

УДК 542.9:678.745.8

***In situ* синтез наночастинок срібла в поліелектролітних полімерних матрицях різної будови з використанням водню як відновлюючого агента**

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.А. Чумаченко

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

*Проведено дослідження впливу температури, рН середовища на розмірні характеристики та стабільність гідрозолів срібла, синтезованих *in situ* в поліелектролітних поліакриламідних полімерних матрицях різної молекулярної структури (лінійних і зіркоподібних) з використанням водню як відновника. Показано, що розмір наночастинок і стабільність золів можна контролювати, варіюючи умови синтезу. Доведено, що процес нуклеації залежить від хімічної природи функціональних груп полімерного ланцюга, на яких відбувається диспергування іонів срібла з подальшим їх відновленням. Найбільш монодисперсні наносистеми з розміром металічних частинок менше 20 нм було отримано за рН=2, коли всі функціональні групи полімерної матриці (COOH і CONH₂) були в неіонізованому стані. Найбільш полідисперсні системи як за розміром (20–160 нм), так і за формою (сферичні та зіркоподібні металічні частинки) було отримано за рН=12, коли функціональні групи полімерного ланцюга повністю іонізовані. Встановлено, що на процес росту та стабілізації наночастинок срібла впливає молекулярна структура полімерної молекули у розчині. Стабільні золі срібла було отримано за різних рН і за різної температури тільки у розгалужених зіркоподібних матрицях.*

Ключові слова: поліакриламід, декстран, розгалужений полімер, поліелектроліт, структура, наночастинка, золь срібла.

Вступ.

Срібло в іонній формі та у вигляді колоїдних частинок характеризується широким спектром антивірусної і бактерицидної активності. Найбільш ефективні препарати, які містять нанорозмірні частинки срібла, які мають значну питому поверхню, надлишок поверхневої енергії дисперсної фази і є потужним генератором іонів срібла у розчин.

Створення лікарських препаратів на основі колоїдного срібла – один із перспективних напрямів у фармакології, оскільки такі лікарські форми менш токсичні, ніж органічні чи неорганічні солі металів і їх можна використовувати у значно менших дозах. Препарати на основі колоїдного срібла можуть знайти застосування також як найбільш перспективні дезінфектанти та як основа для створення нових терапевтичних засобів, що підсилюють дію антибіотиків.

Для отримання колоїдів срібла (золів) широко застосовується метод хімічного відновлення солей срібла у розчині. Істотний недолік цього методу полягає в тому, що при використанні таких відновників як боргідрид, гідразин і гідроксил амін утворюються побічні продукти реакції, що робить небажаним використання таких препаратів для медичних цілей. Вибір відновників-

реагентів “зеленої хімії”, таких як глюкоза, аскорбінова кислота та водень, дає змогу нівелювати забруднення отриманих золів токсичними продуктами реакції [1–3].

Фізичні властивості наночастинок срібла залежать від їх форми та розміру. На розмірні характеристики наносистем впливають умови синтезу, а саме природа відновника, температура, рН середовища, вибір стабілізуючого агента [4–6].

Висока реакційна здатність і схильність до агрегації призводять до низької стабільності золів срібла. Для стабілізації золів срібла широко використовують високомолекулярні сполуки, зокрема поліакриламід та його похідні. В роботах [8, 9] підтверджено високу ефективність розгалужених полімерів як матриць для *in situ* синтезу наночастинок срібла, пов’язану з високою локальною концентрацією функціональних груп розгалужених матриць у порівнянні з лінійними.

Мета поданої роботи полягала в дослідженні впливу архітектури полімерної матриці та умов синтезу, а саме температури і рН середовища, на розмірні характеристики та стабільність гідрозолів срібла, синтезованих *in situ* в полімерних матрицях з використанням

Таблиця. Молекулярні параметри полімерних матриць

Зразок	$M_w \cdot 10^{-6}$, г/моль	R_g , нм	$(R_g^2/M_w) \cdot 10^3$, нм ² ·моль/г	Ступінь гідролізу, %
Д70-ПAA ₅	2,15	85	3,36	43
Д70-ПAA ₂₀	1,43	64	2,85	40
ПAA	1,40	68	3,30	34

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

водню як відновника.

