УДК 542.9:678.745.8

Синтез полімерів

Формування наночастинок срібла в іоногенних полімерних матрицях різної молекулярної структури

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ю.В. Конько, С.О. Філіпченко

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

Проведено порівняльні дослідження ефективності використання іоногенних розгалужених полімерів і лінійного гідролізованого поліакриламіду як матриць для in situ синтезу наночастинок срібла. Показано, що внутрішньомолекулярна структура іоногенної матриці впливає на розмір синтезованих наночастинок срібла, а також на стабільність золів срібла у часі.

Ключові слова*:* поліакриламід, декстран**,** іоногенний полімер, наночастинка срібла.

Вступ.

Серед способів отримання наносистем благородних металів (найчастіше срібла) переважають методи, які базуються на відновленні іонів цих металів у розведених розчинах високомолекулярних сполук [1, 2]. Макромолекули полімерів впливають на процеси утворення частинок металів, контролюючи їхні розмір і форму, створюючи захисні екрани навколо наночастинок за рахунок специфічних взаємодій з їхньою поверхнею, і агрегація наносистеми не відбувається. Отже, дисперсна фаза золів, отриманих у розчинах полімерів, представляє собою нанокомпозит полімер–метал, який включає частинки металу і макромолекули.

Встановлено, що каталітичні, оптичні та інші властивості таких нанокомпозитів залежать не тільки від розмірних характеристик наночастинок металів, а й від будови екрануючого їх полімеру (полімерної матриці) [3]. Як полімерні матриці використовуються як неіоногенні, так і поліелектролітні полімери [4, 5]. У попередніх наших роботах досліджено вплив внутрішньомолекулярної структури синтезованих нами розгалужених неіоногенних полімерних матриць на основі кополімерів декстрану (Д) і поліакриламіду (ПАА) на процес формування наночастинок срібла, а також їхню стабільність у часі [6, 7]. Було показано [8, 9], що введення іоногенних груп змінює внутрішньомолекулярну структуру розгалуженого полімеру, тому важливо було отримати іоногенні полімерні матриці різної архітектури та оцінити вплив цього фактора на можливість отримання золів металів, оцінити розподіл наночастинок за розмірами та їхню стійкість до агрегації в часі.

Експериментальна частина.

Синтез і характеристика іоногенних полімерних матриць різної архітектури.

Іоногенні полімерні матриці різної архітектури було отримано лужним гідролізом зіркоподібних кополімерів декстран–поліакриламід (Д-ПАА) та лінійного ПАА. Синтез і характеристику неіоногенних розгалужених полімерів Д-ПАА детально описано в [6–8]. Поліакриламідні ланцюги прищеплювали на декстран з $M_w = 2\cdot10^4$ та $M_w = 7\cdot10^4$ (далі Д20 і Д70) радикальною полімеризацією з використанням окисно-відновної системи $Ce^{(IV)}/HNO_3$ як ініціатора. За умовами синтезу полімери Д-ПАА повинні мати по 5 прищеплених ПАА ланцюгів [8]. У подальшому зразки позначені як Д20-ПАА та Д70-ПАА, відповідно до молекулярної маси декстрану, на який проводили прищеплення ПАА (табл. 1). Лужний гідроліз розгалужених полімерів і лінійного ПАА проводили протягом 60 хв. за T=323 К (C_{NaOH} = 0,1 моль/л). Ступінь гідролізу було визначено методом потенціометричного титрування. Гідролізовані зразки в подальшому позначено як Д20(70)-ПАА-Г і ПАА-Г (табл. 2).

ІЧ-спектроскопічні дослідження гідролізованого та

Таблиця 1. Молекулярні параметри неіоногенних полімерних матриць

Зразок	$M_w\cdot10^{-6}$	R_g, нм	$R_g^2/M_w\cdot10^3$
Д70-ПАА	2,15	112,8	5,92
Д20-ПАА	1,60	83,6	4,38
ПАА	1,40	99,2	7,02

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

Таблиця 2. Ступінь гідролізу кополімерів Д20(70)-ПАА та ПАА

Зразок	Ступінь гідролізу, %
Д70-ПАА- Г	43
Д20-ПАА- Г	40
ПАА-Г	34

 © 2013 Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ю.В. Конько, С.О. Філіпченко

