

УДК 541(64+49):539.2

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛЕНКАХ И ПОКРЫТИЯХ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2019 г. А. А. Зезина^{a,b,*}

^a Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: aazezin@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.06.2019 г.

После доработки 04.07.2019 г.

Принята к публикации 11.07.2019 г.

Интерполиэлектролитные комплексы обладают высокой ионообменной емкостью, что делает возможным получение на их основе металлополимерных соединений и позволяет использовать для извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов. Осаждение и восстановление ионов металлов является основным методом получения наночастиц в полимерных матрицах. Настройка взаимодействия функциональных групп полианионов и поликатионов с ионами/поверхностью металлов обеспечивает широкие возможности для контроля структуры и размеров наночастиц и получения нанокомпозитов. В обзоре обсуждаются работы А.Б. Зезина, посвященные структуре и механизмам формирования металлополимерных комплексов в пленках и покрытиях интерполиэлектролитных комплексов, которые явились отправной точкой для разработки методов получения нанокомпозитов.

DOI: 10.1134/S2308112019060154

ВВЕДЕНИЕ

Металлосодержащие полимерные соединения обладают уникальными оптическими и электрофизическими свойствами, а также высокой химической, каталитической и антибактериальной активностью. Способность функциональных групп полиэлектролитов связывать ионы металлов обеспечивает перспективы для их использования в качестве ионообменных материалов, компонентов селективных мембранных и прекурсоров для синтеза нанокомпозитов [1–7]. Исследование металлополимерных комплексов открывает возможности для создания комплексных катализаторов, антибактериальных и антиканцерогенных препаратов [2, 8, 9]. Металлические наноструктуры являются перспективной основой для получения полосовых фильтров, нелинейных оптических устройств, сенсоров, биосенсоров и магнитных материалов [2, 5, 10–15]; большое внимание уделялось разработке каталитических систем [3, 16–19]. Металлополимерные нанокомпозиты на основе синтетических и природных макромолекул проявляют антибактериальные и фунгицидные свойства [20–23] и применяются для получения препаратов направленного действия. Синтез

наногибридных систем для диагностики и терапии рака относится к наиболее интенсивно развивающимся направлениям исследований последних лет [24, 25].

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) являются продуктами кооперативного взаимодействия звеньев полианионов и поликатионов. Эти соединения демонстрируют широкие возможности для использования в качестве флокулянтов и модификаторов поверхности [2, 6, 26–29]. Пример их успешного применения – закрепление почв [26] после инцидента на Чернобыльской АС для предотвращения загрязнения радионуклидами. ИПЭК могут содержать относительно большое количество ионов металлов (до 50 мас. %) [1, 2, 6, 7, 30], что определяет перспективы их использования для извлечения ионов металлов и для получения металлополимерных комплексов. Для формирования неорганических наночастиц заданного размера и пространственной организации в полимерных системах наибольшее распространение получили методы, основанные на восстановлении или осаждении ионов металлов [2–7]. Благодаря возможности управления взаимодействием функциональных групп полика-

Таблица 1. Сорбционные характеристики комплексов ПАК–ПЭИ

Ион металла	СОЕ, мас. %	СОЕ, мг-экв/г
Cu ²⁺	27	8.6
Co ²⁺	20	6.8
Ni ²⁺	20	6.8
Fe ²⁺	6	3.0
Ag ⁺	22	2.1

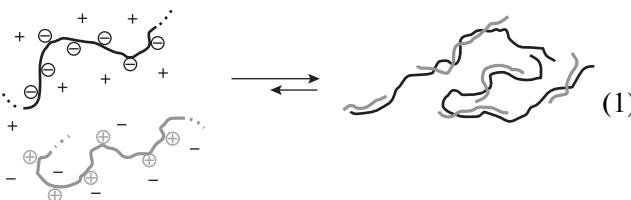
Примечание. СОЕ – статическая обменная ёмкость ионитов.

ионов и поликатионов с ионами/поверхностью металлов развитие синтеза металлических наноструктур связано с использованием ИПЭК как матриц для получения нанокомпозитов в полимерных растворах, дисперсиях, покрытиях и пленках [1–4, 6, 18, 23, 31–41].

Пленки ИПЭК обладают высокой диализной проницаемостью для низкомолекулярных полярных соединений и ионов и обеспечивают стабилизацию наночастиц. В последнее десятилетие большое внимание уделялось получению катализических, электрокатализических, магнитоактивных металлополимерных нанокомпозитов и бактерицидных материалов с использованием доступных подходов, основанных на восстановлении или осаждении ионов металлов непосредственно в покрытиях и пленках ИПЭК [1–4, 18, 23, 34, 37–51]. Исследования, проводимые под руководством и с участием А.Б. Зезина с 70-х годов XX века [1, 2, 6, 26, 28, 30, 52–61], заложили научные основы для получения металлополимерных комплексов и функциональных наноматериалов в пленках и покрытиях ИПЭК.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПЛЕНКАХ ИПЭК

Макромолекулы полиэлектролитов содержат ионогенные группы, способные к электролитической диссоциации в полярных средах, и являются водорастворимыми соединениями. Смешивание противоположно заряженных полиэлектролитов в водных растворах приводит к образованию ИПЭК [52, 53]:



Кооперативный характер взаимодействия противоположно заряженных мономерных звеньев обеспечивает стабильность ИПЭК [1, 2, 52, 60].

В широком диапазоне составов комплексы поликатион–поликатион образуют не растворимые в воде или в водно-органических средах образцы из-за взаимной блокировки ионогенных групп. Однако в кислых или щелочных средах и в концентрированных водных растворах солей кооперативное взаимодействие нарушается, что приводит к распаду ИПЭК.

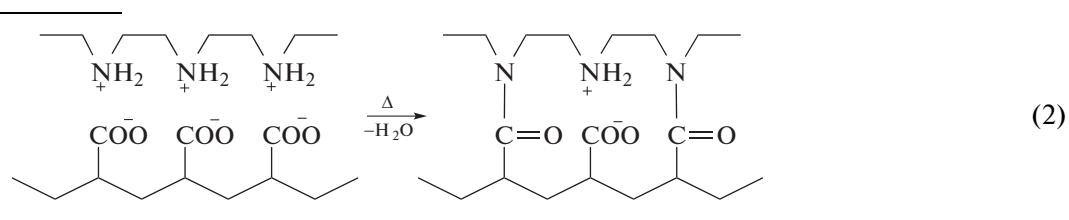
ИПЭК могут быть использованы для получения пленок толщиной от микронного до миллиметрового диапазона [1, 2, 59]. Для формирования пленок ИПЭК необходимо предотвратить неконтролируемое образование крупных агломератов, которое происходит непосредственно в результате смешивания водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов. Для этой цели могут быть использованы так называемые защитные растворители, которые подавляют диссоциацию поликислот и полиоснований (например, водные растворы муравьиной кислоты или аммиака) [1, 59]. Последующее испарение растворителей приводит к образованию пленок. ИПЭК можно получать не только в виде пленок, но формировать из них волокна и образцы другой формы, наносить в виде покрытий на материалы различного типа, включая уголь и силикагель [1, 2, 59]. Для получения ультратонких покрытий хорошо известен способ циклического послойного нанесения поликатионов и полианионов [62].