Експериментальна частина.

Полімерні матриці. Для *in situ* синтезу гідролізу срібла використовували як матриці аніонні похідні зіркоподібних кополімерів декстран-поліакриламід (Д-ПAA_n, де *n* – кількість прищеплених ланцюгів) і лінійний поліакриламід (ПAA). Молекулярні параметри полімерних зразків наведено в таблиці. Особливості синтезу та детальний аналіз молекулярної структури розгалужених кополімерів Д-ПAA_n у порівнянні з лінійним ПAA детально обговорено в наших попередніх роботах [8, 9]. Відношення R_g^2/M_w (таблиця) є мірою компактності молекулярної структури розгалужених полімерів. Чим вище значення R_g^2/M_w , тим менша компактність розгалуженої макромолекули. В ряду кополімерів Д-ПAA₅ і Д-ПAA₂₀ компактність зростає зі збільшенням кількості прищеплених ланцюгів.

Молекулярні параметри вихідних кополімерів Д-ПAA_n, які потім піддавали гідролізу для отримання аніонних похідних, було визначено методом гель-проникної хроматографії з використанням мультидетекторного приладу, що складається з насоса LC-10AD Shimadzu (швидкість потоку 0,5 мл/хв), автоматичного інжектора WISP 717+ from WATERS, 3 колонок 30 cm Shodex OH-pak (803HQ, 804HQ, 806HQ), мультикутового

детектора розсіювання світла (LS) Down HELEOS від WYATT TECHNOLOGY та диференційного рефрактометра R410 від WATERS (Rf). Як елюент використовували 0,1М розчин NaNO₃. Концентрація розчинів полімерів для SEC аналізу становила 3 г/л. Результати світлорозсіювання було проаналізовано за допомогою рівняння Релея з використанням діаграм Зімма [10,11].

Для отримання аніонних похідних розгалужених полімерів і лінійного ПAA було проведено лужний гідроліз (*t*=60 хв; *T*=323 К; *C*_{NaOH} = 0,1 моль/л). Ступінь гідролізу було визначено методом потенціометричного титрування. Гідролізовані зразки лінійного ПAA та розгалужених полімерів у подальшому позначено як ПAA (ПЕ), Д70-ПAA₅ (ПЕ) та Д70-ПAA₂₀ (ПЕ).

Методика синтезу наночастинок срібла.

До водного розчину полімерів (*C*=0,1 г/дл) додавали постійно перемішуючи 0,1 М розчин AgNO₃. Дисперговані в полімерній матриці іони срібла відновлювали воднем. Водень отримували за допомогою електролізера.

Відновлення воднем проводили за різних рН. Кисле середовище створювали додаванням 0,1 мл концентрованої HNO₃, лужне – 0,2 мл 30 %-вого розчину аміаку.

Для дослідження впливу температури на перебіг реакції синтезу наночастинок срібла було проведено відновлення іонів срібла воднем у водних розчинах полімерних матриць за температури 20, 60 і 80 °С.

Методи дослідження наносистем.

Подальші дослідження золів срібла проводили методом УФ-видимої спектроскопії. Оптичну густину розчинів визначали на однопроменевому спектрофотометрі ЮНИКО 1201 (Росія) з вольфрамовою галогеновою лампою. Виміри проводили в кварцовій спектрофотометричній кюветі за $\lambda = 340 \div 1000$ нм. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду. Спектри поглинання характеризували за положенням максимуму кривої абсорбції та його інтенсивністю.

