

Формування наночастинок срібла в неіоногенних полімерних матрицях різної молекулярної структури

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Т.Г. Єжова, Ю.В. Конько, В.А. Чумаченко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
60, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

*Методом радикальної полімеризації був отриманий ряд кополімерів з різною внутрішньомолекулярною структурою, визначені їхні молекулярні характеристики та показана можливість їх використання як матриць для *in situ* синтезу наночастинок срібла. Встановлені фактори, які визначають принципову можливість отримання стабільних колоїдів срібла з вузьким розподілом наночастинок за розміром. Встановлено, що з підвищенням температури *in situ* синтезу наночастинок срібла зростає їхній розмір і покращується полідисперсність, причому за високих температур утворення наносистем відбувається тільки за наявності полімерів розгалуженої будови.*

Ключові слова: поліакриламід, декстран, розгалужений полімер, наночастинка срібла.

Вступ.

Серед наносистем останнім часом все ширше використовуються наночастинок благородних металів, перш за все як селективні високоактивні катализатори та сорбенти, як сенсори нелінійно-оптичних середовищ, а також як біологічно активні агенти [1, 2]. Унікальність саме наночастинок (НЧ) срібла полягає в тому, що вони проявляють значні бактерицидні та антивірусні властивості, причому, бактерицидна та антивірусна активність значно вища саме у НЧ срібла, у порівнянні з солями срібла, оскільки у них різко збільшується площа поверхні. Крім того, НЧ срібла не токсичні, не імуногенні та біосумісні, тому знаходять використання в біомедичних об'єктах як біомаркери та біосенсори [3, 4].

Серед методів отримання НЧ срібла переважають методи, які базуються на відновленні іонів срібла в розчинах за наявності високомолекулярних сполук як стабілізаторів [5]. Золі срібла, які утворюються за цих умов, представляють собою комплекси макромолекул з металічними наночастинами, стабілізованими за рахунок нековалентних (електростатичних, гідрофобних і т. д.) взаємодій полімерних ланцюгів з поверхнею наночастинок [6, 7]. Вони мають значну стійкість до агрегації та окиснення, оскільки саме макромолекули полімерів утворюють захисні екрани навколо цих частинок. Розмір частинок металів у таких золях становить від одного до десяти нанометрів і характерною особливістю для них є вузьке розподілення частинок за розмірами.

Відомо також, що властивості цих золів сильно залежать від розмірних характеристик наночастинок

і будови екрануючого їх полімеру [8]. У зв'язку з цим, однією з важливих проблем розвитку нанотехнологій є пошук підходів, які б дали змогу контролювати розміри наноструктур у процесі синтезу. Не менш важлива проблема – збереження стійкості наносистем протягом тривалого часу. Саме для вирішення цих завдань і використовуються полімери різної хімічної будови.

Як макромолекулярні екрани використовували, в основному, лінійні гомополімери та природні полімери і тільки останнім часом почали з'являтися окремі роботи з використання блоку-кополімерів, але при цьому зовсім відсутні дослідження взаємозв'язку між будовою макромолекулярного ланцюга та властивостями отримуваних золів металів [9–11].

Тому метою нашої роботи було дослідження впливу внутрішньомолекулярної структури полімерної матриці на процес формування НЧ срібла та їхню стабільність у часі.

Експериментальна частина.

Синтез і характеристика полімерних матриць різної архітектури.

Для *in situ* синтезу НЧ срібла використовували синтезовані нами неіоногенні полімерні матриці на основі поліакриламід (ПАА) [12–16]. Розгалужені полімери були отримані шляхом прищепленої кополімеризації ПАА на декстран з молекулярною масою (M_w) $2 \cdot 10^4$ та $7 \cdot 10^4$ (далі Д20 і Д70) з використанням окисно-відновної системи $\text{Ce}^{(IV)}/\text{HNO}_3$. Отримані кополімери в подальшому позначені як Д20-ПАА та Д70-ПАА. Лінійні полімери на основі ПАА були

Таблиця 1. Молекулярні параметри полімерних матриць

Зразок	$M_w \cdot 10^{-6}$	R_g , нм	$R_g^2/M_w \cdot 10^3$
Д70-ПАА	2,15	112,8	5,92
Д20-ПАА	1,60	83,6	4,38
ПАА	1,40	99,2	7,02

M_w – середньовагова молекулярна маса, визначена методом світлорозсіювання (LS); R_g – радіус інерції; R_g^2/M_w – фактор компактності.