Функциональные группы ИПЭК во многих случаях являются лигандами для переходных и благородных металлов и позволяют получать металлополимерные комплексы с высокой концентрацией ионов металлов; возможно варьирование содержания ионов в полимерных матрицах. Различные сочетания синтетических и природных макромолекул полианионов (полиакриловая кислота, пектин, полистиролсульфоновая кислота, гиалуроновая кислота, гуминовая кислота) и поликатионов (полиэтиленимин, полиаллиамингидрохлорид, полидиаллилдиметиламмоний хлорид, хитозан) были использованы для получения пленочных и растворимых металлополимерных комплексов в матрицах ИПЭК [2–4, 28, 29, 35–39, 44–47, 49–51].

Однако наиболее подробно были изучены свойства ИПЭК полиакриловая кислота (ПАК)–полиэтиленимин (ПЭИ), который способен формировать тройные металлополимерные комплексы с высоким содержанием ионов металлов (табл. 1) [1, 2, 52, 53, 58, 59]. Работы [1, 2, 6, 30, 52–59], проводимые с участием А.Б. Зезина, были направлены на изучение механизмов формирования тройных металлополимерных комплексов и исследование их свойств. Пленки ИПЭК обладают высокой диализной проницаемостью для низкомолекулярных полярных соединений и солей [54, 55]. Эти свойства позволяют использовать

комплексы ПАК–ПЭИ для извлечения ионов металлов и в качестве прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов.

Пленки ПАК–ПЭИ в сухом состоянии являются хрупкими материалами, степень набухания полимерных комплексов в воде составляет около 160%. Вода и водно-органические смеси пластифицируют ИПЭК. Набухшие пленки характеризуются низкими значениями начального модуля ($\sim 10^{-2}$ МПа), высокими относительными удлинениями ($\sim 500\%$) и ползучестью [59]. Комплексы ПАК–ПЭИ, образованные слабыми полиэлектролитами, диссоциируют на составляющие полиэлектролиты как в кислых ($pH < 3$), так и в щелочных ($pH > 11.5$) средах, а также в растворах простых солей при их концентрации больше 0.5 моль/л. Способность солевых связей функциональных ПАК и ПЭИ образовывать ковалентные амидные связи между макромолекулами при температуре выше 150°C [58, 59, 61] (реакция (2)) кардинально повышает устойчивость ИПЭК по отношению к действию простых солей, а также ионов H^+ и OH^- .



Вулканизация комплексов протекает в твердой фазе стеклообразного ИПЭК и характеризуется полихронной кинетикой [57, 59, 61], которая заключается в ступенчатом протекании процесса при нагревании полимера. Для таких реакций степень конверсии можно легко контролировать путем изменения температуры процесса [57–59, 61]. При температуре $T = 150$ – $160^\circ C$ содержание амидных связей составляет 5%, при $T = 170$ – $180^\circ C$ – 15%, при $T = 190$ – $200^\circ C$ – 30%.

Повышение стабильности ИПЭК представляет актуальную задачу, поскольку обеспечивает их применение в качестве ионообменных материалов в щелочных и кислых средах и делает возможным их широкое использование для получения нанокомпозитных материалов путем осаждения или восстановления ионов металлов. Помимо стабилизирующего эффекта вулканизации пленок ИПЭК приводит к их значительному механическому упрочнению [59].

Высокая диализная проницаемость ИПЭК обеспечивает транспорт ионов металла в полимерные матрицы. Сорбция ионов из водных растворов благодаря простоте процедуры оказалась наиболее распространенным методом получения металлополимерных комплексов в пленках и покрытиях ИПЭК. Для пленок ПАК–ПЭИ толщиной 100–300 мкм использование гравиметрического анализа позволили получить количественные данные о связывании ионов металлов комплексами ПАК–ПЭИ [1, 2, 59]. Таблица 1 демонстрирует высокую сорбционную емкость ИПЭК для различных ионов металлов. Пленки ПАК–ПЭИ способны сорбировать ионы Cu^{2+} из растворов [1, 59] $Cu(NO_3)_2$ при концентрации меньше 10^{-5} моль/л. Обнаруженные эффекты определяют перспективу использования ИПЭК

для экстракции ионов металлов. Проведенные исследования показали возможность приготовления пленок ИПЭК с варьируемым содержанием ионов металлов в широком интервале концентраций. Альтернативный метод получения металлополимерных комплексов основан на послойном нанесении макромолекул, содержащих ионы металлов: было использовано циклическое нанесение комплексных металло-полимерных поликатионов ПЭИ– Ag^+ и полianiонов ПАК [47].

Широкие возможности применения ИПЭК как основы для создания ионообменных материалов и матриц для синтеза металл-полимерных нанокомпозитов стимулировали значительный интерес к исследованию механизмов сорбции ионов металлов и изучению формирования металлополимерных комплексов [1, 2, 30]. Сорбция ионов металлов часто сопровождается окрашиванием ИПЭК [1, 2, 60], что служит качественным индикатором образования металл-полимерных комплексов. Однако высокая интенсивность окраски, как правило, не позволяет использовать оптическую спектроскопию для исследования формирования металлополимерных комплексов в полимерных пленках. Особенности комплексообразования в тройных системах полианион–поликатион–ионы металлов были подробно исследованы с использованием ЭПР-спектроскопии на примере формирования комплексов парамагнитных ионов Cu^{2+} [30]. Использование этого метода позволило получить прямую информацию как о координации ионов металлов с функциональными группами ИПЭК, так и об их содержании и пространственном распределении в полимерных матрицах [1, 2, 41, 44, 30, 65, 69].

Исследование мультислойных покрытий полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ)–