Ідентифікацію наночастинок срібла та вимірювання їхнього розміру було виконано за допомогою

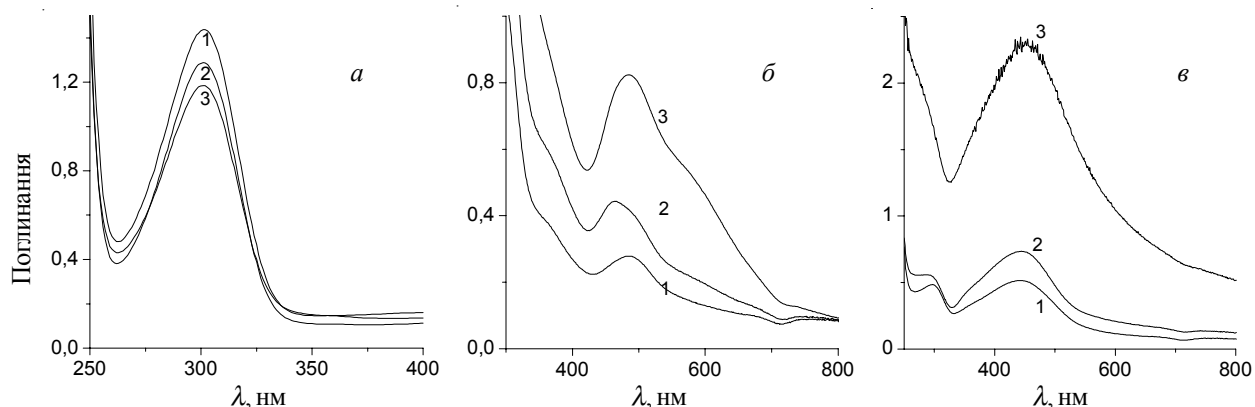


Рис. 1. Спектри поглинання золів срібла, синтезованих відновленням воднем у полімерних матрицях: ПAA (ПЕ) – 1; Д70-ПAA₅(ПЕ) – 2; Д70-ПAA₂₀(ПЕ) – 3 за *T*=20 °С та рН: 2 (а); 7 (б) і 12 (в)

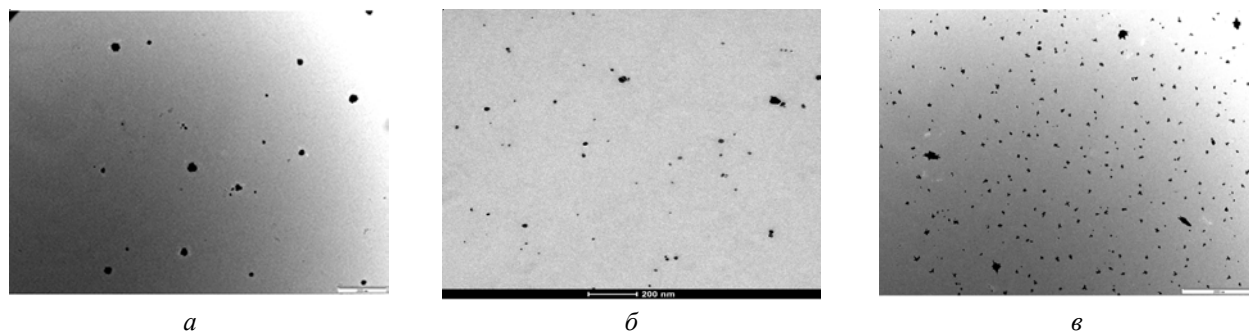


Рис. 2. ПЕМ зображення частинок срібла, отриманих відновленням воднем у матриці Д70-ПАА₅ (ПЕ) за $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та рН: 2 (а); 7 (б) і 12 (в)

просвічувального електронного мікроскопа високої роздільної здатності (ПЕМ) і дифракції електронів (JEOL (Japan) Jem-1000CXII). Зразки було підготовлено розпиленням розведеного золю на мідну сітку та проаналізовано.

Результати дослідження та їх обговорення.

Для встановлення впливу рН середовища та молекулярної структури полімерної матриці на характеристики отриманих наносистем синтез золів срібла було проведено за рН=2; 7 і 12 в аніонних полімерних матрицях різної архітектури (рис. 1, а–в).