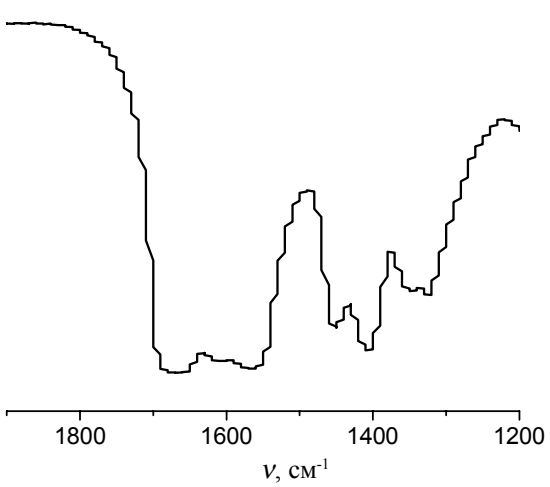

Рис. 1. Фрагмент ІЧ-спектра гідролізованого зразка Д70-ПАА- Г ($t_{гідр.}$ = 60 хв.)

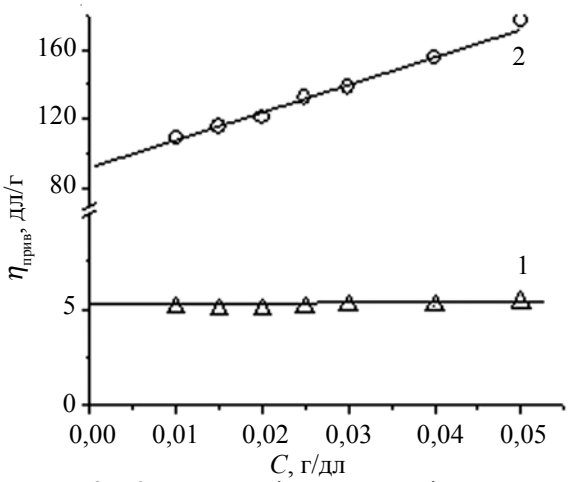

Рис. 2. Концентраційна залежність $\eta_{прив}$ для кополімеру Д70-ПАА неіонної (*1*) і іонної форми (*2*) $t_{гідр}$= 60 хв

вихідного зразка показали, що ІЧ-спектри кардинально відрізняються тільки в області Амід 1 (1650–1660 см$^{-1}$, валентні коливання СО) та Амід 2 (1615 см$^{-1}$, деформаційні коливання NH), де є характерні смуги поглинання ПАА-компоненти кополімеру, функціональні групи якої при лужному гідролізі можуть перетворюватися в карбоксилатні групи. Для гідролізованого зразка також з'являється нова смуга коливання 1540 см$^{-1}$, яка відповідає коливанням карбоксилат іона (COO^-). Динаміку змін в області спектра, де проявляються коливання функціональних груп прищеплених ланцюгів, подано на рис. 1 для зразка Д70-ПАА. Вищі ступені гідролізу розгалужених кополімерів у порівнянні з лінійним ПАА (табл. 2) визначаються високою локальною концентрацією функціональних груп прищеплених ПАА ланцюгів. Як видно з табл. 1, відношення R_g^2/M_w значно менше за величиною для розгалужених полімерів, ніж для лінійного ПАА, тому їхня компактність вища, що узгоджується з теоретичними уявленнями [10]. Особливістю розгалужених поліелектролітів Д20(70)-ПАА є відсутність поліелектролітного ефекту на концентраційній залежності приведеної в'язкості (рис. 2), який притаманний лінійним полімерам. Очевидно, що за наявності заряду на прищеплених ПАА ланцюгах зіркоподібні макромолекули кополімерів Д20(70)-ПАА набувають максимально розгорнутої конформації, яка не змінюється при розведенні розчину. Відсутність температури склування на ДСК термограмах аж до температури розкладу полімеру підтверджує максимально розгорнуту жорстку конформацію полімерних ланцюгів у розгалужених кополімерах аніонної форми, а для неіонних аналогів кополімерів фіксувався чіткий α-перехід за T_g=198,9 (ΔC_p=0,835 Дж/(г·°С)).

