https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.037
УДК 544.777:544.431.5:661.874

Т.Б. ЖЕЛТОНОЖСЬКА,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,
ORCID: 0000-0001-5272-4244
Н.М. ПЕРМЯКОВА,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,
ORCID: 0000-0002-7622-1059
В.В. КЛЕПКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,
ORCID: 0000-0001-8089-8305
Л.М. ГРІЩЕНКО,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Факультет радіофізики, пр. Глушкова, 4г, 03127, Київ, Україна,
ORCID: 0000-0002-0342-4859
Д.О. КЛИМЧУК,
Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, 01601, Київ,Україна,
ORCID: 0000-0002-7076-8213

ВИСОКОДИСПЕРСНІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕР/НЕОРГАНІЧНИХ ГІБРИДІВ І НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ: РОЛЬ СТРУКТУРИ МАТРИЦІ В ПРОЦЕСІ IN SITU УТВОРЕННЯ

Отримано ряд полімер/неорганічних гібридів на основі золю кремнезему і поліакриламіду (SiO_2-g-ПАА) з різною кількістю та довжиною ланцюгів ПАА методом радикальної прищепленої полімеризації акриламіду від поверхні SiO_2. Основні молекулярні і структурні параметри гібридів, такі як хімічний склад, середній радіус і заряд поверхні частинок SiO_2, число щеплень на одну частинку та їх молекулярну масу, середній діаметр і гідродинамічний об'єм частинок гібридів, а також товщина прищепленого шару ПАА, визначено методами елементного аналізу, ДТГА, пружного світлорозсіювання, віскозиметрії, потенціометричного титрування та ТЕМ. Досліджено функціональні властивості гібридів як гідрофільних матриць у процесах in situ синтезу наночастинок нікелю (NiНЧ) шляхом борогідридного відновлення іонів металу з солі $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ у водному середовищі. Методом UV-Vis спектроскопії та розробленого оригінального підходу охарактеризовано кінетику й ефективність утворення NiНЧ у розчинах гібридів залежно від структури та концентрації гібридних матриць і концентрації солі металу. Встановлено зростання швидкості накопичення та виходу NiНЧ у розчинах усіх зразків гібридів зі збільшенням концентрації солі в області 0,010–0,078 кг·м$^{-3}$, а також переважне зниження швидкості реакції відновлення зі збільшенням концентрації гібридних матриць від 0,5 до 2,0 кг·м$^{-3}$. Показано, що структура гібридних матриць, яку визначали кількість і довжина ланцюгів ПАА та товщина і проникність прищепленого полімерного шару, була одним з ключових факторів впливу на швидкість формування і вихід NiНЧ. Вона забезпечувала кращу чи гіршу доступність активних хімічних груп "корони" і неорганічного "ядра" для іонів металу та молекул відновника. Проведено морфологічні дослідження очищених продуктів відновлення методом ТЕМ. На їх основі встановлено головні елементи структури високодисперсних нанокомпозитів NiНЧ/SiO_2-g-ПАА – набухлі "волохаті" частинки гібридів з малими аморфними NiНЧ (1,7±0,8 нм), що включені у полімерну "корону".

Ключові слова: *полімер/неорганічний гібрид, наночастинки нікелю, in situ синтез, кінетика, морфологія.*

Цитування: Желтоножська Т.Б., Пермякова Н.М., Клепко В.В., Гріщенко Л.М., Климчук Д.О. Високодисперсні нанокомпозити на основі полімер/неорганічних гібридів і наночастинок нікелю: роль структури матриці в процесі *in situ* утворення. *Полімерний журнал.* 2023. **45**, № 1. С. 37—55. https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.037

Вступ

Високодисперсні полімерні композити, що містять магнітні наночастинки нікелю (NiНЧ), представляють значний інтерес для сучасних нанотехнологій як каталізатори [1–10], магнітні матеріали [11–21], магнітні рідини [22–25], нанобіоциди [26, 27], магнітні адсорбенти для очищення води [28, 29]. Магнітні NiНЧ, вкриті шарами стабілізувальних гідрофільних полімерних матриць, перспективні для використання також у біомедицині для мічення клітин і магнітної сепарації, створення магнітних систем доставки лікарських препаратів, магнітного очищення білків, підвищення контрасту в магнітно-резонансній діагностиці та гіпотермічної обробки органів і тканин [30–32]. Створення таких нанокомпозитів методом *in situ* синтезу NiНЧ у розчинах гідрофільних полімерних матриць за хімічного відновлення іонів металу з його солей займає сьогодні одне з провідних місць. Властивості NiНЧ в отриманих нанокомпозитах залежать від їх розміру, форми, розподілу за розмірами та хімічної природи і структури матриць. Тому вибір полімерної матриці з функцією нанореактора і стабілізатора наночастинок проти агрегації та седиментації має вирішальне значення для отримання NiНЧ із необхідними параметрами та властивостями.

Найбільш дослідженими як матриці для синтезу і стабілізації NiНЧ залишаються гідрофільні лінійні і розгалужені полімери синтетичного і природного походження, такі як поліетиленоксид [3, 11, 17, 27, 33], полівініловий спирт [15, 34], полівінілпіролідон [2, 6, 9, 13, 17, 29, 31, 34–36], полісахариди [9, 14, 17, 25], поліакрилова кислота [1, 6] і її суміш із хімічно комплементарним полівінілпіролідоном [6], а також дендримери [10, 12, 26] і гідрогелі [5, 20]. Перспективність останніх визначається можливістю спрямованої зміни об'єму внутрішніх комірок (простору між сусідніми розгалуженнями або зшивками), де формуються NiНЧ, і таким чином керування розміром наночастинок. Однак, не менш перспективними матрицями в синтезі NiНЧ можуть бути гібридні структури, що містять неорганічне "ядро" і прищеплену полімерну "корону", яка має термодинамічну спорідненість (хімічну комплементарність) до поверхні "ядра". Остання властивість разом зі зміною природи, кількості та довжини прищеплених ланцюгів може бути додатковим фактором впливу на внутрішню будову (проникність) прищепленого полімерного шару, а значить, на розмір і розподіл за розмірами отриманих NiНЧ.