синтезовані шляхом радикальної полімеризації акриламиду за аналогічних умов з використанням окисно-відновної системи $Se^{(IV)}/HNO_3$. Для ідентифікації синтезованих зразків і визначення їхніх молекулярних параметрів застосовували ЯМР спектроскопію на ядрах 1H , гель-проникну хроматографію (SEC) і віскозиметрію, методики детально описані в роботах [12, 14, 16], а результати подані в табл. 1.

Висока молекулярна маса прищепленого кополімеру (табл. 1) і порівняно низька M_w основного декстранового ланцюга (20000 і 70000) дає змогу зробити висновок, що синтезовані кополімери зіркоподібні. Основна відмінність у макромолекулярній будові синтезованих кополімерів полягає у різній відстані між щепленнями. Для зразка Д20-ПАА в порівнянні зі зразком Д70-ПАА вона менша у 3,5 раза, що може впливати на конформацію прищеплених ланцюгів. У роботі [17] нами було показано, що у кополімері Д20-ПАА прищеплені ланцюги мають достатньо витягнуту конформацію (worm-like), яка не змінюється по мірі віддалення від місця щеплення. Для зразка Д70-ПАА реалізується два типи конформації: наближена до статистичного клубка – на значній відстані від основи та більш витягнута біля місця щеплення (рис. 1).

Отже, молекулярні параметри кополімерів декстран-ПАА у розчині визначаються вихідною будовою макромолекули. Зменшення відстані між щепленнями призводить до зміни конформації прищеплених ланцюгів.

Як видно із табл. 1, полімерні матриці відрізнялись між собою наявністю чи відсутністю розгалужень, M_w , розміром макроклубка у розчині (R_g) та його компактністю (R_g^2/M_w).

Синтез і характеристика наночастинок срібла, отриманих за наявності полімерних матриць різної структури.

На сьогодні існує багато різноманітних способів отримання наноструктур у полімерних системах [1, 4]. Кожен з методів утворення НЧ має свої переваги та недоліки, обирається певний спосіб залежно від бажаних кінцевих властивостей наносистеми: агрегатного стану, розміру, форми та дисперсності частинок.

Найбільш перспективним напрямом нанохімії є *in situ* синтез наночастинок у полімерних матрицях, тобто відновлення іонів металів у розчинах полімерів [7,

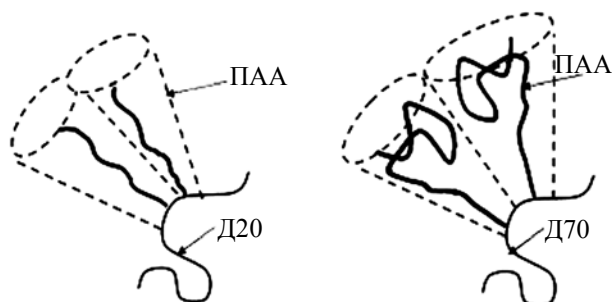
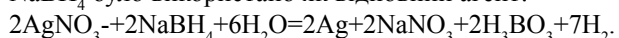


Рис.1. Схематичне зображення фрагмента макромолекули Д20-ПАА та Д70-ПАА

10]. При такому синтезі НЧ металів макромолекули не тільки стабілізують дисперсні системи, а й беруть безпосередню участь в їх формуванні, контролюючи форму частинок, що ростуть [1]. Крім того, експериментальні роботи [10, 11] свідчать про те, що за рахунок абсорбції захисних полімерів на відновлюваних іонах виникають сприятливі умови для одночасної появи великої кількості зародків. Тобто, відновлюваний метал більшою мірою йде на формування зародків, у той час, як на збільшення їхніх розмірів припадає тільки невелика частина.

В нашій роботі як хімічний відновник був використаний гідротетраборат натрію, концентрація якого залишалась сталою для всієї серії експериментів з метою дослідження впливу саме структури полімеру на процес формування НЧ срібла. Використання як відновника саме гідротетраборату натрію було зумовлено тим, що, як показали попередні дослідження, за його наявності отримують НЧ срібла з вузьким розподілом за розмірами та величиною 10–20 нм [4, 5, 7]. Концентрацію полімеру змінювали в діапазоні 0,001–0,040 г/100мл, мольне відношення мономерних ланок полімерів до кількості введених іонів срібла становило 3 та 5.