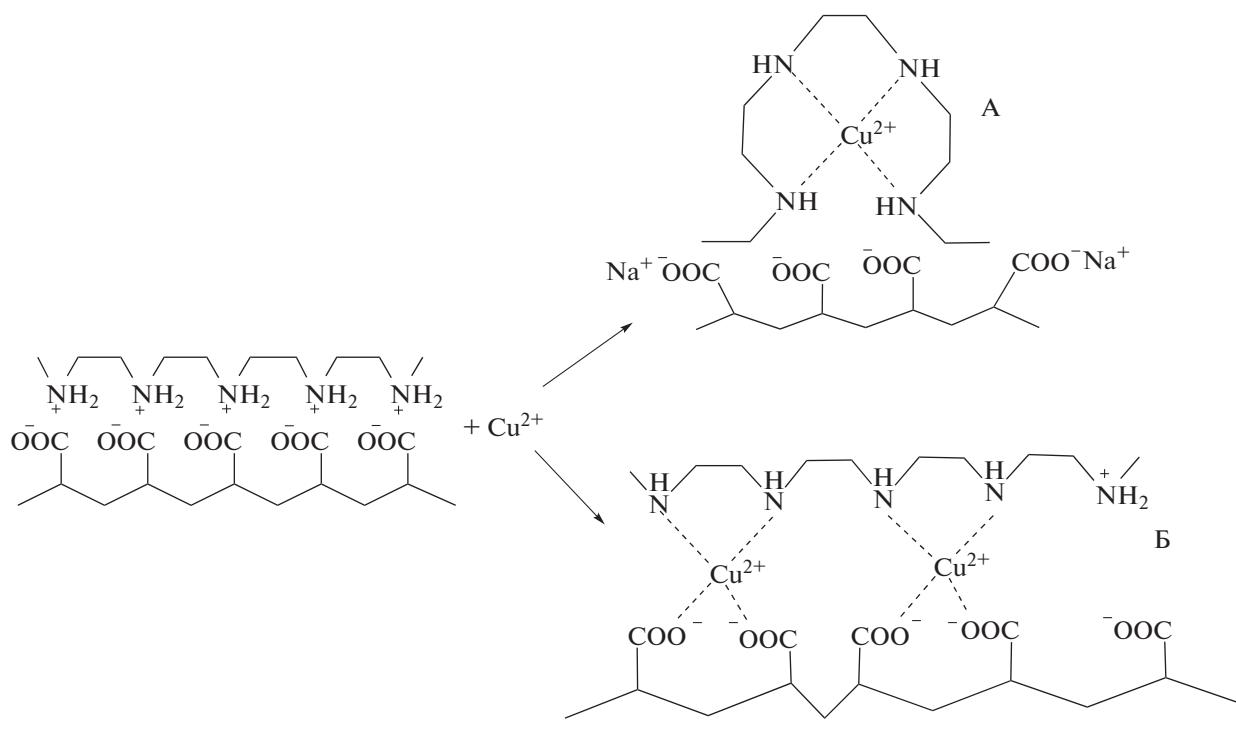
ПАК, ПЭИ–полистиролсульфоновая кислота (ПСС) и ПЭИ–ПАК с варьируемым количеством слоев полианион–поликатион методом ЭПР продемонстрировало влияние структуры комплекса (рис. 1) на механизмы сорбции ионов металлов в ИПЭК [44]. В полученных покрытиях в качестве внешних слоев наносили поликатионы. В комплексах ПДАДМАХ–ПАК ионы меди могут формировать комплексы только с карбоксилатными группами ПАК. В этом случае сорбция металлических ионов в ИПЭК отсутствовала, так как внешний слой ПДАДМАХ экранировал ионы меди от проникновения в многослойные покрытия. В комплексе ПЭИ–ПСС была обнаружена возможность включения ионов меди. Однако из-за невозможности комплексообразования Cu^{2+} с функциональными группами ПСС локализация сорбции металлических ионов происходила селективно во внешнем слое ПЭИ в покрытиях с количеством слоев от 1 до 5.

В стехиометрических комплексах ПАК–ПЭИ возможно формирование комплексов Cu^{2+} , включающие функциональные группы как ПЭИ, так и ПАК [30] (рис. 1в).

Для покрытий ПЭИ–ПАК спектры ЭПР показали возрастание интенсивности сигнала ионов меди с увеличением количества полиэлектролитных слоев от 1 до 11. Образование тройных комплексов приводит к доступности лигандных вакансий во всех слоях покрытий и позволяет получать покрытия с высоким содержанием ионов металлов.

Влияние условий синтеза металлополимерных комплексов на их структуру и содержание ионов меди было подробно изучено для комплексов ПАК–ПЭИ [1, 2, 30, 59]. Использование ЭПР спектроскопии показало, что лигандное окружение ионов металлов в ИПЭК зависит от соотношения групп ПАК и ПЭИ [2] (рис. 2).

В стехиометрических комплексах в зависимости от условий получения [30] Cu^{2+} могут находиться в двух типах лигандного окружения комплекс с четырьмя группами NH, стабилизованный двумя отрицательно заряженными карбоксилатными группами (структура А) или тройной комплекс с двумя группами NH и двумя группами COO^- (структуре Б).



Соотношение между структурами А и Б зависит от соотношения функциональных групп макромолекул и ионов меди и от pH раствора, из которого происходит сорбция ионов меди. При прочих равных условиях образование более устойчивого тройного комплекса является предпочтительным [2, 30].

Переход от интерполимерного комплекса ПАК–ПЭИ к металлополимерному комплексу сопровождается четырехкратным снижением набухания пленок в воде. Степень набухания у ИПЭК составляет 160 мас. %, у сшитого ИПЭК (10% амидных связей) – 44 мас. %, у металлополимерного комплекса (10 мас. % Ni^{2+}) – 42 мас. %, у металлополимерного комплекса (20 мас. % Ni^{2+}) – 36 мас. %.