Наночастинки срібла (НЧ Ag) було синтезовано в розчині іоногенних полімерних матриць за температури 20 °С з використанням $NaBH_4$ як відновлювального агента за реакцією:

$2AgNO_3+2NaBH_4+6H_2O=2Ag+2NaNO_3+2H_3BO_3+7H_2$.

In-situ синтез НЧ Ag проводили за такою методикою:

0,25 мл 0,3М $AgNO_3$ додавали до 5 мл водного розчину полімеру (C=0,001–0,040 г/100мл) і перемішували протягом 20 хв. Потім додавали 5 мл 0,1 М розчину $NaBH_4$. Утворення наночастинок ідентифікували за переходом прозорого розчину в темно-коричневий з червоним відтінком після додавання $NaBH_4$. Стабільність утворених наносистем контролювали протягом 12 міс. Стабільних золів срібла на першому етапі визначали візуально: при утворенні чорного осаду вважали, що система нестабільна. Стабільні золі (без осаду) використовували для подальших досліджень (табл. 3).

Відомо, що введення іоногенних груп у макромолекулу полімеру приводить до її розгортання в розведеному розчині, що, в свою чергу, збільшує доступність функціональних групп для іонів срібла. Проте очевидно, що різниця поведінки лінійного зразка ПАА-Г і розгалужених поліелектролітів полягає у тому, що при взаємодії з іонами срібла іоногенні группи "закриваються",

Таблиця 3. Стабільність систем іоногенний полімер–НЧ Ag залежно від концентрації полімерної матриці

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

* плюс – стабільна система; мінус – нестабільна система.

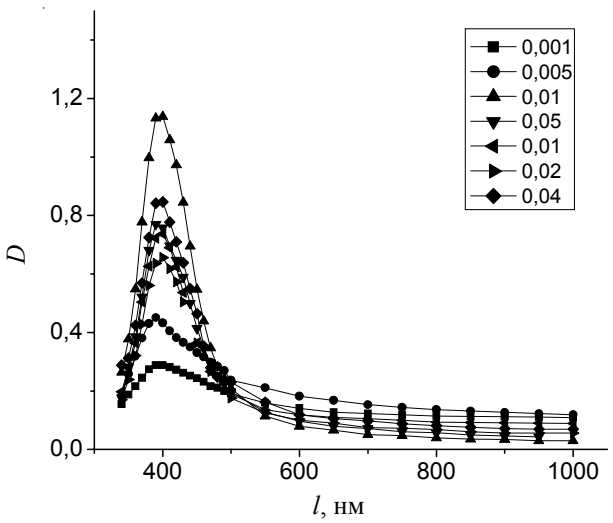

Рис. 3. Спектри поглинання золів срібла, отриманих за різної концентрації Д70-ПАА-Г

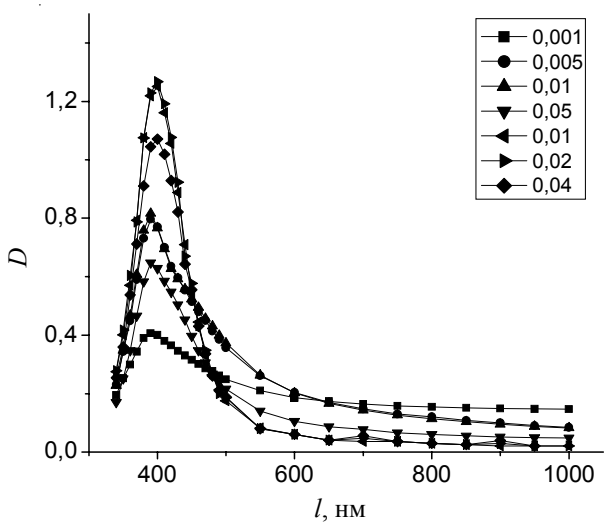

Рис. 4. Спектри поглинання золів срібла, отримані за різної концентрації Д20-ПАА-Г

тобто макромолекула прагне згорнутися, що спричиняє нестабільність наносистеми, синтезованої в лінійній полімерній матриці, а розгалужений полімер через особливості своєї архітектури не здатний до такої кардинальної зміни конформації, – тому система залишається стабільною.