НЧ срібла були синтезовані у матрицях лінійного та розгалуженого ПАА за температури 20, 40 і 80 °С. $NaBH_4$ було використано як відновний агент:



In-situ синтез НЧ срібла проводили за базовою методикою:

0,25 мл 0,3М $AgNO_3$ додавали до 5 мл водного розчину полімеру ($C=0,5$ г/л) і перемішували 20 хв. Потім додавали 5 мл 0,1 М розчину $NaBH_4$. Утворення НЧ срібла було ідентифіковано за переходом прозорого розчину в темно-коричневий з червоним відтінком після додавання $NaBH_4$. Стабільність утворених наносистем контролювали протягом 12 міс. Результати спостережень наведені в табл. 2

Попередній аналіз стабільності отриманих колоїдів срібла було проведено візуальним методом. Як показали візуальні спостереження, забарвлення системи після додавання відновника до розчинів всіх досліджуваних полімерів змінювалось від червоного

Таблиця 2. Стабільність систем полімер–наночастинки срібла при зміні концентрації введеного полімеру

Зразок	Концентрація, г/100мл						
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4
ПАА-Г	-	-	-	-	-	-	-
Д70-ПААГ	-	+	+	+	+	+	+
Д20-ПААГ	+	+	+	+	+	+	+

* + – стабільна система, – – нестабільна система.

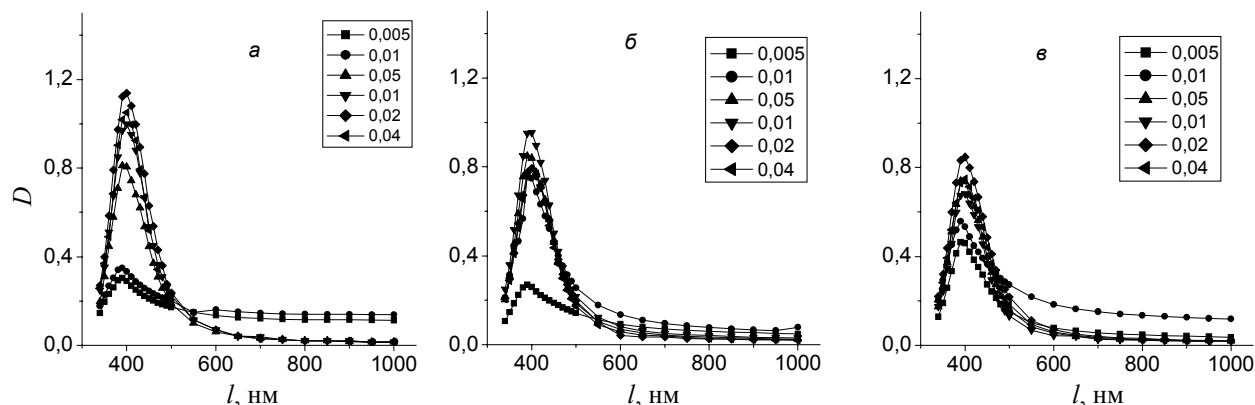


Рис. 2. Спектри поглинання нанодисперсій срібла, отриманих за різних концентрацій ПАА (а), Д70-ПАА (б) і Д20-ПАА (в)

(темно-коричневого) до світло-жовтого, що попередньо свідчить про утворення стабільних дисперсій срібла.

Подальші дослідження стійких колоїдів срібла (коли не спостерігали появу осаду) проводили методом UV-Vis спектрофотометрії. UV-Vis спектри були записані з використанням Varian Cary 50 Scan UV-Visible спектрофотометра. Вихідні колоїди срібла були розведені до проведення спектральних вимірювань.

Відомо [18], що властивості колоїдних розчинів, у тому числі і НЧ срібла, визначаються можливістю коагуляції та перекристалізації, тобто агрегативною та седиментаційною стійкістю. Відомі властивості кластерів і НЧ срібла дають змогу співвіднести положення та форму смуг у спектрах поглинання зі ступенем агрегації та формою частинок металів. Методом UV-Vis спектрофотометрії були отримані спектри поглинання досліджуваних систем срібло–полімер, які подані на рис. 2.

Встановлено, що для всіх наносистем срібла в спектрах поглинання спостерігається плазмовий резонанс в області 380–400 нм, причому його інтенсивність залежить від концентрацій розчинів використаних полімерів. Відомо [18, 19], що положення та форма смуг у спектрах поглинання співвідносяться зі ступенем агрегації та формою частинок металів. Виходячи з цього, можна стверджувати, що нами були отримані НЧ срібла сферичної форми з розмірами до 10–20 нм. Встановлено, що зі збільшенням концентрації полімеру кількість НЧ срібла зростає до певного значення, після якого збільшення концентрації полімеру приводить до зменшення кількості наночастинок.