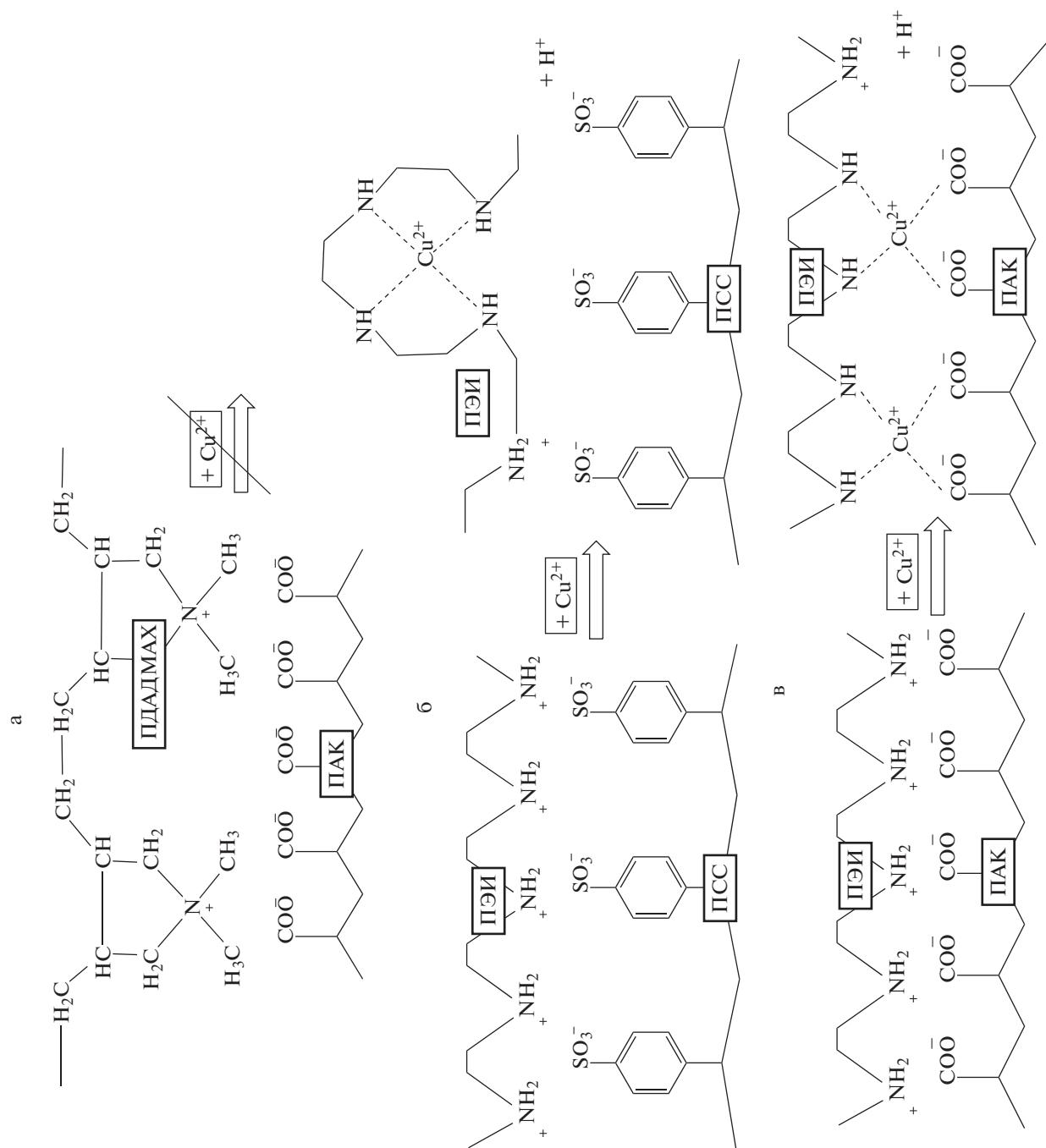


Рис. 1. Схема комплексообразования ионов Cu^{2+} с интерполимерными комплексами ПДАИМАХ–ПАК (а), ПЭИ–ПСС (б) и ПАК–ПЭИ (в) [44].

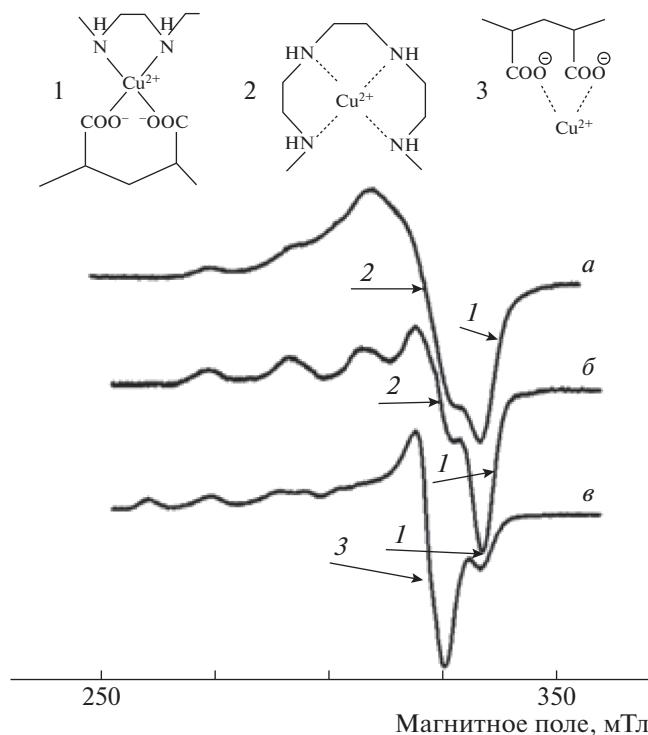


Рис. 2. Спектры ЭПР металлополимерных комплексов ПАК–ПЭИ– Cu^{2+} . Мольное соотношение звеньев ПАК : ПЭИ = –1 : 9 (а), 1 : 1 (б) и 9 : 1 (в). Стрелки показывают различное лигандное окружение ионов меди [2].

Соответственно значительно повышается прочность пленок, что увеличивает возможности использования ИПЭК для разработки экстрагирующих полимерных систем и их применения в качестве прекурсоров для получения неорганических наночастиц путем восстановления или окисления ионов металлов в матрицах металло-полимерных комплексов.

Ионы переходных металлов и серебра, сорбированные комплексами ПАК–ПЭИ, прочно удерживаются в комплексах ПАК–ПЭИ [1, 2, 59] за счет хелатирующего связывания функциональными группами. Ионообменная емкость для комплексов с максимальным содержанием для Cu^{2+} составляет 8.6 мг-эквивалент ионов меди на грамм (табл. 1), что практически соответствует расчетному значению содержания для структуры Б комплексов ПАК–ПЭИ– Cu^{2+} с полностью заполненными лигандными вакансиями. Таким образом, образующиеся металлополимерные комплексы характеризуются высокой регулярностью распределения ионов металлов в полиэлектролитной матрице. В спектрах ЭПР происходит постепенное увеличение ширины линий с ростом содержания ионов меди в матрицах ПАК–ПЭИ, что свидетельствует о равномерном распределении

ионов меди в пленках ИПЭК независимо от их содержания [1, 41]. Ионы металлов могут быть сорбированы из их низко концентрированных растворов, что делает возможным использовать ИПЭК (особенно вулканизированных ПАК–ПЭИ с высокой устойчивостью к кислым и щелочным средам) для разработки высокоэффективных доступных систем извлечения ионов металлов и их ионообменного концентрирования в аналитических целях.

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИПЭК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства полимерных нанокомпозитов определяются структурой наночастиц, их размерами и пространственной организацией в полимерной матрице [2, 3, 7]. Фактически востребован весь диапазон размеров наночастиц [3, 7, 15, 63]: от нанометров в катализических системах до десятков нанометров для магнитных материалов, нелинейных оптических устройств и биосенсоров. Взаимодействие макромолекул с поверхностью частиц являются важнейшим условием настройки размеров неорганических наноструктур [2, 3, 7, 16, 63, 64]. Сборка металлических наночастиц путем восстановления или осаждения ионов металлов служит универсальным методом контролируемого синтеза металлических наноструктур в полимерных системах благодаря возможности варьирования термодинамических и кинетических параметров синтеза [3, 5, 7, 16, 19, 40]. Перспективы использования полиэлектролитов в качестве прекурсоров для получения металлополимерных нанокомпозитов определяются способностью их функциональных групп связывать ионы металлов и обеспечивать стабилизацию наночастиц, поэтому пленки и покрытия поликатион–полианион широко применяются для синтеза функциональных нанокомпозитов [1–4, 18, 23, 33–51].

Для получения металлополимерных нанокомпозитов были использованы различные комбинации поликатион–полианион: ПАК–ПЭИ [1, 33, 37, 43, 45, 47]; пектин–ПЭИ [23, 38, 39, 46], ПАК–полиалиамиングидрохлорид [3, 35, 36, 50, 51], полистиролсульфонат–ПЭИ [44] и ПДАДМАХ–ПАК [3, 44], ПАК–хитозан [3]. Разнообразные сочетания макромолекул позволяют включать ионы металлов с высокой селективностью и настраивать взаимодействие групп полиэлектролитов с поверхностью наночастиц для контроля их размеров.