Гідрофільні полімер/неорганічні гібриди на основі наночастинок кремнезему та поліакриламіду (SiO_2-*g*-ПАА) було обрано нами як матриці для *in situ* синтезу NiНЧ [38] завдяки їх здатності зв'язувати іони металу як активними групами ланцюгів ПАА [39, 40], так і негативно зарядженою поверхнею частинок SiO_2 [41]. У попередніх дослідженнях також доведена взаємодія ланцюгів ПАА з поверхнею SiO_2 за рахунок утворення системи водневих зв'язків [42], що є додатковим важелем спрямованої зміни розміру наночастинок металів. Крім того, такі гібриди з біосумісними та біодеградабельними компонентами вже показали свою ефективність як матриці у синтезі і стабілізації наночастинок срібла (AgНЧ) [43], що дало змогу розробити на їх основі високодисперсні нанокомпозити з біоцидними властивостями широкого спектра практичного використання. Було показано, зокрема, що ці нанокомпозити можуть бути основою нових нанотехнологій для знезараження гігієнічних матеріалів і розплідників риби, загоєння ран, передпосівної обробки насіння сільськогосподарських культур, а також розширення терміну зберігання курячих яєць без втрати їхніх санітарно-гігієнічних показників [44–47].

Одними з найважливіших факторів впливу на структуру та властивості гібридів типу неорганічне "ядро"/полімерна "корона" залишаються кількість і довжина прищеплених ланцюгів, однак дослідженню їх значення у процесах *in situ* синтезу наночастинок металів до цих пір не приділялось належної уваги. Тому головною метою роботи було отримання і ретельне характеризування ряду гібридів SiO_2-*g*-ПАА з різною кількістю та довжиною щеплень і встановлення впливу їх будови на процес формування магнітних NiНЧ методом борогідридного відновлення солі металу та на структуру утворених нанокомпозитів.

Експериментальна частина

Матеріали

В роботі використовували Аеросил марки А-175 від "Orisil" (Україна) з питомою поверхнею

Рис. 1. Схема процесу ініціювання та полімеризації ПАА від поверхні золю SiO_2

S=1,82·10^5 м^2·кг$^{-1}$, Red/Ox ініціатор церій (IV) амоній нітрат від "Aldrich" (США) та мономер акриламід (АА) від "Merck" (Німеччина), перекристалізований з хлороформу. Золь SiO_2 готували шляхом перемішування суспензії Аеросилу за концентрації 100 кг·м$^{-3}$ у деіонізованій воді впродовж 24 год і подальшого подвійного центрифугування за швидкості 6000 об·хв$^{-1}$. Концентрацію золю SiO_2 в отриманому супернатанті (C_{SiO2}=20,2 кг·м$^{-3}$) знаходили ваговим методом. Гексаакванітрат нікелю [$Ni(NO_3)_2$·$6H_2O$] аналітичної чистоти (Україна) та борогідрид натрію ($NaBH_4$) від "Merck" (Німеччина) використовували для *in situ* синтезу NiНЧ у гібридних матрицях. Як розчинник у всіх експериментах використовували деіонізовану воду з pH~6.

Синтез полімер/неорганічних гібридів кремнезем/поліакриламід різної будови

Для прищеплення полімерів від поверхні кремнезему (метод "grafting from") її зазвичай хімічно модифікують [48, 49]. Нами розроблено метод прямого щеплення ПАА від наночастинок золю SiO_2 за м'яких умов (за кімнатної температури) з використанням радикального Red/Ox механізму ініціювання без попередньої модифікації поверхні [45]. Зміну кількості щеплень досягали варіюванням відносної концентрації ініціатора – солі Ce^{IV}, а довжини щеплень – відносної концентрації мономеру акриламіду (АА). Схема реакції прищепленої полімеризації, яка має матричний характер [50], показана на рис. 1. Матричні ефекти зумовлені взаємодією зростаючих "дочірніх" ланцюгів ПАА з силанольними групами SiO_2 за рахунок утворення системи водневих зв'язків [50].

Синтез трьох зразків гібридів SiO_2-*g*-ПАА1-3 з різною кількістю та довжиною прищеплених ланцюгів проводили в атмосфері аргону за T= 20 °С за постійної концентрації золю SiO_2 (C_{SiO2}=2,7 кг·м$^{-3}$) і таких вагових співвідношень реагентів. Синтез SiO_2-*g*-ПАА1: [Ce^{IV}]/[SiO_2]=0,4 та [Ce^{IV}]/[AAm]=7,72·10^{-3}; синтез SiO_2-*g*-ПАА2: [Ce^{IV}]/[SiO_2]=0,2 та [Ce^{IV}]/[AAm]=7,72·10^{-3}; синтез SiO_2-*g*-ПАА3: [Ce^{IV}]/[SiO_2]= 0,2 та [Ce^{IV}]/[AAm]=3,86·10^{-3}. Детальний процес синтезу і розроблена методологія очищення та характеризування його продуктів описано в роботі [45]. За цими даними встановлювали, перш за все, розмір наночастинок вихідного золю SiO_2 (пружне світлорозсіювання) та масовий склад гібридів (елементний аналіз і ДТГА), а далі – здійснювали розчинення неорганічного "ядра" шляхом витримування розчинів гібридів за pH=11,5 впродовж тижня і визначали молекулярну масу ПАА-щеплень (віскозиметрія) [45]. Хімічний склад отриманих гібридів і розмір частинок золю наведено в табл. 1.

Таблиця 1. **Хімічний склад полімер/неорганічних гібридів і розмір "ядра"**

Гібрид	$w_{ПАА}$ [1] мас. %	w_{H2O} [2], мас. %	w_{SiO2} [3], мас .%	r_{avSiO2} [4] нм
SiO_2-g-ПАА1	85,5	11,0	9,5	
SiO_2-*g*-ПАА2	72,9	12,6	14,5	7,7
SiO_2-*g*-ПАА3	79,0	13,8	7,2	

[1] Вагова частка ПАА в гібридах (елементний аналіз на N і C). [2] Вміст води (дані ДТГА). [3] Вагова частка SiO_2: w_{SiO2}=1–$w_{ПАА}$–w_{H2O}. [4] Середній радіус частинок золю SiO_2 (пружне світлорозсіювання).