На рис. 3 наведені спектри поглинання НЧ срібла, синтезованих у лінійній та розгалужених матрицях, а в табл. 3 – їхні спектральні параметри.

У розгалужених полімерних матрицях утворюються

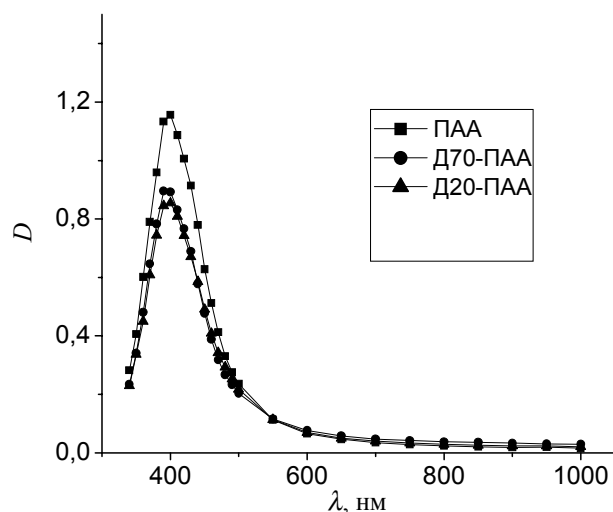


Рис. 3. Спектр поглинання нанодисперсій срібла, синтезованих у полімерних матрицях різної будови. ($C_{\text{пол}} = 0,02$ г/100 мл)

Таблиця 3. Спектральні параметри наносистем

Зразок	Положення максимуму, нм	Інтенсивність максимуму	Напівширина максимуму, нм
ПАА	390	1,156	98
Д70-ПАА	380	0,896	95
Д20-ПАА	380	0,855	102

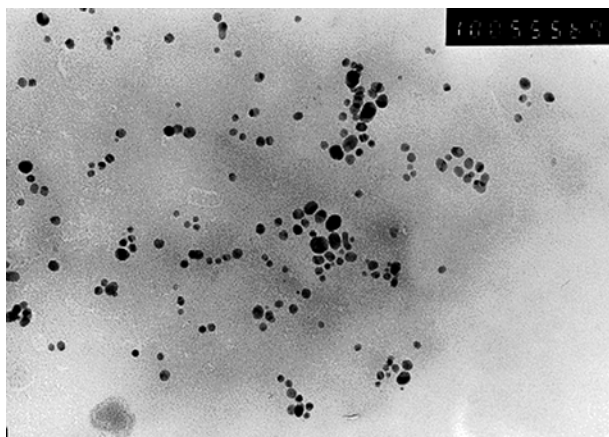


Рис. 4. TEM мікрофотографія НЧ срібла (збільшення 100000)

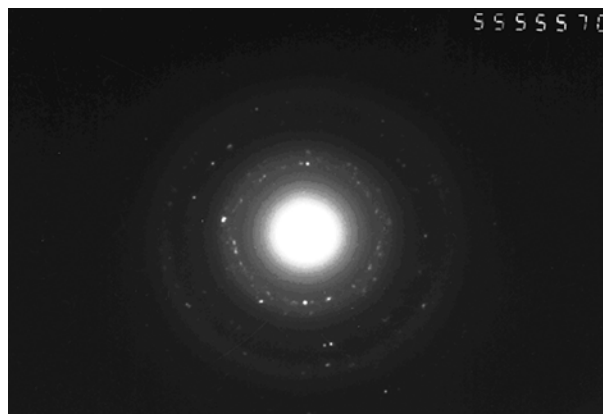


Рис. 5. Дифракція електронів на НЧ срібла

менші за розмірами частинки, ніж у лінійному ПАА, про що свідчить зсув максимуму плазмового резонансу в низькохвильову область. Інтенсивність плазмового резонансу дещо вища для наносистем, синтезованих за наявності лінійного ПАА, проте полідисперсність НЧ срібла нижча для систем, синтезованих у розгалуженій полімерній матриці Д70-ПАА. Порівняння спектральних параметрів для розгалужених полімерних матриць різної компактності (табл. 1) свідчать, що зі збільшенням компактності полімерного зразка (зразок Д20-ПАА) зростає полідисперсність НЧ срібла.

Для підтвердження попередніх висновків про розмір НЧ срібла, отриманих *in situ* в полімерних матрицях, були проведені дослідження синтезованих наносистем методом просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ). Ідентифікацію НЧ срібла і вимірювання їхнього розміру було виконано за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності (ТЕМ) і дифракцією електронів (JEOL

(Japan) Jem-1000СХП). Зразки було підготовлено розпиленням розведеного золя на мідну сітку та проаналізовано.