Метод “послойного” (циклического) нанесения макромолекул поликатионов и поликатионов является универсальным и вариабельным способом получения многослойных полиэлектролитных пленок и покрытий на различных подложках

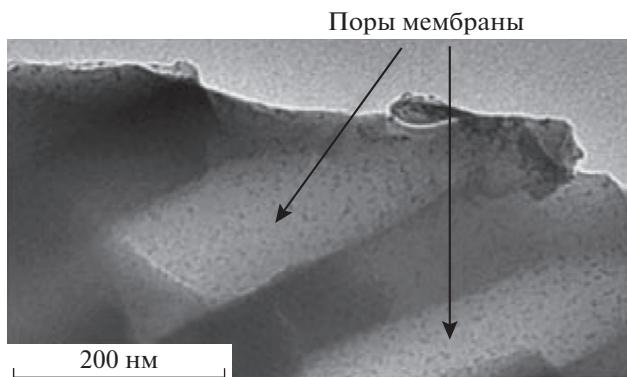


Рис. 3. Мембранные каталитические системы [18]: микрография пор мембрани оксида алюминия, модифицированной покрытием ПАК–полиаллиамин–гидрохлорид с наночастицами платины.

[40, 62]. С конца XX века эти ультратонкие покрытия широко использовались как матрицы для синтеза металлических наночастиц и получения функциональных нанокомпозитов [3, 4, 18, 19, 33, 45, 47–51]. Многочисленные исследования [3, 4, 18, 19, 33, 45, 47–51, 64], направленные на выяснения роли взаимодействия функциональных групп комплексов с поверхностью наночастиц и роли режимов сборки показали, что восстановление ионов металлов обеспечивает получение инкапсулированных наночастиц не только контролируемого размера, но и с разным пространственным упорядочениемnanoструктур [47, 51].

Синтез композитных материалов в полимерных покрытиях в значительной степени развивался благодаря спросу на новые катализитические системы [3, 18, 40, 49, 64]. Восстановление ионов платины (рис. 3) и золота в нанесенных на пористые материалы покрытиях различной структуры [3, 18, 49, 64] позволило получить мембранные катализаторы. Обнаружено, что помимо стабилизации наночастиц использование ИПЭК обеспечивает возможности для изменения полимерной матрицы вокруг каталитических участков и улучшение доступа к наночастицам [40].

Нанокомпозиты на основе покрытий ПАК–ПЭИ, полученные восстановлением ионов серебра, обнаружили электрокаталитическое поведение [47] и антибактериальную активность [44, 47]. В покрытиях ПАК–ПЭИ с наночастицами серебра, нанесенных на текстильные материалы (рис. 4), высокая антибактериальная активность сохраняется после пятикратного цикла стирок [44].

В последнее десятилетие интенсивно развиваются исследования, посвященные синтезу функциональных nanoструктур в пленках макромолекулярных комплексов различного химического состава с использованием процессов осаждения и восстановления ионов металлов [1, 2, 23, 34, 37–39, 41–46, 59, 60, 65]. Результаты исследований свойств ИПЭК и структуры металлополимерных комплексов, полученные А.Б. Зезиным с сотрудниками, инициировали работы по получению металлических наночастиц в комплексах ПАК–ПЭИ [1, 2, 59, 60]. Эти работы были направлены

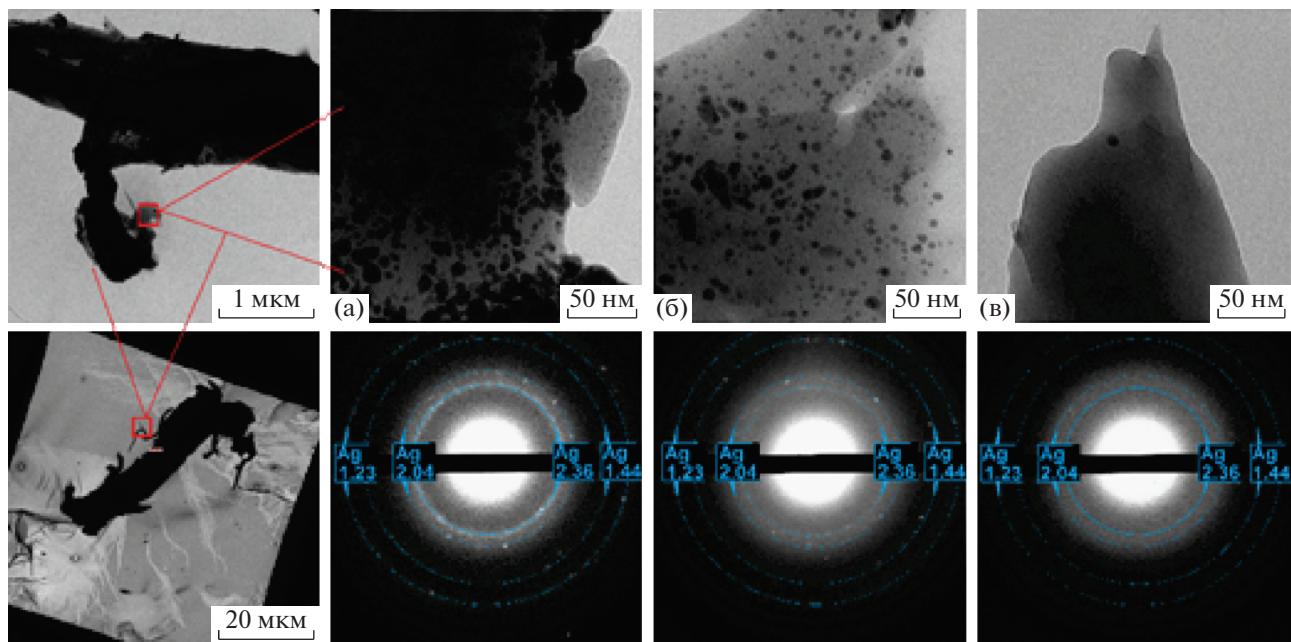


Рис. 4. Покрытия с наночастицами серебра [44] на волокнах текстильных материалов: ПЭМ-микрографии различного разрешения и микродифрактограммы покрытий ПАК–ПЭИ-Ag, облученных дозой 30 (а), 10 (б) и 5 кГр (в).

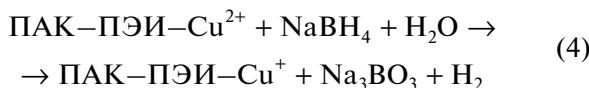
на выяснение механизмов, контролирующих сборку наноструктур в ИПЭК и исследования свойств нанокомпозитов. Нанокомпозиты, содержащие металлические наночастицы или их оксиды, были получены в полиэлектролитных пленках толщиной 100–300 мкм с помощью химических и радиационно-химических подходов.

Для комплексов ПАК–ПЭИ с ионами железа наночастицы были синтезированы в результате обменных реакций [60]. Выдерживание пленок ИПЭК в растворе NaOH приводит к появлению нанокластеров гидроксида железа, которые после высушивания пленок при 60–70°C образуют наночастицы оксида железа, иммобилизованные в пленке ПАК–ПЭИ:



Анализ результатов мессбауэровской спектроскопии обнаружил суперпарамагнитное состояние полученных ультрамалых наночастиц.