Характеристика властивостей гібридів у водних розчинах

Поверхневий заряд наночастинок SiO_2 у вигляді кількості заряджених силанольних груп на поверхні частинок вихідного золю та "ядра" гібридів визначали методом потенціометричного титрування. Для цього титрували водні дисперсії золю SiO_2 і гібридів SiO_2-*g*-ПАА1-3 (за C=0,7 і 1,0 кг·м$^{-3}$ відповідно) та деіонізовану воду ("холостий" розчин) 0,2 н. NaOH. Титрування проводили у термостатованій кюветі в інертній (аргон) атмосфері за T=25±0,1 °С з використанням Іономера 1-160М (Беларусь), який калібрували за 5-ма стандартними буферними розчинами. Точність вимірювання pH становила 0,02 М. Кожний наступний об'єм титранту додавали у кювету через 2 хв, щоб досягти в ній іонної рівноваги. Далі розраховували криві поглинання гідроксил-іонів залежно від pH, використовуючи відому методологію [51] і співвідношення:

$$\sigma_{OH^-} = \frac{C}{g}(1-10^{pH-pH_0}), \qquad (1)$$

де: σ_{OH}- – величина поглинання гідроксил-іонів (моль·кг$^{-1}$), C – концентрація титранту (моль·м$^{-3}$), g – маса (кг) золю SiO_2 або зразка гібриду в 1 м^3 розчину, pH і pH_0 – від'ємні логарифми концентрацій гідроксил-іонів у дисперсіях золю або гібриду та в чистій воді відповідно.

В'язкість водних розчинів гібридів за різних концентрацій вимірювали за T=25±0,1 °С на віскозиметрі типу Оствальда. Точність вимірювання часу витікання розчинів була ±0,1 с, а час витікання деіонізованої води дорівнював τ_0=94,4 с. Кожний розчин термостатували до початку вимірювання в'язкості впродовж 10 хв. Характеристичну в'язкість ([η]) розчинів знаходили шляхом екстраполяції лінійних ділянок концентраційних залежностей приведеної в'язкості ($\eta_{прив}$) до С=0, а константу Хаггінса (k) – за рівнянням [52]:

$$\eta_{прив} = [\eta] + k\cdot[\eta]^2\cdot C_m, \qquad (2)$$

де: C_m – концентрація гібридних матриць.

Морфологію та середній розмір частинок гібридів у водних розчинах визначали методом проникної (трансмісійної) електронної мікроскопії (ТЕМ). Для цього використовували електронний мікроскоп JEM-I230 (JEOL, Японія) за напруги V=80 кВ. Маленькі краплини (~1·10^{-4} см^3) водних розчинів гібридів наносили на мідні сіточки, вкриті плівкою формвару та вуглецю і сушили на повітрі ~1–2 хв, а потім у вакуум-ексикаторі впродовж 24 год. Середній розмір частинок і їх розподіл за розмірами розраховували з мікрофотографій ТЕМ за допомогою комп'ютерної програми "ImageJ".

Контроль процесу утворення наночастинок нікелю в розчинах гібридів

Реакцію *in situ* відновлення іонів нікелю з солі $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ у водних розчинах SiO_2-*g*-ПАА1-3 проводили у 2 стадії, використовуючи 3 концентрації гібридних матриць (C_m=0,5; 1,0 і 2,0 кг·м$^{-3}$), 4 концентрації солі ($C_{Ni(NO3)2}$=0,010; 0,020; 0,039 і 0,078 кг·м$^{-3}$) та постійне мольне співвідношення між відновником та сіллю металу (C_{NaBH4}:$C_{Ni(NO3)2}$= 20). На 1-ій стадії розчини гібридів змішували з розчинами солі Ni за T=20 °С і витримували впродовж 1 год для забезпечення взаємодії компонентів. Після цього, на 2-ій стадії, додавали відновник і вже через 1–2 хв спостерігали утворення чорної реакційної суміші, яка вказувала на появу наночастинок металу.

Формування NiНЧ контролювали в часі методом UV-Vis спектроскопії за зміною величини екстинкції (мутності) кожної реакційної суміші за λ=500 нм. За такої довжини хвилі сіль Ni, NiНЧ і гібридні матриці не мали смуг поглинання в спектрі, тому величину екстинкції визначало лише розсіювання світла на утворених наночастинках металу [38]. Спектри екстинкції записували через кожні 2 хв впродовж 1,5 год в області 200–1000 нм за допомогою спектрометра Cary 50 Scan UV-Visible від "Varian" (США). Значення екстинкції (оптичної густини D) за λ=500 нм далі використовували для розрахунку величини мутності (τ) кожної реакційної суміші як функції часу (t) за відомою формулою:

$$\tau(t) = 2{,}303\frac{D(t)}{l}\ , \qquad (3)$$

де: l=1 см – довжина кварцової кювети, використаної в експерименті.

Морфологію, розмір і форму окремих NiНЧ і частинок нанокомпозитів NiНЧ/SiO_2-*g*-ПАА1 у водному середовищі встановлювали методом ТЕМ за описаною вище методологією.

Таблиця 2. **Основні молекулярні та структурні параметри гібридів**

Гібрид	$M_{vПАА}$ [1] кДа	N [2]	d_{avHyb} [3] нм	$h_{avПАА}$ [4] нм	σ_{lim} [5] г-екв·кг$^{-1}$	[η] [6] м^3·кг$^{-1}$	k [7]
SiO_2-*g*-ПАА1	822	72	21,0 ± 4,7	2,8	1,10	0,39	0,11
SiO_2-*g*-ПАА2	1513	8	21,6 ± 2,8	3,1	1,86	-	-
SiO_2-*g*-ПАА3	5084	5	30,1 ± 9,0	7,3	2,29	0,89	0,25

[1] Середньов'язкісна молекулярна маса прищеплених ланцюгів. [2] Середня кількість щеплень на частинку SiO_2. [3] Середній діаметр частинок гібридів. [4] Середня товщина ПАА "корони": $h_{avПАА}=d_{avHyb}/2-r_{avSiO2}$. [5] Гранична величина поглинання гідроксил-іонів. [6] Характеристична в'язкість розчинів. [7] Константа Хаггінса.

Для цього реакційні суміші очищували від побічних продуктів реакції через 1 год після початку 2-ої стадії відновлення шляхом переосадження етанолом і повторного розчинення у деіонізованій воді.