Мікрофотографії (рис. 4) підтверджують утворення частинок сферичної форми з розміром 10–20 нм. Дані дифракції електронів (рис. 5) підтверджують, що на мікрофотографіях є саме НЧ срібла. Співставлення розрахованих відстаней між площинами з табличними даними показує, що типи кристалічної ґратки металічного срібла є 200 та 222.

Стабільність наносистем срібла у часі.

Седиментаційна стабільність наносистеми – одна з важливих характеристик при її практичному використанні. Стабільність синтезованих наносистем срібла визначали вимірюванням спектрів поглинання в день отримання НЧ (1 день), на 2, 3, 10 день і через 1, 2 та 3 міс.

У наносистемі, синтезованій в лінійній полімерній матриці ($C=0,005$ г/100мл), на другий день з'явився чорний осад у невеликій кількості, що проявлялося у

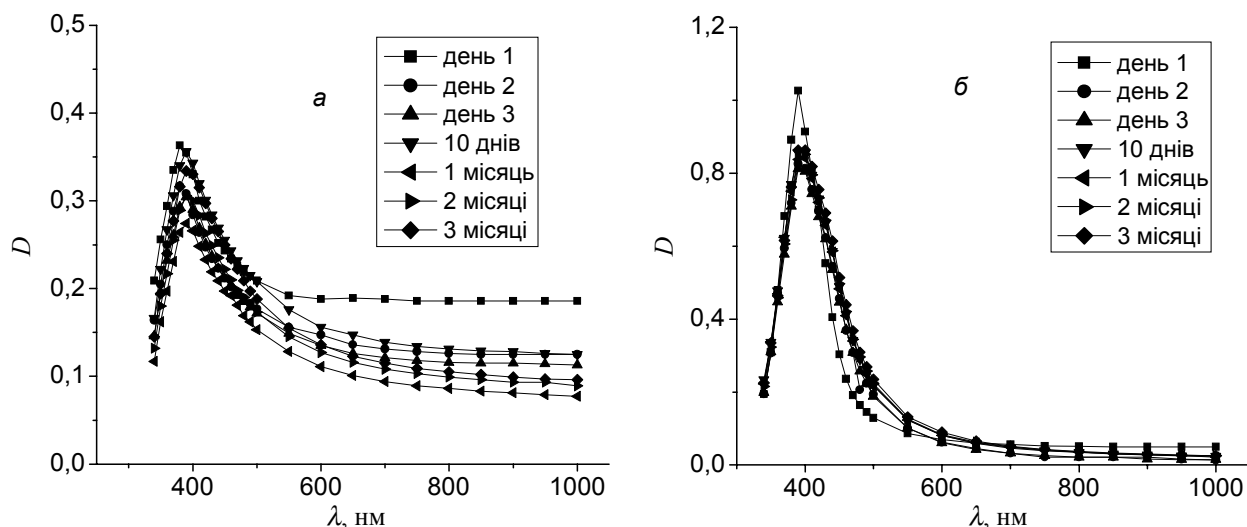


Рис. 6. Спектри поглинання наносистеми ПАА-срібло за концентрацій: 0,005 г/100 мл (а) та 0,05 г/100 мл (б)

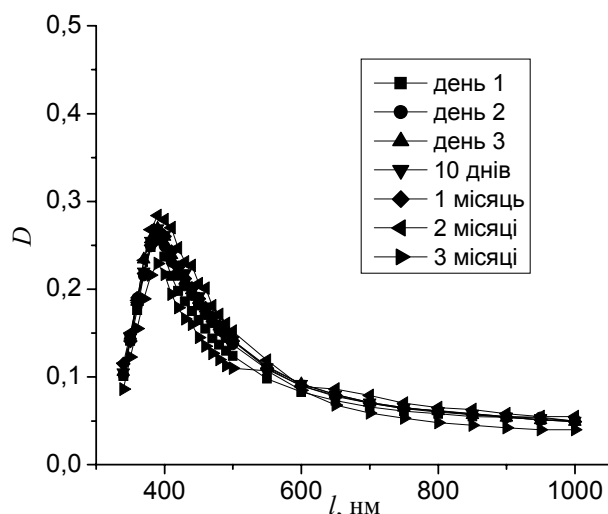


Рис. 7. Спектр поглинання наносистеми Д70-ПАА – срібло ($C_{\text{Д70-ПАА}} = 0,005 \text{ г / 100 мл}$)

зміні форми спектра плазмового резонансу в області 600–1000 нм (рис. 6а). Решта систем з використанням полімеру ПАА була седиментаційно стійкою в часі (рис. 6б). Незначний зсув максимуму поглинання з часом у більш високохвильову область свідчить про наявність агрегації в системі, проте протягом 3 міс. появу осаду не спостерігали.