Подальші дослідження стійких золів срібла проводили методом УФ-видимої спектроскопії. Оптичну густину розчину визначали на однопроменевому спектрофотометрі ЮНИКО 1201(Росія) з вольфрамовою галогеновою лампою. Виміри проводили у кварцевій спектрофотометричній кюветі за довжини хвиль від 340 до 1000 нм. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду. Отримані спектри поглинання характеризували за положенням максимуму піка (нм), інтенсивністю та напівшириною піка.

На рис. 3, 4 подані спектри поглинання наносистем, синтезованих у гідролізованих розгалужених полімерних матрицях при варіюванні концентрації полімеру.

Встановлено, що для всіх золів срібла в спектрах поглинання спостерігається плазмовий резонанс в області 380–400 нм, причому його інтенсивність залежить від концентрацій розчинів полімерної матриці. Відомо [11, 12], що положення та форма смуг у спектрах поглинання співвідносяться зі ступенем агрегації та формою частинок металів. Отже, можна стверджувати, що нами отримані наночастинки срібла сферичної форми з розмірами 10–20 нм, що було також підтверджено методом просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ, JEOL (Japan) Jem-1000CXII). Зразки для ТЕМ досліджень було підготовлено розпиленням розведеного золю на мідну сітку.

Мікрофотографії (рис. 5) підтверджують утворення частинок сферичної форми з розміром 10–20 нм.

Проаналізувавши інтенсивність поглинання кожного з наведених спектрів, можна говорити про оптимальну концентрацію полімеру в дослідженому концентраційному інтервалі при *in situ* синтезі наночастинок срібла (табл. 4).

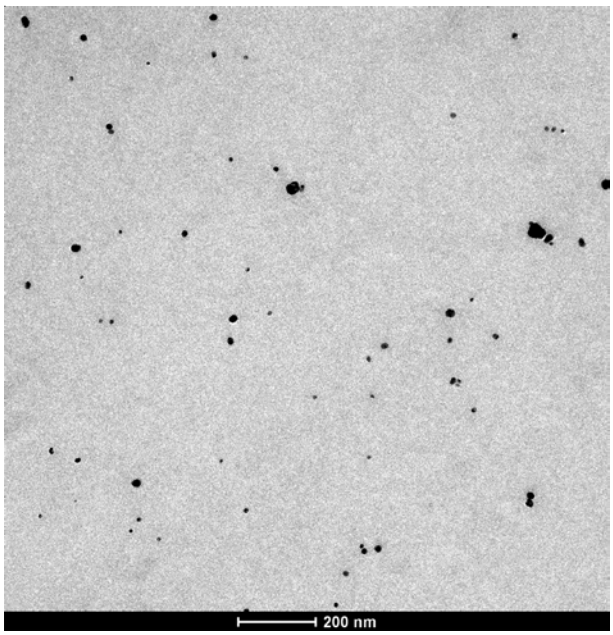

Рис. 5. Мікрофотографія золю срібла, синтезованого в Д70-ПАА-Г матриці

Таблиця 4. Значення оптимальної концентрації полімерної матриці при *in situ* синтезі наночастинок срібла

Зразок	$C_{опт}$, г/100 мл
Д70-ПАА	0,10
Д70-ПААГ	0,01
Д20-ПАА	0,20
Д20-ПААГ	0,20
ПАА	0,20
ПААГ	-

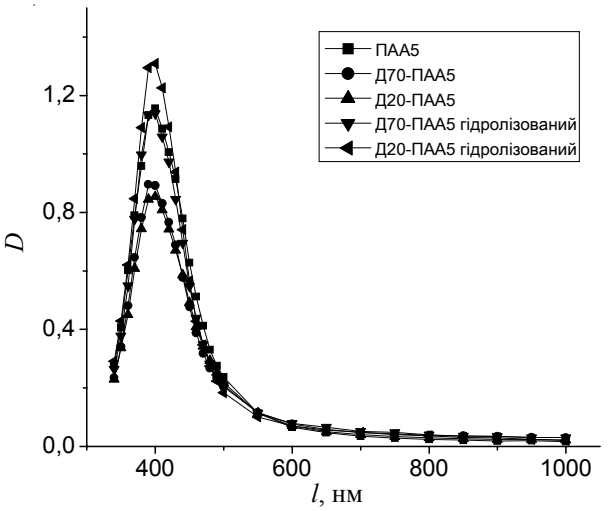

Рис. 6. Спектр поглинання золів срібла, синтезованих у полімерних матрицях різної будови