Результати дослідження та їх обговорення

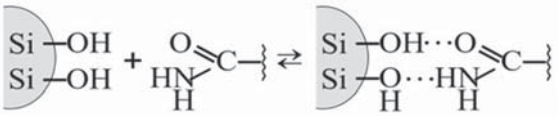
Молекулярні і структурні параметри та розміри гібридів SiO_2-g-ПАА у розчинах

Основні характеристики синтезованих гібридів, такі як довжина (молекулярна маса) та кількість прищеплених ланцюгів, показані в лівій частині табл. 2. У відповідності з ними, в ряду зразків SiO_2-g-ПАА1-3 зменшувалась кількість, але збільшувалась довжина ПАА-щеплень.

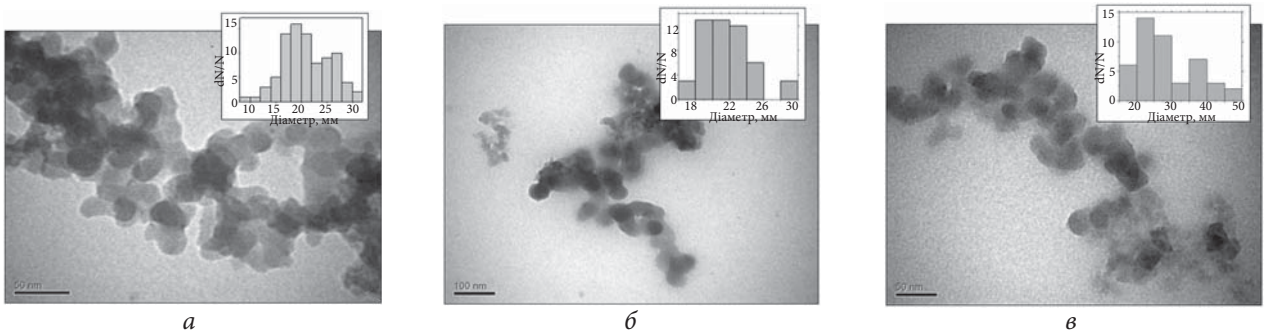
У водних розчинах SiO_2-g-ПАА1-3 методом ТЕМ було визначено два типи структурних утворень: індивідуальні частинки гібридів та їх гроноподібні фрактальні агрегати різної форми та розміру (рис. 2), що повністю узгоджувалось з даними наших попередніх досліджень [44, 45]. Окремі частинки гібридів були компактні, мали сферичну форму і гладку поверхню. Остання властивість підтверджувала сильну взаємодію ПАА-щеплень із поверхнею SiO_2. Разом з тим, існувала взаємодія і між поверхневими шарами частинок гібридів, внаслідок якої утворювались різноманітні фрактальні кластери. Рушійною силою такої взаємодії було, очевидно, утворення водневих зв'язків між сегментами ПАА, що знаходились в "коронах" різних гібридних частинок [45].

За мікрофотографіями ТЕМ розраховували середній діаметр індивідуальних частинок гібридів (d_{avHyb}) і середню висоту (товщину) прищеплених шарів ПАА ($h_{avПАА}$). Ці дані показані в центрі табл. 2. Видно, що при переході від 1-го до 3-го зразка, розмір окремих частинок гібридів і товщина прищепленої ПАА-"корони" зростали. В результаті, найбільш товсту "корону" мали частинки SiO_2-*g*-ПАА3, в яких було найменше щеплень, але найбільшої довжини (табл. 2).

Взаємодія прищеплених ланцюгів з неорганічним "ядром" повинна впливати на заряд поверхні частинок SiO_2 завдяки участі поверхневих ≡Si–OH груп одночасно у рівновагах двох типів, а саме: рівновазі дисоціації {1} і рівновазі утворення водневих зв'язків з амідними групами ПАА{2}[51].



Було цікаво визначити і порівняти загальну кількість вільних ≡Si-OH груп на поверхні частинок вихідного золю SiO_2 та неорганічного "ядра" гібридів, які брали участь у рівновазі дисоціації {1} і, таким чином, створювали негативний поверхневий заряд. Результати потенціометричного титрування водних дисперсій золю SiO_2 та трьох зразків гібридів NaOH подані на рис. 3 у вигляді кривих поглинання гідроксил-іонів, тобто залежностей величини поглинання OH^- іонів від pH [51]. Значення σ_{OH}- за певного pH відповідало числу іонізованих негативно заряджених силанольних груп на поверхні чистого золю кремнезему (рис. 3*а*)



а *б* *в*

Рис. 2. Мікрофотографії ТЕМ фрактальних агрегатів: SiO_2-*g*-ПАА1 (*а*); SiO_2-*g*-ПАА2 (*б*) і SiO_2-*g*-ПАА3 (*в*) з гістограмами розподілу в них індивідуальних частинок гібридів за розмірами. *C*=1 кг·м$^{-3}$; *T*=20 °C

