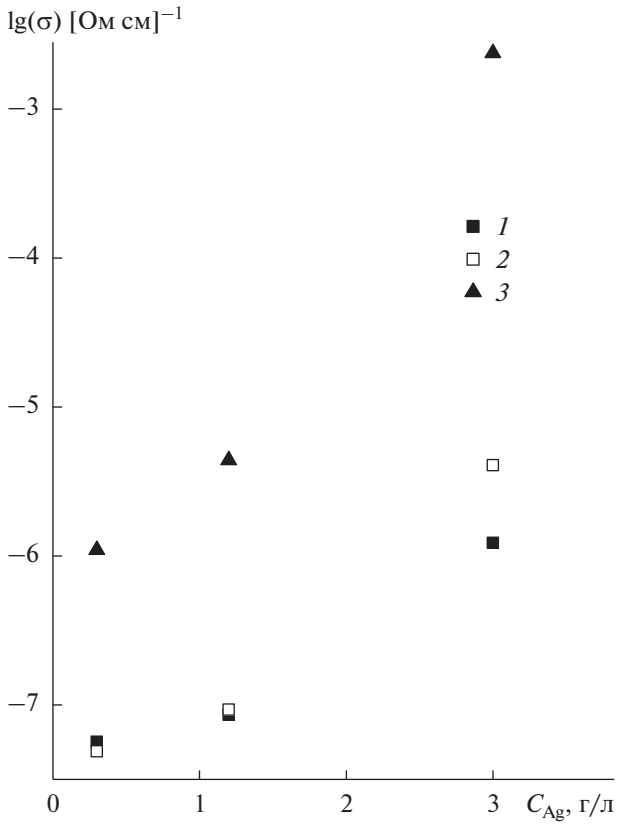

Рис. 5. Зависимости удельной проводимости кольцевых осадков от концентрации серебра в дисперсии C_{Ag} при $M_{ХТЗ}$ = 6 (*1*), 12 (*2*) и 311 кДа (*3*).

На рис. 5 представлены аналогичные зависимости для удельной проводимости, полученные с учетом данных о площади поперечного сечения кольцевых осадков. На качественном уровне они имеют вид, аналогичный зависимостям, представленным на рис. 4. А вот их количественные параметры – заметно другие с точки зрения значений соотношения проводимостей при минимальной и максимальной C_{Ag} для случаев высокомолекулярного ХТЗ и олигохитозанов. При минимальной концентрации C_{Ag} это соотношение равно одному порядку, а при максимальной – трем порядкам. Этот результат в определенной степени подтверждает высказанные выше предположения о более значительном влиянии второго и третьего факторов на рост проводимости кольцевого осадка при увеличении концентрации НЧ серебра в присутствии высокомолекулярного ХТЗ. Более пористые оболочки на поверхности НЧ, образующиеся при их исходной (минимальной) числовой концентрации, в большей степени изменяют свои геометрические и физические характеристики с ростом C_{Ag} в случае использования высокомолекулярного ХТЗ, чем в случае олигохитозанов. Что, собственно, и приводит к большему росту удельной проводимости осадка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза дисперсий НЧ серебра в водных растворах с использованием в качестве восстановителя и стабилизатора хитозана с различной молекулярной массой. Исследование полученных нанодисперсий свидетельствуют о незначительном влиянии молекулярной массы ХТЗ на средний диаметр НЧ, их числовую концентрацию и степень восстановления прекурсора ($AgNO_3$).

Анализ геометрических параметров и проводимости кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель указанных нанодисперсий, показал существенное количественное и качественное различие зависимостей этих параметров от C_{Ag} при использовании олигохитозанов и высомолекулярного ХТЗ.

Следует отметить, что НЧ могут формировать проводящий кольцевой осадок как самостоятельно, так и в составе различного рода агрегатов; их приток может происходить за счет латерального конвективного переноса и осаждения в результате броуновской диффузии и седиментации. Нельзя не учитывать и действие капиллярных и поверхностных сил. При этом наличие на поверхности НЧ серебра оболочек, образующихся за счет осаждения в результате адсорбции и кристаллизации присутствующих в дисперсионной среде компонентов реакционной смеси – Na_2CO_3 и ХТЗ, существенно усложняет картину формирования структуры и проводимости кольцевых осадков. Совокупность указанных обстоятельств не позволяет, к сожалению, на данном этапе исследований однозначно трактовать полученные в работе экспериментальные результаты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ и при частичной финансовой поддержке Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования ИФХЭ РАН за оборудование, предоставленное для проведения экспериментов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 263.
2. *Kulikov S.N., Lisovskaya S.A., Zelenikhin P.V., Bezrodnykh E.A., Shakirova D.R., Balgodatskikh I.V., Tikhonov V.E.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 74. P. 169.
3. Хитозан / Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр "Биоинженерия", 2013.
4. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. С.123.
5. *Суздалев И.П., Суздалев П.И.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 203.
6. *Куличихин В.Г., Еленский А.А., Харлов А.Е., Шабанов М.П., Ямпольская Г.П.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 222.
7. *Deegan R.G.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 475.
8. *Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 756.
9. *Popov Y.O.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. 036313.
10. *Высоцкий В.В., Ролдугин В.И., Урюпина О.Я., Зайцева А.В.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 173.
11. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 161.
12. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 695.
13. *Высоцкий В.В., Ролдугин В.И., Урюпина О.Я., Сенчихин И.Н., Зайцева А.В.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 578.
14. *Kulikov S., Tikhonov V., Blagodatskikh I., Bezrodnykh E., Lopatin S., Khairullin R., Philippova Y., Abramchuk S.* // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. P. 545.
15. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Гусельникова А.В., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 728.
16. *Высоцкий В.В., Дементьева О.В., Салаватов Н.А., Зайцева А.В., Карцева М.Е., Сапков И.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 652.
17. *Као К., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984.
18. *Высоцкий В.В., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. С. 312.
19. *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
20. *Rinaudo M.* // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. P. 603.
21. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1986.
22. *Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Овчинников А.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР. 1981. С. 1386.