У випадку використання розгалужених полімерних матриць у всьому діапазоні концентрацій седиментація системи не відбувалася протягом всього часу спостереження (3 міс.). Спектри поглинання наносистем у динаміці часу спостереження наведені на рис. 7 і 8.

Вплив температури реакційного середовища при in-situ синтезі наносистеми на її характеристики.

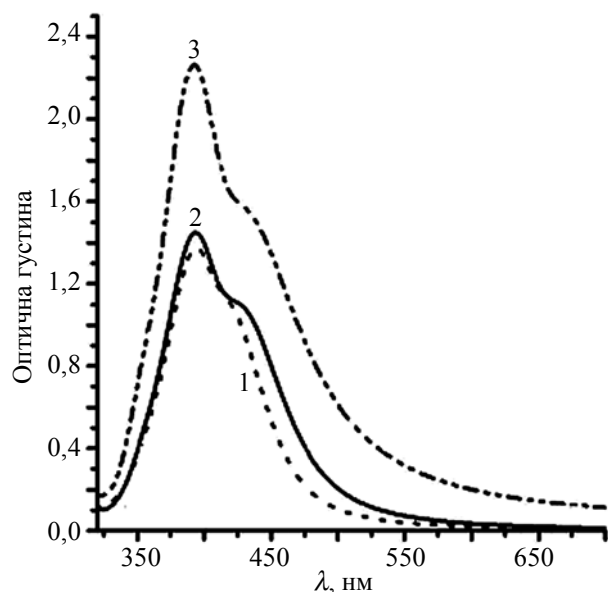


Рис. 9. Спектр поглинання наносистем срібла за наявності ПАА за температури: 20 (1), 40 (2) і 80 °С (3)

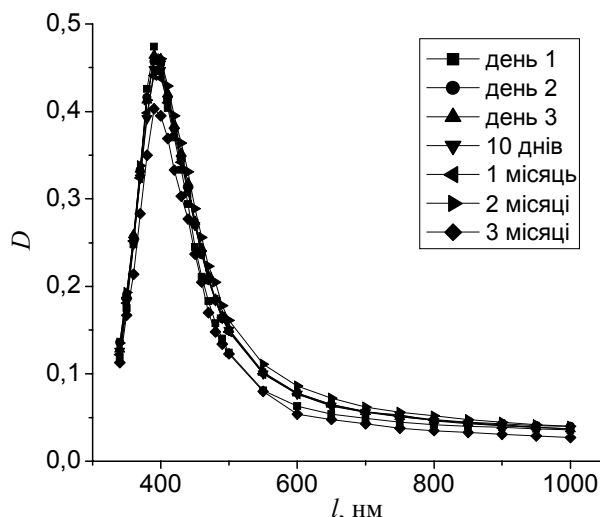


Рис. 8. Спектр поглинання наносистеми Д20-ПАА – срібло ($C_{\text{Д20-ПАА}} = 0,01 \text{ г / 100 мл}$)

Досліджено вплив температури на процес синтезу НЧ срібла у полімерних матрицях різної архітектури. Синтез проводили за описаною вище методикою за температури 20, 40 і 80 °С.

За наявності лінійного ПАА інтенсивність плазмового резонансу для отриманих наносистем значно зменшується за підвищення температури (рис. 9). НЧ срібла, синтезовані за температури 80 °С в ПАА матриці були нестабільними, спостерігалось утворення осаду одразу після проведення синтезу. Для кополімерів, навпаки, спостерігали більш інтенсивне поглинання за зростання температури синтезу (рис. 10).

Всі наносистеми були стабільними (відсутність осаду) в досліджуваному інтервалі температур. Для обох полімерних матриць, як лінійних, так і розгалужених,