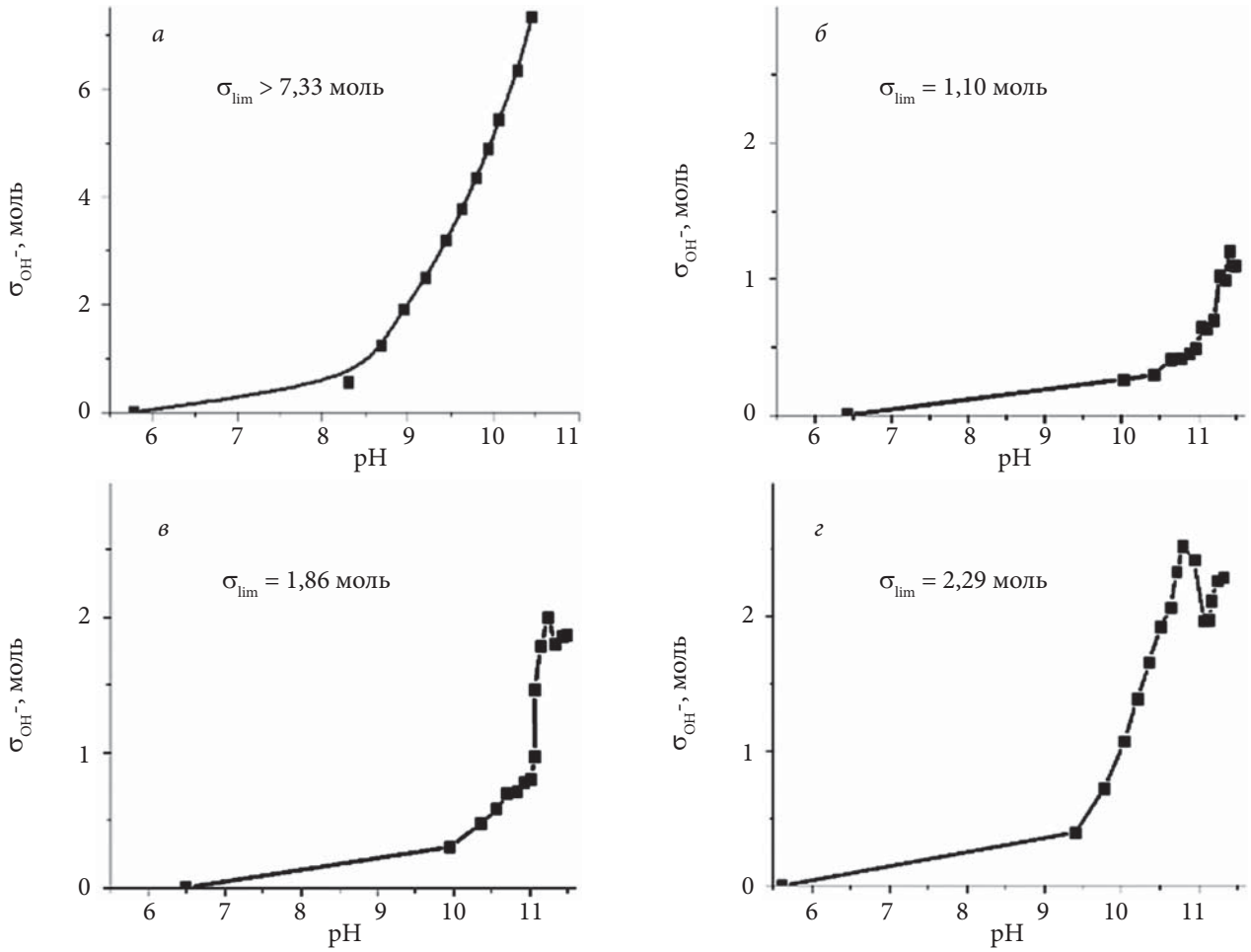


Рис. 3. Криві поглинання ОН—-іонів, розраховані за даними потенціометричного титрування дисперсій золю SiO_2 (*а*) ; гібридів SiO_2-g-ПАА1 (*б*); SiO_2-*g*-ПАА2 (*в*) і SiO_2-*g*-ПАА3 (*г*). $CSiO_2$=0,7 кг·м$^{-3}$; *C*=1 кг·м$^{-3}$; *T*=25±0,1 °С

або частинок SiO_2 в структурах SiO_2-*g*-ПАА1 (рис. 3*б*), SiO_2-*g*-ПАА2 (рис. 3*в*) і SiO_2-*g*-ПАА3 (рис. 3*г*). Помітне зростання величини σ_{OH}- для чистого золю SiO_2 починалось за pH>8 і не закінчувалось за pH=10,5. В цьому випадку граничне значення σ_{lim}, яке б відповідало загальному числу поверхневих ≡Si-OH груп золю, не досягалось, оскільки крива не виходила на "плато" (рис. 3*а*).Отже, значення σ_{lim} для вихідного золю було більше за 7,33 моль·кг$^{-1}$.

На відміну від цього, помітне зарядження "ядер" кремнезему у складі SiO_2-*g*-ПАА1-3 починалось за pH>9–10 і закінчувалось за pH~11,5 (рис. 3 *б–г*), що дало змогу встановити граничні значення σ_{lim} для всіх зразків гібридів (табл. 2). Ці дані засвідчили різке зниження загальної кількості вільних ≡Si–OH груп на поверхні "ядра" в усіх гібридах порівняно з частинками вихідного золю SiO_2. Причина цього – участь значної частини ≡SiOH груп поверхні "ядра" в утворенні водневих зв'язків з амідними групами щеплень за рівновагою {2}. Найбільший ефект зниження, який виражався появою найменшого значення σ_{lim} у табл. 2, був характерний для зразка SiO_2-*g*-ПАА1, що містив велику кількість щеплень, але малої довжини. Це вказувало на найбільш сильну взаємодію прищепленого шару ПАА з неорганічним "ядром" у частинках цього гібриду та найбільш щільну структуру цього шару. Подальше поступове зменшення кількості щеплень з одночасним зростанням їх довжини у зразках SiO_2-*g*-ПАА2 і SiO_2-*g*-ПАА3 призводило до послаблення взаємодії між ланцюгами ПАА і поверхнею "ядра" та збільшення проникності прищепленого полімерного шару. Про це свідчило неухильне зростання значень σ_{lim}, тобто кількості вільних ≡Si–OH груп на поверхні "ядра", в ряду SiO_2-*g*-ПАА1-3 (табл. 2).

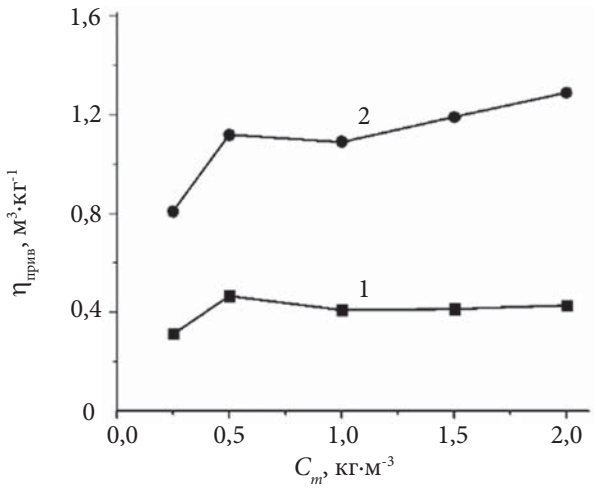


Рис. 4. Залежності приведеної в'язкості водних розчинів SiO_2-*g*-ПАА1 (*1*) і SiO_2-*g*-ПАА3 (*2*) від їх концентрації. *T*=25±0,1 °C