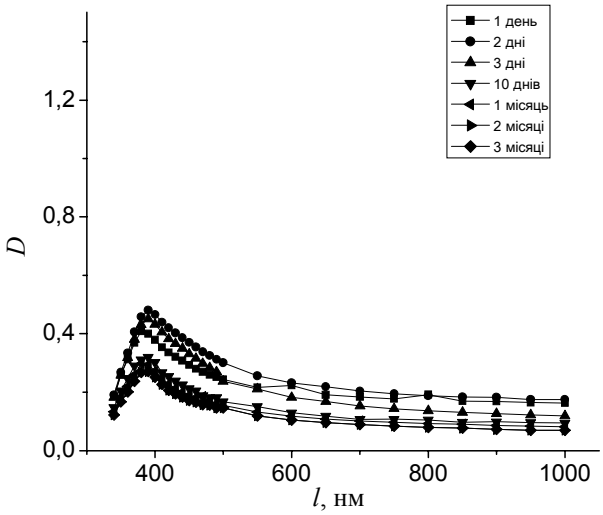

Рис. 7. Зміна стабільності системи Д70-ПАА/НЧ Ag у часі. ($C_{Д70\text{-}ПААГ}$= 0,005 г /100 мл)

Було проведено порівняльний аналіз спектрів поглинання розчинів наночастинок срібла при застосуванні оптимальних концентрацій кожного з використаних зразків полімерних матриць (рис. 6). Спектри охарактеризовано за положенням, інтенсивністю та напівшириною максимуму плазмового резонансу (табл. 5).

Як видно, в розгалужених полімерних матрицях утворюються менші за розміром частинки срібла, ніж у лінійних, про що свідчить положення максимумів плазмового резонансу, 380 і 390 нм відповідно. При застосуванні неіоногенних полімерів ефективність матриці зростає зі зменшенням їхньої компактності (табл. 1).

Результати дослідження стабільності наносистем у часі (протягом 3 міс.) подано на рис. 7. Видно, що інтенсивність максимуму плазмового резонансу зменшується протягом перших 10 днів. Візуально ми спостерігали появу незначної кількості осаду. Потім система залишалась стабільною протягом 3 міс.

При порівнянні ефективності лінійних і розгалужених матриць неіонної та іонної форми було показано, що за співвідношення [AA monomer]/[Ag+]=5 ефективність розгалужених і лінійних матриць неіонної форми близька (рис. 8). Для іоногенних полімерних матриць двох типів оптична густина золів срібла значно нижча в порівнянні з неіонними зразками, проте для аніонного лінійного ПАА-Г стабільна наносистема не була отримана, все срібло випадало в осад, у той час як іоногенні розгалужені матриці давали змогу отримати золь срібла. Для золів срібла, синтезованих у Д70-ПАА-Г матриці, виявлено зсув максимуму плазмового резонансу в низькохвильову область у

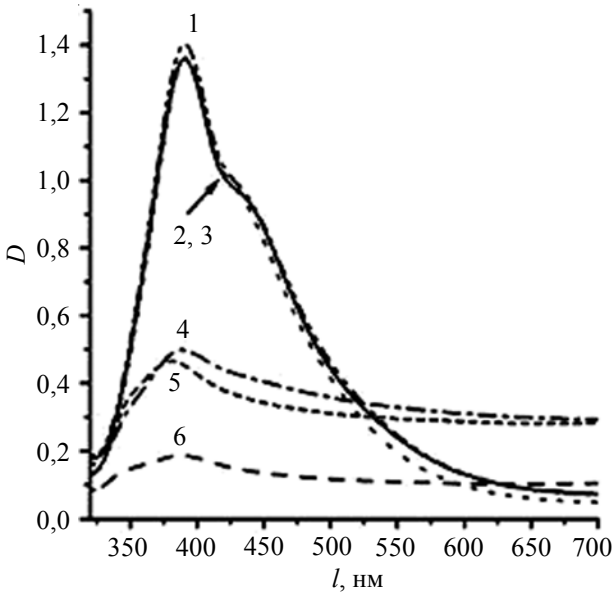

Рис. 8. UV-Vis спектри НЧ Ag, синтезованих в матрицях: Д70-ПАА (*1*); Д20-ПАА (*2*); ПАА (*3*); Д70-ПААГ (*4*); Д20-ПААГ (*5*) і ПААГ (*6*). [ААмономер]/[Ag+]=5