Структура и свойства полимер-неорганических гибридных материалов, полученных восстановлением ионов металлов, определяются способом получения и режимом процессов сборки наночастиц [1, 2, 59]. Химическое восстановление в водном растворе борогидрида натрия (мольное отношение $[\text{NaBH}_4] : [\text{Cu}^{2+}] = 2 : 1$), приводит к образованию наночастиц закиси меди размером около 10 нм [1, 59]:



Из-за относительно невысокого восстановительного потенциала NaBH_4 (−1.24 В) химическое восстановление приводит к получению комплекса ПАК–ПЭИ– Cu^+ (реакция (4)), который в щелочной среде превращается в композит, наполненный наночастицами закиси меди. Для комплексов пектин и ПЭИ [46] было обнаружено, что при многократном избытке NaBH_4 удается получать металлические наночастицы меди; формирование наночастиц металлической меди в полимерных системах через промежуточное образование закиси меди установлено в работах [65, 67, 69].

С использованием радиационно-инициированного восстановления были получены пленочные композитные материалы, содержащие металлические наночастицы меди, никеля серебра, золота и палладия. Уникальная способность ИПЭК стабилизировать наночастицы позволила изучить кинетику восстановления ионов металлов и формирование металлических наноструктур на разных стадиях в образцах, облученных различными дозами [2, 37, 42, 44, 45, 65, 69]. Пленки интерполиэлектролитных комплексов

облучали с использованием ускорителей электронов и источников рентгеновского и γ -излучения в водно-органических средах с содержанием этанола 10 об. %. В исследованных гетерогенных системах восстанавливающие продукты появляются в основном при радиолизе воды [1, 34, 37, 41, 42]:



Основными продуктами, которые образуются с наиболее высоким выходом, являются гидратированные электроны (восстанавливающие частицы), и выступающие как окислители радикалы $\cdot\text{OH}$:



Использование добавок спиртов (реакция (6)) приводит к акцептированию радикалов $\cdot\text{OH}$ и обеспечивает повышение эффективности формирования наночастиц, поскольку спиртовые радикалы ($E_0 = -1.5$ В для $\text{CH}_3 \cdot \text{CH(OH)}$) действуют как восстановители для ионов и кластеров металлов [17, 66]. После окисления спиртовых радикалов образуется слабый восстановитель – ацетальдегид [34, 42].

Формирование наночастиц [17, 66] включает в себя стадии зародышебразования и роста. На стадии зародышебразования происходит агрегация атомов и ионов в кластерах, последующие коалесценция и рост кластеров приводят к формированию наночастиц. Для атомов и кластеров окисительно-восстановительный потенциал значительно более отрицателен, чем для металлов в коллоидном состоянии [17, 66]. С увеличением размеров кластеров рост наночастиц может происходить и в присутствии слабых восстановителей [1, 17, 38, 40, 68].

Формирование наночастиц в пленках ИПЭК, облученных в водно-спиртовых смесях, определяется особенностями образования и транспорта продуктов радиолиза и миграцией ионов металлов в полимерной матрице. Исследование кинетики восстановления Cu^{2+} методом ЭПР обнаружило экстремально высокий выход радиационно-химического восстановления ионов металлов в комплексах ПАК–ПЭИ [1, 34, 41, 42, 69], что делает перспективным использование радиационно-химических подходов для получения металлических наноструктур в пленках ИПЭК. Объяснение этого явления заключается в следующем: в процессах восстановления принимают участие продукты радиолиза, образующиеся не только в набухшей пленке, но и в окружающем водно-спиртовом растворе.

Основными параметрами радиационно-химического синтеза, которые влияют на формирование наноструктур являются [34, 41]: изменение состава облучаемой среды, мощность дозы облучения, температура облучения, время облучения.

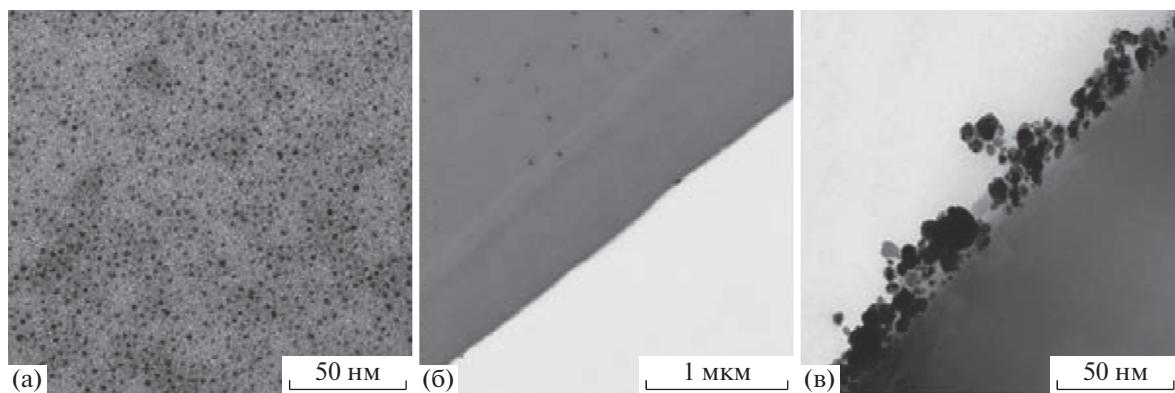


Рис. 5. Микрографии пленок стехиометрических комплексов ПАК–ПЭИ с Cu^{2+} после γ -облучения до дозы 250 кГр (а), облучения электронным пучком до дозы 200 кГр (б) и рентгеновского облучения до дозы 140 кГр (в). Исходное содержание Cu^{2+} 6 (а) и 4 мас. % (б, в) [34].

чения, а также проникающая способность излучения и различия в механизмах первичного поглощения излучения. Варьирование состава облучаемой среды приводит к изменению состава восстанавливющих продуктов и позволяет контролировать соотношение процессов образования и роста наночастиц [34, 41, 42]; в присутствии добавок слабого восстановителя (ацетальдегида) в пленках ИПЭК происходит формирование наночастиц меди и серебра более крупного размера.

Изменение параметров излучения – еще один эффективный способ контроля формирования металлических наноструктур. Высокая проникающая способность γ -излучения и ускорителей электронов обеспечивает равномерную генерацию активных частиц в облучаемой полимерной системе. Применение источников ${}^{60}\text{Co}$ с мощностью дозы 3.5 Гр/с для восстановления ионов в матрицах комплексов ПАК–ПЭИ позволило получить материал с наночастицами меди (рис. 5а), никеля и катализически активного палладия относительно небольшого размера (2–5 нм) [1, 41, 43], статистически распределенными в полимерных пленках. Повышение мощности дозы увеличивает вероятность процессов зародышеобразования [17] и способствует образованию актуальных для катализических материалов ультрамалых частиц. При облучении, пленок ПАК–ПЭИ, содержащих ионы меди, на ускорителе НИИЯФ МГУ с мощностью дозы 800 Гр/с наблюдалось образование частиц размера меньше 1.5 нм [34, 41].

Использование ускорителя ЭУ-4 с энергией электронов 250 кэВ позволяет реализовать различные режимы формирования наночастиц на поверхности и внутри пленки ИПЭК. В результате этого образование наноструктур происходит в зонах [34, 41], регулярно распределенных по толщине пленки (рис. 5б).