Результати віскозиметричних досліджень водних розчинів двох гібридів SiO_2-*g*-ПАА1 і SiO_2-*g*-ПАА3 показані на рис. 4. Видно, що в області C_m=0,1–0,2 кг·м$^{-3}$ залежності $\eta_{прив}=f(C_m)$ для обох гібридів мали лінійний характер і свідчили про слабке зростання $\eta_{прив}$ за більшої концентрації. За нижчих концентрацій обидві залежності демонстрували спочатку невеликий поліелектролітний ефект, який проявлявся у вигляді слабкого максимуму $\eta_{прив}$ за C_m= 0,5 кг·м$^{-3}$, зумовлений, очевидно, наявністю на прищеплених ланцюгах ПАА поодиноких гідролізованих амідних груп. Однак, в області C_m<0,5 кг·м$^{-3}$ величина $\eta_{прив}$ розчинів помітно знижувалась, що вказувало на посилення в частинках гібридів взаємодій між ланцюгами ПАА і поверхнею SiO_2, які перевищували ефект набухання частинок гібриду за рахунок електростатичного відштовхування малої кількості гідролізованих –COO-груп.

Шляхом екстраполяції лінійних ділянок кривих на рис. 4 до C_m=0 знаходили далі [η] розчинів гібридів та розраховували константу Хаггінса (*k*) за формулою (2) [52]. Ці дані подано в правій частині табл. 2. Слід одразу звернути увагу на низькі значення [η] (гідродинамічного об'єму) частинок гібридів у воді, які на перший погляд не узгоджувались з великими розмірами їх фрактальних агрегатів, зафіксованих методом ТЕМ (рис. 2). Таку розбіжність можна було пояснити лише лабільним характером утворених фрактальних структур, які легко руйнувалися під дією гідродинамічного поля зсуву в процесі течії розчинів через капіляр віскозиметра. Це означало, що параметри [η] і *k*, наведені в табл. 2, стосувались індивідуальних частинок гібридів, а не їх агрегатів. Порівняння цих параметрів для двох зразків гібридів дало важливі висновки про значно більший гідродинамічний об'єм частинок SiO_2-*g*-ПАА3 у розчині порівняно з частинками SiO_2-*g*-ПАА1 і її гарну якість води як розчинника щодо частинок обох гібридів (значення *k*<0,3 [52]).

Процеси формування наночастинок нікелю в розчинах гібридів різної будови

Раніше нами було показано [43, 45], що процес утворення наночастинок срібла шляхом *in situ* відновлення Ag^+-іонів у різних середовищах можна легко контролювати методом UV-Vis спектроскопії за появою в спектрі інтенсивної смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР) за λ_{max}~400 нм. Для цього спостерігали еволюцію спектрів у часі й розраховували кінетичні криві зміни положення та інтегральної інтенсивності (площі) смуги ППР із використанням відомої техніки графічного інтегрування. За цими кривими визначали тривалість початкової стадії утворення зародків і швидкість накопичення наночастинок металів, а також оцінювали "вихід" наночастинок, тобто ефективність відновлення. Однак, існують реакційні системи, в яких утворені наночастинки металів, у тому числі NiНЧ, не проявляють чітко виражені смуги ППР у UV-Vis спектрах [53]. Для таких систем нами запропоновано, фізично обґрунтовано та імплементовано оригінальний метод характеризування кінетики формування наночастинок металів [38]. Він оснований на явищі розсіювання світла утворюваними наночастинками металів малого розміру (<λ/20 нм), мірою якого є величина мутності реакційного середовища за значення λ, за якого в UV-Vis спектрі реакційної суміші відсутні смуги поглинання окремих компонентів. Ця величина за вказаних умов залежить від радіуса та кількості утворених наночастинок [38]:

$$\tau = \frac{1}{l} ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = 2{,}303\frac{D}{l} = \left(\frac{N_p}{V}\right)\frac{128\cdot\pi^5\cdot a^6}{3\cdot\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right), \quad (4)$$

де: τ – величина мутності; I_0 та I_t – інтенсивності падаючого та розсіяного світла; N_p/V – число