Таблиця 5. Характеристика спектрів поглинання золів срібла за оптимальної концентрації

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
Д70-ПАА- Г	380	1,152	88
Д20-ПАА- Г	380	1,309	83

порівнянні з наносистемами, синтезованими у Д20-ПАА-Г матриці, що свідчить про утворення частинок Ag меншого розміру. Тобто, внутрішньомолекулярна структура іоногенної матриці впливає на розмір наночастинок срібла, які утворюються.

Висновки.

Проведено порівняльні дослідження ефективності використання іоногенних розгалужених полімерів Д20(70)-ПАА-Г різної внутрішьомолекулярної структури та лінійного гідролізованого ПАА як матриць для *in situ* синтезу наночастинок срібла. Показано, що внутрішньомолекулярна структура іоногенної матриці впливає на розмір наночастинок срібла, які утворюються, а також на стабільність золів срібла у часі.

Робота виконана за фінансової підтримки гранта NATO CLG 984241.

Література

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах.- М.: Химия, 2000.- 672 с.

2. *Moffitt M., Vali H., Asenberg A.* // Chem.Mater. – 1998. – **10**.- P.102-108.

3. *Литманович О.Е.* // Высокомолекуляр. соединения. - 2008. – **50**, № 7.- С. 1370-1896.

4. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Писов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. - 2003. - **45**, № 9. - С. 1533-1543.

5. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Писов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. - 2000. - **42**, № 4. - С. 670-675.

6. *Kutsevol N., Bezugla T., Rawiso M., Bezuglyi M., Chumachenko V.* // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. September 17-22, 2012. Crimea, Ukraine. - **1**, № 1.- P. 17.

7. *Kutsevol N., Konko I ., Rawiso M., Bezugla T.* // Proceedings of the 6th International Conference of times of polymers (TOP) and composites, Ishia, Italy, 10-14 June, 2012. - P. 250-252

8. *Куцевол Н.В., Безугла Т.М., Безуглий М.Ю.* // Полімер. журн. - 2012. - **34**, №3. – С. 220-230.

9. *Kutsevol N., Bezugla T., Bezuglyi M., Rawiso M.* // Macromol. Symp. -2012. - **317**. - P. 82.

10. Grest G.S., Fetters L.J., Huang J.S., Richter D. // Adv. Chem. Phys. – 1996. – XCIV. – P. 67-163.

11. *Akcora P., Briber R., Kofinas P.* // Polymer -2009.- **50**. - P. 1223-1227.

12. *Manniledam Kavitha, Manas R. Parida, Edamana Prasad, Vijayan C., Deshmukh P.C.* // Macromol. Chem. Phys. - 2009. -**210**. - P. 1310-1318.

Надійшла до редакції 28 лютого 2013 р.

Формирование наночастиц серебра в ионогенных полимерных матрицах разной молекулярной структуры

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ю.В. Конько, С.А. Филипченко

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

Проведены сравнительные исследования эффективности использования ионогенных разветвленных полимеров и линейного гидролизованного полиакриламида как матриц для in situ синтеза наночастиц серебра. Показано, что внутримолекулярная структура ионогенной матрицы влияет на размер синтезированных наночастиц серебра, а также на стабильность золей сереба во времени.

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

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

N.V. Kutsevol, N.P. Melnyk, Iu.V.Konko, S.A. Filipchenko

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

Comparative investigation of the efficiency of charged branched polymers and linear hydrolyzed PAA as matrices for in situ synthesis of silver nanoparticles demonstrated the effect of polymer internal structure on size of silver nanoparticles and the stability of silver sol in time.

Key words: polyacrylamide, dextran**,** charged polymer, silver nanoparticle.