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом приводят к контрасту поглощения

энергии пленками с ионами металлов и водно-спиртовой средой и многократно увеличивает скорость образования восстанавливающих продуктов вблизи поверхности полимерных пленок [37]. В данном случае в интерполимерных и интерполиэлектролитных комплексах [34, 37, 41, 65] образуются металлические наноструктуры меди, серебра и золота с преимущественной или даже селективной локализацией в приповерхностных слоях пленок (рис. 5в). Локализация на поверхности полимерной матрицы наночастиц обеспечивает их доступность для реагента или детектируемого соединения и является актуальной задачей для разработки биосенсоров, катализаторов, систем очистки воды, а также антибактериальных препаратов.

Уникальные катализические, оптические и магнитные свойства стимулируют интерес к синтезу биметаллических наночастиц [17, 51, 71–73]. В полиэлектролитных матрицах такие частицы были получены с использованием циклов сорбции/восстановления ионов металлов. В многослойных покрытиях ПАК–ПЭИ магнитные материалы на основе наноструктур никеля были синтезированы на предварительно сформированных ядрах палладия [51]. Радиационно-химический подход обеспечил одностадийное формирование наночастиц ядро-оболочка Au/Cu , Ag/Cu и Ag/Ni , в пленках ПАК–ПЭИ [34, 45], содержащих два типа ионов металлов. Формирование биметаллических наночастиц в облученных пленках интерполиэлектролитных комплексов обеспечивает синтез наноструктур никеля диаметром 20–30 нм (рис. 6), что сопоставимо с размерами магнитного домена. Наночастицы такого размера могут быть использованы для получения магнитных материалов.

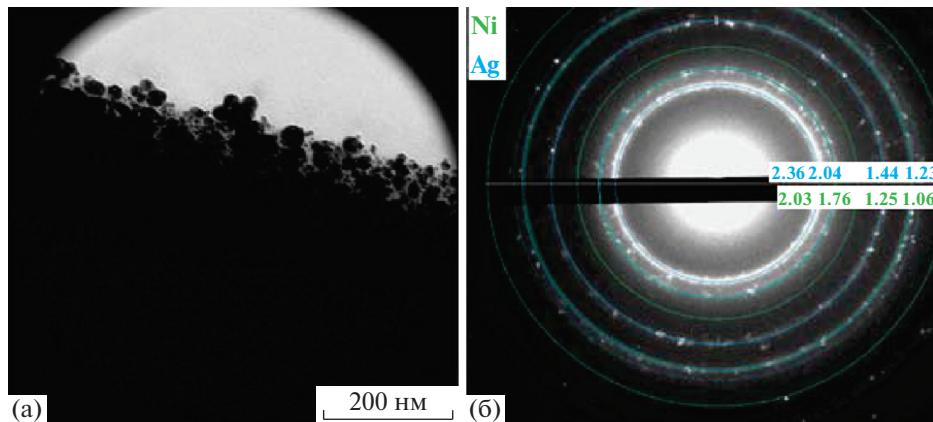


Рис. 6. Пленка с биметаллическими наночастицами структуры ядро/оболочка Ag/Ni: а – микрография, б – микродифрактограмма комплекса ПАК–ПЭИ с ионами Ag^+ (исходное содержание 1 мас. %) и Ni^{2+} (исходное содержание 20 мас. %), облученной рентгеновским излучением до дозы 340 кГр [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способность звеньев ИПЭК образовывать комплексы с ионами металлов определяет перспективы применения этих соединений для получения металлополимерных комплексов и металлополимерных соединений. Высокую актуальность представляют возможность разработки современных материалов для извлечения ионов металлов из водных растворов. Исследования, проведенные под руководством и при участии А.Б. Зезина, позволили установить механизмы комплексообразования в матрицах ИПЭК. Развивающие эти подходы работы последних лет [28, 29] были посвящены решению важных экологических проблем: связыванию токсичных тяжелых ионов из сельскохозяйственных почв. Интерполиэлектролитный комплекс ПАК–ПЭИ может формировать тройные металлополимерные комплексы и является примером одной из наиболее эффективных ионообменных систем. Вулканизация приводит к повышению стабильности комплексов ПАК–ПЭИ, что обеспечивает возможность использования ИПЭК в кислых и щелочных средах и при больших значениях ионной силы.

Пленки и покрытия ИПЭК обладают высокой диализной проницаемостью, что делает возможным осаждение и восстановление ионов металлов и широко используется для получения функциональных нанокомпозитов. Комплексы ПАК–ПЭИ способны включать высокие концентрации ионы благородных и переходных металлов, поэтому в течение последних десятилетий они применялись в качестве матриц для получения наночастиц металлов и полупроводников российскими и зарубежными исследователями.

Работы по исследованию факторов, контролирующих формирование наночастиц в пленках

ПАК–ПЭИ были инициированы А.Б. Зезиным в начале XXI века. Использование различных режимов осаждения и восстановления ионов металлов позволили получить материалы с варьируемым размером наночастиц практически всего нанометрового диапазона. Были получены композиты с наночастицами, статистически распределенными в полимерной матрице и материалы с регулярным пространственным расположением наночастиц меди, никеля, серебра, золота и палладия по толщине пленки и в приповерхностных слоях. Исследования обнаружили каталитическую и антибактериальную активность нанокомпозитных материалов. В зависимости от размеров наночастиц оксида железа и металлического никеля могут быть получены композиты как с суперпарамагнитными свойствами, так и магнитоуправляемые материалы.

Проведенные в течение более чем 40 лет результаты показали, что комплексы ПАК–ПЭИ могут быть использованы как универсальная платформа для получения функциональных материалов, а также как системы для исследования формирования металлополимерных комплексов и нанокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00608).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zezin A.B., Rogacheva V.B., Feldman V.I., Afanasiev P., Zezin A.A. // Adv. Colloid. Interface Sci.* 2010. V. 158. № 1–2. P. 84.
2. *Pergushov D.V., Zezin A.A., Zezin A.B., Müller A.H.E. // Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 255. P. 173.
3. *Bruening M.L., Dotzauer D.M., Jain P., Ouyang L., Baker G.L. // Langmuir.* 2008. V. 24. № 15. P. 7663.