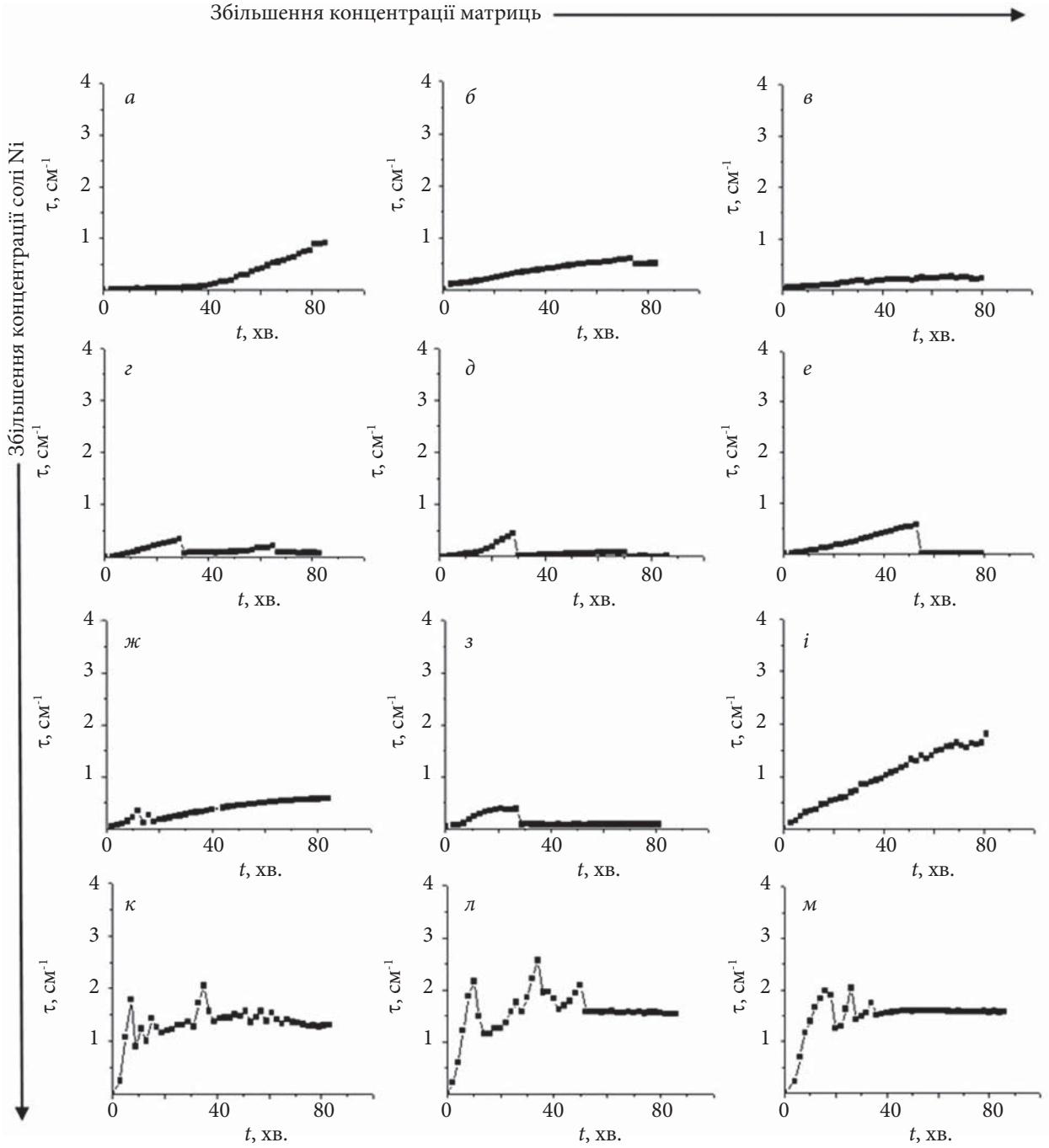


Рис. 5. Зміна в часі мутності сумішей солі Ni з SiO_2-*g*-ПАА1 різного складу після додавання відновника. $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,010 (*а–в*); 0,020 (*г–е*); 0,039 (*ж–і*) та 0,078 кг·м$^{-3}$ (*к–м*). C_m=0,5 (*а*, *г*, *ж*, *к*); 1,0 (*б*, *д*, *з*, *л*) і 2,0 кг·м$^{-3}$ (*в*, *е*, *і*, *м*). *T*=20 °C

частинок в одиниці об'єму дисперсії; *a* – радіус сферичних частинок; $n=n_1/n_2$ – відносний показник заломлення частинок і середовища. Отже, зміна мутності реакційної суміші в часі може характеризувати швидкість й ефективність реакції відновлення.

За допомогою розробленого методу у попередніх роботах було досліджено кінетику утворення NiНЧ у процесах борогідридного відновлення іонів металу в розчинах одного зразка SiO_2-*g*-ПАА [38], прищепленого кополімеру на основі полівінілового спирту і поліакриламіду (ПВС-*g*-ПАА) [54] та для порівняння в чистій воді без матриць [38, 54]. Нижче подано і детально обговорено результати аналогічних кінетичних досліджень, які

Таблиця 3. **Характеристика виходу NiНЧ у досліджених системах**

Гібрид	$C_{Ni(NO_3)_2}$, кг·м$^{-3}$	τ_{80}, см$^{-1}$ [1)], C_m, кг·м$^{-3}$		
		0,5	1,0	2,0
SiO_2-*g*-ПАА1	0,039	0,57	-	1,64
	0,078	1,30	1,57	1,57
SiO_2-*g*-ПАА2	0,039	0,62	-	1,57
	0,078	1,05	1,43	1,13
SiO_2-*g*-ПАА3	0,039	0,51	0,33	0,04
	0,078	1,05	1,20	0,43

[1)] Мутність реакційної суміші через 80 хв після початку 2-ї стадії відновлення.

характеризують процеси формування NiНЧ у розчинах трьох зразків гібридів різної архітектури на 2-ій стадії борогідридного відновлення солі $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. У цих експериментах використовували постійний 20-кратний мольний надлишок $NaBH_4$ відносно солі металу та досліджували вплив молекулярної структури SiO_2-*g*-ПАА, концентрації гібридних матриць (C_m) і концентрації вихідної солі металу. На відміну від попередніх публікацій [38, 54], в цій статті для скорочення її обсягу не показано ряд вихідних UV-Vis спектрів, записаних для кожної реакційної суміші впродовж 90 хв, а для аналізу кінетики формування NiНЧ у розчинах гібридів за умов варіювання концентрації матриць і солі Ni подано одразу серію отриманих кривих зміни мутності реакційного середовища в часі за λ=500 нм. Такі дані для процесу утворення NiНЧ у розчинах SiO_2-*g*-ПАА1 наведено на рис. 5. Більшість цих кривих мала немонотонний характер, оскільки вони відображали динамічні стохастичні процеси агрегації/дезагрегації зростаючих NiНЧ, які розвивались у вимірювальній кюветі. Певний внесок у такий вигляд кінетичних кривих міг вносити також водень, що виділявся в реакції відновлення [38].

Найбільш монотонні зміни τ в часі спостерігались на рис. 5 тільки за найнижчої концентрації солі Ni (0,01 кг·м$^{-3}$) та, відповідно, $NaBH_4$ (криві *а–в*). Тут слід відзначити дуже великий індукційний період, τ_0=38 хв, тобто період початкової нуклеації NiНЧ, за найнижчої концентрації гібриду (крива *а*). Він виявився на 10 хв більшим у порівнянні з тим же процесом у чистій воді [38]. Зі збільшенням C_m індукційний період зникав, але швидкість накопичення NiНЧ та їх вихід також знижувалися. Швидкість накопичення наночастинок (*V*) оцінювали за тангенсом кута нахилу лінійних ділянок кривих зміни мутності в часі після індукційного періоду, а вихід наночастинок – за граничним значенням мутності реакційного середовища через певний постійний час, 80 хв (τ_{80}). Зрозуміло, що термін "вихід" NiНЧ необхідно розуміти тільки як загальну масу наночастинок, утворених за певний час, оскільки в цих дослідженнях було неможливо розділити