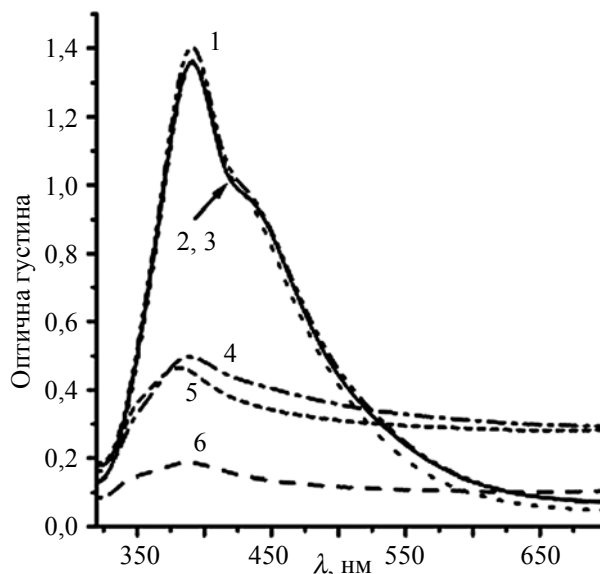


Рис. 10. Спектри поглинання наносистем срібла, отримані за різних температур за наявності Д70-ПАА (1–3) та Д20-ПАА (4–6)

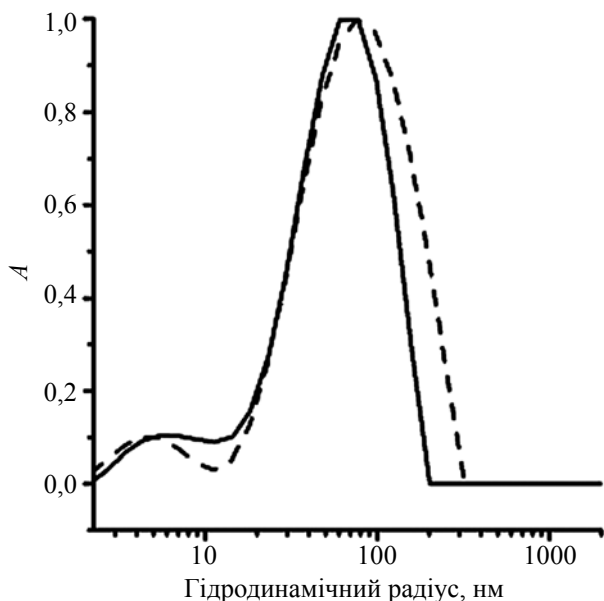


Рис. 11. Розподіл НЧ срібла за розмірами за наявності ПАА (1) та Д70-ПАА (2) за температури 80 °С

спостерігали виникнення плеча на кривій поглинання в довгохвильовій області, але для розгалужених полімерів плече ставало більш чітко вираженим у випадку підвищених температур, що вказує на зростання розміру частинок за рахунок їх агрегації.

Для підтвердження розмірних характеристик НЧ срібла, отриманих за наявності полімерних матриць лінійної та розгалуженої будови, був використаний метод динамічного світлорозсіювання (DLS). Вимірювання розміру частинок було проведено з використанням An ALV5000 autocorrelator (ALV, Langen, Germany). Spectra Physics 2020-2W argon ion laser ($\lambda = 514,5$ нм) діяв як джерело когерентного випромінювання.

Література

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
2. Mustafa M. Demir, Yusuf Z. // *Macromol. Chem. Phys.* -2008. -**209**. - P. 508–515.
3. Ju-Young Kim, Dong-Hyun Shin, Kyo-Jin Ihn. // *Macromol. Chem. Phys.*- 2005. – **206**. P. 794–800.
4. Бройнштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // *Успехи химии*.-2004, -**73**, №5.-С. 542.
5. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М. // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*.-2009. -**12**. P. 48-55.
6. Romaskevicius T., Sedlevicius M., Budriene S., Ramanavicius A., Ryskevicius N., Miasojedovas S., Ramanaviciene A. // *Macromol. Chem. Phys.* -2011.-**212**. -P. 2291-2299.
7. Литманович О.Е., Панусов И.М. // *Высокомолекуляр. соединения*. - 1999. – **41**, № 11. - С. 1824-1830.

Автокореляційну функцію інтенсивності розсіяного частинками світла було виміряно за кута розсіювання 40 і 140° та проаналізовано за допомогою програмного забезпечення CONTIN.

Як видно із рис. 11, для досліджуваних наносистем срібла, синтезованих у ПАА та Д70-ПАА матрицях, спостерігали максимуми за 6 і 9 нм відповідно. Проте максимум для наносистеми, синтезованої в ПАА, набагато ширший. Інтенсивні піки з максимумами за 70 і 78 нм відповідають полімерній компоненті наносистем і гідродинамічним радіусам макромолекул ПАА та Д70-ПАА, ці результати добре узгоджуються із даними SEC для полімерних матриць (табл. 1).

Висновки.