Для наносистем, синтезованих у кислому середовищі (рис. 1а), в оптичних спектрах максимуми поверхневого плазмового резонансу спостерігаються в області 300 нм для всіх полімерних матриць. Оптична густина отриманих гідрозолів практично однакова, незалежно від архітектури полімерної матриці. За даними ПЕМ аналізу, наночастинки срібла мають сферичну форму (рис. 2а). Середній розмір переважної більшості металічних частинок становить менше 20 нм, що корелює з положенням максимуму плазмового резонансу кривих абсорбції.

Для золів срібла, синтезованих за рН=7, спостерігається зменшення оптичної густини наносистем (рис. 1б), що може бути зумовлено зменшенням кількості наночастинок. Криві абсорбції мають більш складний характер, ніж для систем, синтезованих за рН=2. Наявність інтенсивного максимуму ППР за $\lambda \leq 420$ нм, а також плеча за 350 нм свідчать про наявність у золі кластерів Ag^0/Ag^+ з розміром 2–3 нм і частинок срібла ~ 20 нм відповідно [6]. Інтенсивні максимуми ППР в області 450–550 нм характеризують наночастинки срібла значно більшого розміру (40–60 нм).

Наявність широких плечей на кривих абсорбції в області 600 нм може бути результатом як полідисперсності наносистеми, так і асиметричності утворених наночастинок срібла. ПЕМ дослідження показали, що за рН=7 (рис. 2б) утворюються як несферичні, так і сферичні наночастинки.

Інтенсивність максимумів ППР різна для золів, синтезованих за рН=7 у різних полімерних матрицях (рис. 1б, криві 1–3). Тобто молекулярна структура полімерної матриці за такого рН впливає на процес

формування наночастинок у процесі їх *in situ* синтезу. Найвища інтенсивність максимумів ППР для золів, синтезованих за наявності найбільш компактною полімерною матриці Д70-ПАА₂₀(ПЕ) (рис. 1б, крива 3; таблиця).

Для наносистем, синтезованих за рН=12 (рис. 1в), спостерігаються максимуми поглинання за 300 і 450 нм. Причому максимуми за 300 нм більш виражені, ніж для золів, синтезованих за рН=7, криві абсорбції в області 350–500 нм не містять явно виражених плечей, а максимуми досить широкі. Положення та форма смуг у спектрах поглинання співвідносяться зі ступенем агрегації та формою частинок металів, тому можна припустити полімодальність наносистем із вмістом наночастинок розміром менше 20 нм (ППР за 300 нм) і значної фракції частинок значно більшого розміру (ППР за 400–500 нм). ПЕМ дослідження підтвердили полідисперсність наносистеми, синтезованої за рН=12 (рис. 2в). Крім того, на мікрофотографіях видно, що в системі формуються частинки несферичної (зіркоподібної) форми, а розмір частинок становить приблизно 120 нм.

Наведені результати корелюють з даними дослідження золів срібла, отриманими при застосуванні

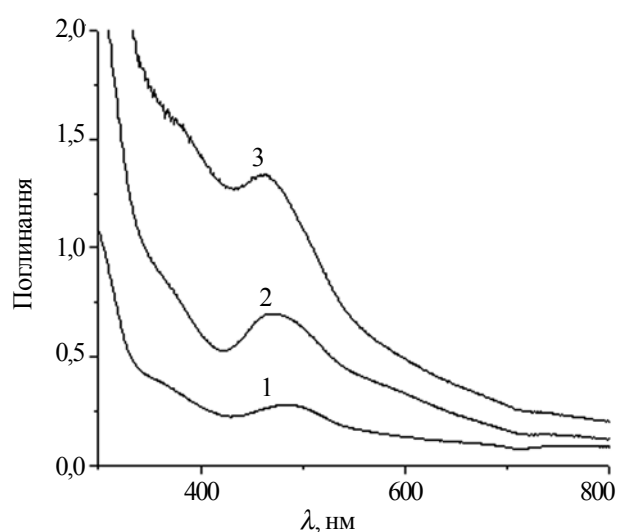


Рис. 3. Спектри поглинання золів срібла, синтезованих відновленням воднем за рН=7 у матриці Д70-ПАА₅(ПЕ) за температури: 20 (1); 60 (2) та 80 °C (3)