4. Liu G., Dotzauer D.M., Bruening M.L. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 354. № 1–2. P. 198.
5. Koetz J., Kosmella S. *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Berlin: Springer, 2007.
6. Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2015. Part A. V. 226. P. 17.
7. Zezin A.A. // *Polymer Science C.* 2016. V. 58. № 1. P. 118.
8. Ortega-Ortiz H., Gutiérrez-Rodríguez B., Cadenas-Pliego G., Jimenez L.I. // *Braz. Arch. Biol. Technol.* 2010. V. 53. № 3. P. 623.
9. Wang R.M., He N.P., Song P.F., He Y.F., Ding L., Lei Z.Q. // *Polym. Adv. Technol.* 2009. V. 20. № 12. P. 959.
10. Kim B.H., Oh J.H., Han S.H., Yun Y.-J., Lee J.-S. // *Chem. Mater.*, 2012. V. 24. № 22. P. 4424.
11. Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X., Rotello V.M. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 5. P. 2739.
12. Singh S., Yadav B.C., Tandon P., Singh M., Shukla A.J., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D. // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 281. № 1. P. 166.
13. Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H. // *Talanta*, 2018. V. 184. P. 537.
14. Solodovnikov S.P., Bronshtein L.M., Platonova O.A., Loginova T.P., Yudanova E.A., Apresova M.A., Khotina I.A., Valetskii P.M. // *Polymer Science A.* 2013. V. 55. № 12. P. 749.
15. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. № 6. P. 489.
16. Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. № 5. P. 501.
17. Belloni J. // *Catal. Today* 2006. V. 113. № 3–4. P. 141.
18. Dotzauer D.M., Abusaloua A., Miachon S., Dalmon J.-A., Bruening M.L. // *Appl. Catal., B.* 2009. V. 91. № 1–2. P. 180.
19. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. № 1. P. 60.
20. Pozdnyakov A.S., Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Prozorova G.F. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 6. P. 1099.
21. Huang H., Yang X. // *Carbohydr. Res.* 2004. V. 339. № 15. P. 2627.
22. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I. // *Int. J. Nanomed.* 2014. V. 9. P. 1883.
23. Demchenko V., Riabov S., Rybalchenko N., Goncharenko L., Kobylinskyi S., Shtompel' V. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 96. P. 326.
24. Hema S., Thambiraj S., Shankaran D.R. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 18. № 8. P. 5171.
25. Katti K.V. // *J. Radioanalyst. Nuclear Chem.* 2016. V. 309. № 1. P. 5.
26. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Yaroslavov A.A., Topchiev D.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1991. V. 60. № 3. P. 288.
27. Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.M., Lunkwitz K. // *Colloid. Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 2. P. 125.
28. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydralieva K., Jorobekova S., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. // *Geoderma*, 2017. V. 307. P. 91.
29. Panova I., Drobayazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydralieva K., Jorobekova S., Yaroslavov A. // *Land Degrad. Dev.* 2019. V. 30. P. 337.
30. Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
31. Schacher F., Betthausen E., Walther A., Schmalz H., Pergushov D.V., Müller A.H.E. // *ACS Nano* 2009. V. 3. № 8. P. 2095.
32. Schacher F.H., Rudolph T., Drechsler M., Müller A.H.E. // *Nanoscale*. 2011. V. 3. P. 288.
33. Lei Z., Wie X., Zhang L., Bi S. // *Colloid. Surf. A*. 2008. V. 317. № 1–3. P. 705.
34. Zezin A.A., Klimov D.I., Zezina E.A., Mkrtchyan K.V., Feldman V.I. // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.030>
35. Bakar A., Dyo V., Zezin A.A., Abramchuk S.S., Güven O., Feldman V.I. // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. № 4. P. 211.
36. Bakar A., Güven O., Zezin A.A., Feldman V.I. // *Radiat. Phys. Chem.* 2014. V. 94. P. 62.
37. Feldman V.I., Zezin A.A., Abramchuk S.S., Zezina E.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. № 14. P. 7286.
38. Demchenko V., Riabov S., Shtompel' V. // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. P. 235.
39. Demchenko V.L., Shtompel' V.I. // *Polymer Science, Ser. B*. 2014. V. 56. № 6. P. 927.
40. Shi X., Shen M., Mühwald H. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. № 10. P. 987.
41. Zezin A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Ivanchenko V.K., Zezina E.A., Shmakova N.A., Schvedunov V.I. // *Polymer Science C*. 2011. V. 53. № 1. P. 61.
42. Zezin A.A., Feldman V.I., Zezina E.A., Belopushkin S.I., Tsybina E.V., Abramchuk S.S., Zezin S.B. // *High Energy Chem.* 2011. V. 45. № 2. P. 99.
43. Zezin A.A., Feldman V.I., Shmakova N.A., Valueva S.P., Ivanchenko V.K., Nikanorova N.I. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 2007. V. 265. № 1. P. 334.
44. Klimov D.I., Zezina E.A., Lipik V.C., Abramchuk S.S., Yaroslavov A.A., Feldman V.I., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Zezin A.A. // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 162. P. 23.
45. Klimov D.I., Zezina E.A., Zezin S.B., Yang M., Wang F., Shvedunov V.I., Feldman V.I., Zezin A.A. // *Radiat. Phys. Chem.* 2018. V. 142. P. 65.
46. Demchenko V., Shtompel' V., Riabov S. // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 75. P. 310.
47. Dai J., Bruening M.L. // *Nano Lett.* 2002. V. 2. № 5. P. 497.
48. Lavalle P., Boulmedais F., Ball V., Mutterer J., Schaaf P., Voegel J.-C. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 253. № 1–2. P. 49.
49. Macanás J., Ouyang L., Bruening M.L., Muñoz M., Remigy J.-C., Lahitte J.-F. // *Catal. Today* 2010. V. 156. № 3–4. P. 181.
50. Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 3370.

51. Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. // *Chem. Matter.* 2003. V. 15. № 1. P. 299.
52. Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Sov. Sci. Rev. B.* 1982. V. 4. № 9. P. 207.
53. Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 118.
54. Калюжная Р.И., Волынский А.Л., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Разводовский Е.Ф., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 71.
55. Калюжная Р.И., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Разводовский Е.Ф., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2786.
56. Кабанов Н.М., Кожевникова Н.А., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1891.
57. Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Комаров В.С., Разводовский Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. Р. 2637.
58. Комаров В.С., Рогачева В.Б., Беззубов А.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 784.
59. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Valueva S.P., Nikonorova N.I., Zancohova M.F., Zezin A.A. // *Nanotechnol. Russ.* 2006. V. 1. № 1–2. P. 191.
60. Suzdalev I.P., Maksimov U.V., Prusakov V.E., Matveev V.V., Imshennik V.K., Novochihin S.V., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Valueva S.P. // *Nanotechnol. Russ.* 2008. V. 3. № 11–12. P. 729.
61. Комаров В.С., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1629.
62. Decher G. // *Science.* 1997. V. 277. № 5330. P. 1232.
63. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Colloids Surf. A.* 1999. V. 151. № 3. P. 399.
64. Bhattacharjee S., Dotzauer D.M., Bruening M.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 10. P. 3601.
65. Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk S.S., Feldman V.I., Zezin A.A. // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 158. P. 115.
66. Ershov B.G. // *Russ. Chem. Bull.* 1994. V. 43. № 1. 16.
67. Zezin A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Danelyan G.V., Dyo V.V., Plamper F.A., Müller A.H., Pergushov D.V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 17. P. 11490.
68. Murray R.W. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 7. P. 2688.
69. Zezin A.A., Feldman V.I., Dudnikov A.V., Zezin S.B., Abramchuk S.S., Belopushkin S.I. // *High Energy Chem.* 2009. V. 43. № 2. P. 100.
70. Wang Y., Asefa T. // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 10. P. 7469.
71. Duan D., Liu H., You X., Wei H., Liu S. // *J. Power Sour.* 2015. V. 293. P. 292.
72. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M., Grabowska E. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 229. 80.
73. Menezes W.G., Zielasek V., Dzhardimalieva G.I., Ponomogailo S.I., Thiel K., Woehrle D., Hartwig A., Baumer M. // *Nanoscale* 2012. V. 4. № 5. 1658.