Методом радикальної полімеризації був отриманий ряд полімерів з різною внутрішньою молекулярною структурою, визначені їхні молекулярні параметри та показана можливість їх використання для синтезу наночастинок срібла. Дослідження наносистем срібла, синтезованих за наявності полімерних матриць різної структури, показали, що отримані наночастинки срібла мають сферичну форму з розмірами 10–20 нм, причому ефективність їх утворення та стабільність у часі залежить від молекулярних параметрів полімерної матриці. Показана можливість отримання стабільних наносистем срібла в широкому температурному інтервалі. Встановлено, що за підвищення температури зростає розмір наночастинок срібла та покращується їхня полідисперсність, причому за високих температур утворення наносистем відбувається тільки за наявності полімерної матриці розгалуженої будови.

Робота виконана за фінансової підтримки гранту NATO CLG 984241.

8. Yuan Jiayin, Wunderb Stefanie, Warmuthb Franziska, Lu Yan. // *Polymer* – 2012. – **53**. - P. 43-49.
9. Bokern S., Getze Ju., Agarwal S., Greiner A. // *Polymer*. -2011.-**52**.- P. 912-920.
10. Si Wu, Jing Shena, Jintang Huang, Yeping Wu, Zhoushun Zhanga, Yanlei Hu, Wenxuan Wua, Wenhao Huangb, Keyi Wangb, Qijin Zhanga. // *Polymer*. -2010.-**51**. - P. 1395-1403.
11. Akcora P., Briber R., Kopynas P. // *Polymer* -2009.-**50**. - P. 1223-1227.
12. Куцевол Н.В., Безугла Т.М., Безуглий М.Ю. // *Полімер. журн.* - 2012.- **4**, №3. – С. 220-230.
13. Kutsevol N., Bezugla T., Bezuglyi M., Rawiso M. // *Macromol. Symp.* - 2012. - 317. - P. 82-90.
14. Куцевол Н.В., Сушко Р.С., Мельник Н.П. // *Полімер. журн.* - 2008.- **30**.- С. 163-168.
15. Kutsevol N., Soushko R., Shyichuk A., Melnyk N. // *Molecular Liquids and Mol. Cryst & Liq.* - 2008. - **483**. - P. 71-77.

16. Куцевол Н.В., Безуглий М.Ю., Колендо О.Ю., Мельник Н.П. // Полімер. журн.- 2010. – **32**, № 2. - С. 158-165.
17. Kutsevol N., Guenet J.M., Melnyk N., Sarazin D., Rochas C. // Polymer.- 2006. - **47**. – P. 2061-2068.
18. Еришов Б.Г. // Рос. хим. журн. - 2001. - **53**. – С. 20-30.
19. Manniledam Kavitha, Manas R. Parida, Edamana Prasad, Vijayan C., Deshmukh P.C. // Macromol. Chem. Phys. - 2009. - **210**. - P. 1310-1318.

Надійшла до редакції 24 грудня 2012 р.

Формирование наночастиц серебра в неионогенных полимерных матрицах разной молекулярной структуры

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Т.Г. Ежова, Ю.В. Конько, В.А. Чумаченко

Национальный университет имени Тараса Шевченко
60, ул. Владимирская, Киев, 01033, Украина

Методом радикальной полимеризации был получен ряд сополимеров с разной внутримолекулярной структурой, определены их молекулярные характеристики и показана возможность их использования как матриц для in situ синтеза наночастиц серебра. Установлены факторы, которые определяют принципиальную возможность получения стабильных коллоидов серебра с узким распределением наночастиц по размерам. Установлено, что с увеличением температуры in situ синтеза наночастиц серебра увеличивается их размер и улучшается полидисперсность, причем при высоких температурах образование наносистем происходит лишь в присутствии полимеров разветвленного строения.

Ключевые слова: полиакриламид, декстран, разветвленный полимер, наночастица серебра.

Formation of silver nanoparticles into nonionic polymer matrices of various molecular structure

N.V. Kutsevol, N.P. Melnyk, T.G. Ejova, Yu.V. Konko, V.A. Chumachenko

Taras Shevchenko National University
60, Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine

Branched copolymers dextran-polyacrylamide and linear polyacrylamide were obtained using radical polymerization method. Their molecular parameters were determined and the ability to use them as matrices for in situ synthesis of silver nanoparticles it was shown. The factors allow to obtain the stable silver colloids with narrow distribution in size were established. The temperature increasing leads to silver nanoparticles formation bigger in size and with wider polydispesity. Nanopsystem formation observes at high temperature only in branched polymer matrices.

Key words: polyacrylamide, dextran, branched copolymers, silver nanoparticles.