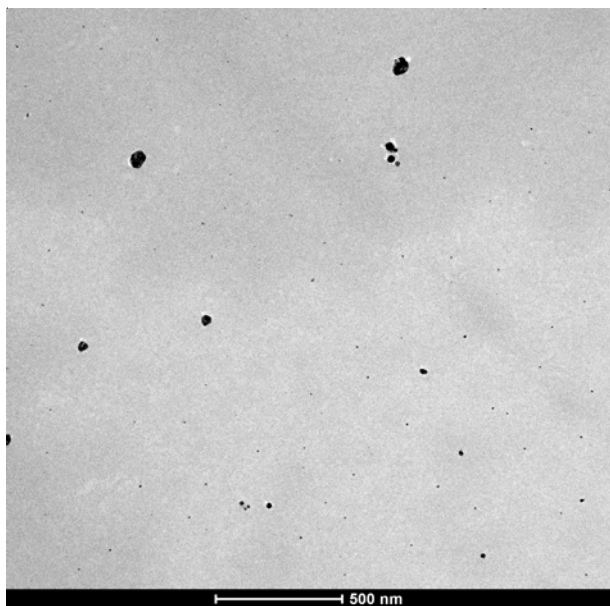


Рис. 4. ПЕМ зображення частинок срібла, отриманих відновленням воднем у матриці Д70-ПАА₅(ПЕ) за рН=7 і T=60 °С

боргідриду та гідразину як відновників [12, 13]. Для цих наносистем наявність двох максимумів у спектрах поглинання золів було пояснено різною природою взаємодії іонів срібла з карбоксилатними та карбамідними групами частково гідролізованої полімерної матриці, що спричинює формування наночастинок срібла різного розміру в процесі відновлення.

У поданій роботі це припущення знайшло підтвердження. При зміні рН середовища в поліелектролітних полімерних матрицях змінюється ступінь іонізації карбоксилатних груп, що, в свою чергу, призводить до зміни як розмірних характеристик, так і форми

наночастинок срібла.

Молекулярна структура полімерної матриці впливає на процес формування наночастинок срібла, особливо це яскраво проявляється при збільшенні рН середовища. За наявності найбільш компактної полімерної матриці Д70-ПАА₂₀(ПЕ) (рис. 1а, б; криві 3) значно зростає інтенсивність максимумів ППР за 450 нм, а максимуми за 300 нм майже зникають, тобто зменшується полідисперсність наносистем.

Для встановлення впливу температури на синтез наночастинок металів за наявності полімерних матриць різної архітектури були отримані золі срібла за температури 20, 60 і 80 °С і рН=7. При збільшенні температури отримати стабільний золь срібла в лінійній матриці ПАА(ПЕ) не вдалося, випадав чорний осад. У той же час, розгалужені полімерні матриці Д70-ПАА₂₀(ПЕ) та Д70-ПАА₅(ПЕ) давали змогу отримувати гідрозолі срібла у всьому досліджуваному інтервалі температур. Як видно з рис. 3, за наявності кополімеру Д70-ПАА₅(ПЕ) з підвищенням температури інтенсивності поглинання смуг з максимумами за 450–470 нм збільшуються, що свідчить про зростання кількості наночастинок срібла. ПЕМ дослідження показали, що форма частинок практично не змінюється в золях, отриманих за температури 20, 60 і 80 °С (рис. 2, 4).

Висновок.

Отже, показано, що процес формування наносистем можна контролювати, отримуючи наночастинки срібла певного розміру та форми залежно від умов синтезу. Доведено, що процес нуклеації залежить від хімічної природи функціональних груп полімерного ланцюга, на яких відбувається диспергування іонів срібла з подальшим їх відновленням, а на процес росту та стабілізації наночастинок впливає молекулярна структура полімерної макромолекули у розчині.

Література

1. Choi S., Dickson R.M. // Chem. Soc. Rev. – 2012. – 41. – P. 1867-1891.
2. Guzman M.G., Dille J., Godet S. // Int. J. Chem. Biol. Eng. – 2009. – 2, N 3. – P. 104-111.
3. Panacek A. L., Kvitek R., Prucek M., Sharma V.K., Nevecna T., A. Panacek // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – 26, N16. – P. 37–43.
4. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Бахов В.Г., Сергеев В.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – 42, № 5. – С. 308-314.
5. Henglein A., Giersig M. // J. Phys. Chem. Part B. – 1999. – 103. – P. 9533–9539.
6. Jiguang Zhang, Shengqing Xu, Eugenia Kumacheva // Adv. Matter. – 2005. – 17. – P. 2336-2340.
7. Bezuglyi M., Kutsevol N., Rawiso M, Bezugla T. // Chemik. – 2012. – 66, № 8. – P. 862-867.
8. Kutsevol N., Bezugla T., Bezuglyi M., Rawiso M. // Macromol. Symp. – 2012. – 317-318, N. 1. – P. 82-90.
9. Куцевол Н.В., Безуглий М.Ю., Колендо О.Ю., Мельник Н.П. // Полімер. журн. – 2010. – 32, № 2. – С. 158-165.
10. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
11. Рафииков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
12. Kutsevol N., Bezuglyi M., Bezugla T., Rawiso M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – 590, № 1. – P. 179-185.
13. Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck C. // Nanoscale Research Letters. – 2014. – 9. – P. 164.

Надійшла до редакції 19 травня 2014 р.

***In situ* синтез наночастиц серебра в полиэлектролитных полимерных матрицах с использованием водорода как восстанавливающего агента**

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.А. Чумаченко

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

Проведены исследования влияния температуры и pH среды на размерные характеристики и стабильность гидрозолей серебра, синтезированных in situ в полимерных матрицах разной молекулярной структуры с использованием водорода как восстановителя. Показано, что размер наночастичек и стабильность зольей можно контролировать, варьируя условия синтеза. Доказано, что процесс нуклеации зависит от химической природы функциональных групп полимерной цепи, на которых происходит диспергирование ионов серебра с их дальнейшим восстановлением. Наиболее монодисперсными были наносистемы с размером металлических частиц менее 20 нм, полученные при pH=2, когда все функциональные группы полимерной матрицы (COOH и CONH₂) были в неионизированном состоянии. Наиболее полидисперсными как по размеру (20–160 нм), так и по форме (сферические и звездообразные металлические частички) были системы, синтезированные при pH=12, когда все функциональные группы полимерной цепи полностью ионизированы. Установлено, что на процесс роста и стабилизации наночастичек влияет молекулярная структура полимерной молекулы в растворе. Стабильные золи серебра были получены при разных pH и температуре только в разветвленных звездообразных матрицах.

Ключевые слова: полиакриламид, декстран, разветвленный полимер, полиэлектролит, структура, наночастичка, золь серебра.

***In situ* synthesis of silver nanoparticles into polyelectrolyte polymer matrices using hydrogen as reducing agent**

N.V. Kutsevol, N.P. Melnyk, M.A. Chumachenko

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

The effect of temperature, pH medium on the size distribution and stability of silver hydrosols synthesized in situ into polymer matrices with various molecular structure where hydrogen was used as reductant has been researched. It was shown that the nanoparticles size distribution and sol stability can be controlled by varying the synthesis condition. It was proved that the nucleation process depends on the chemical nature of functional groups in polymer chain where the dispersion of silver ions occurs with their further regeneration.

The nanosystems obtained at pH=2 were the most monodisperse with the metal nanoparticle of 20 nm, whereas all functional groups of polymer matrices (COOH and CONH₂) at this pH are non-ionized. The most polydisperse nanosystems both in size (20–160 nm) and shape (spherical and star-like metalparticles) were synthesized at pH=12, when all functional groups of polymer chain are completely ionized. It was established that the macromolecule structure of the polymer molecule affects the growth and stabilization of silver nanoparticles. The stable Ag sols were obtained at different pH and temperature only in the branched star-like matrices.

Key words: polyacrylamide, dextran, branched polymer, polyelectrolyte, structure, nanoparticle, silver sol.