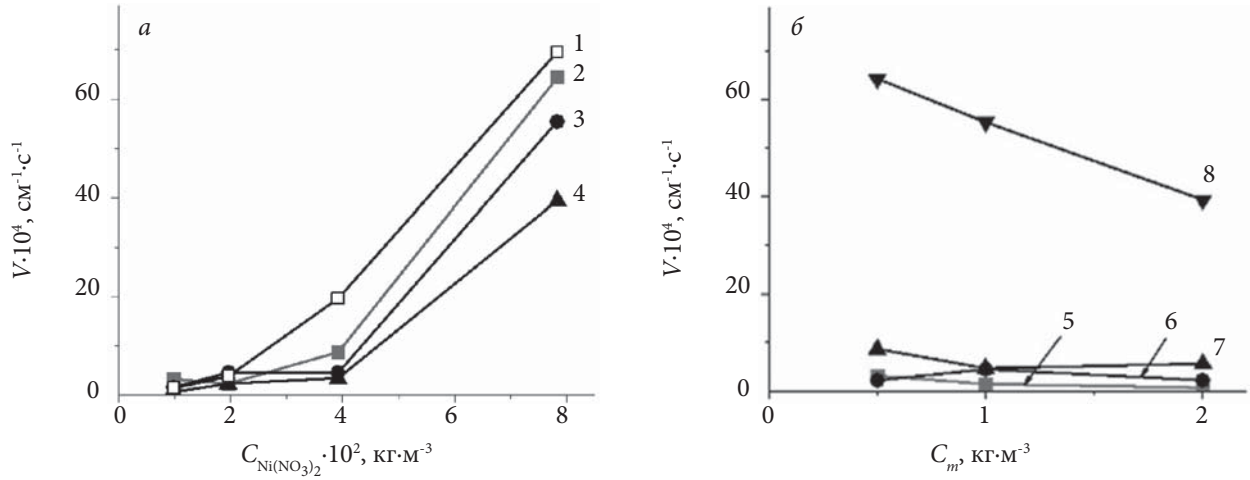


Рис. 6. Швидкість накопичення NiНЧ у розчинах SiO_2-*g*-ПАА1 залежно від концентрації солі Ni за постійних концентрацій гібриду (*а*) та від концентрації гібриду за постійних концентрацій солі (*б*). C_m = 0 (*1*); 0,5 (*2*); 1,0 (*3*) та 2,0 кг·м$^{-3}$ (*4*). $C_{Ni(NO_3)_2}$= 0,010 (*5*); 0,020 (*6*); 0,039 (*7*) і 0,078 кг·м$^{-3}$ (*8*)

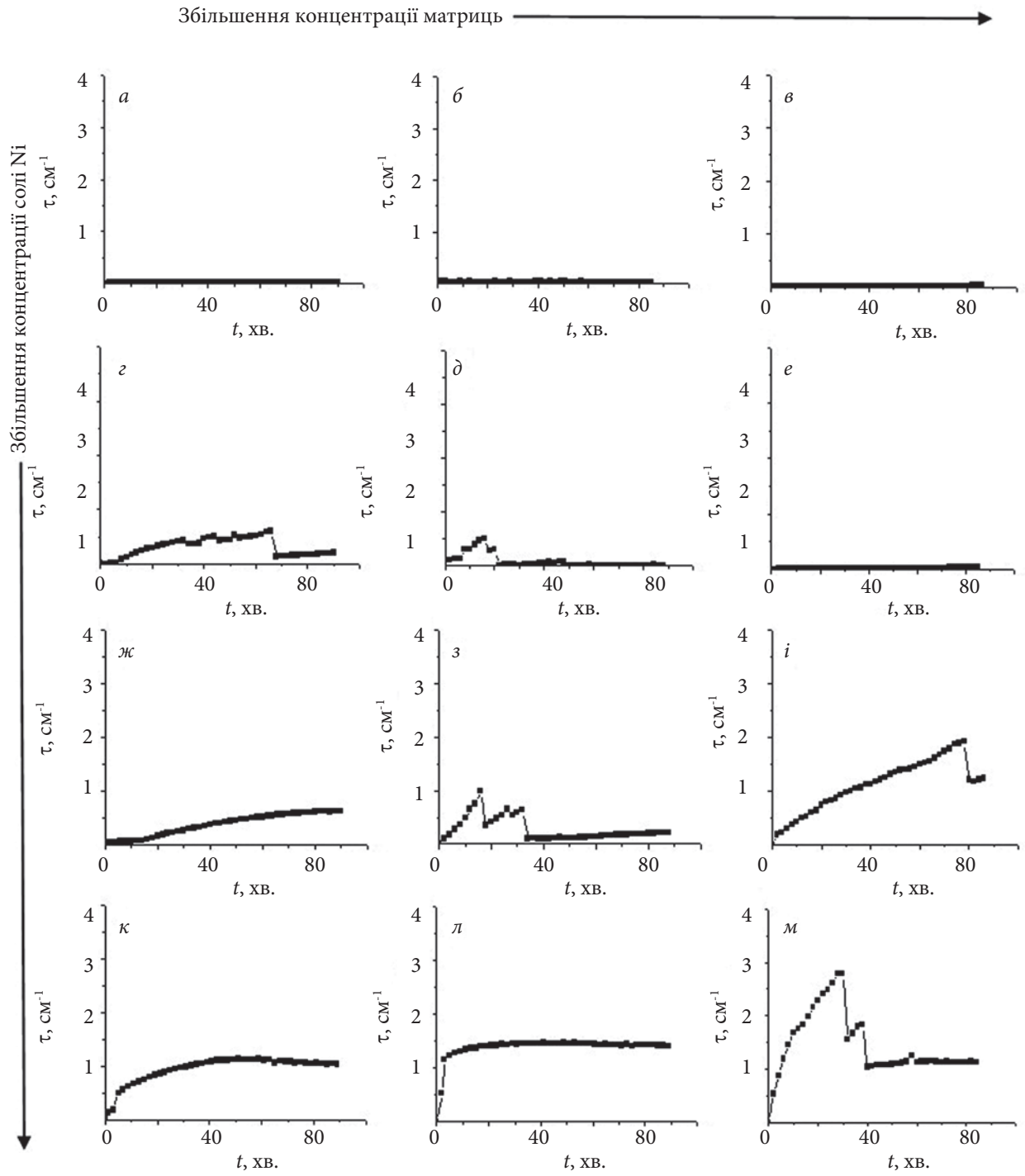


Рис. 7. Зміна в часі мутності сумішей солі Ni з SiO_2-*g*-ПАА2 різного складу після додавання відновника. $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,010 (*а–в*); 0,020 (*г–е*); 0,039 (*ж–і*) та 0,078 кг·м$^{-3}$ (*к–м*). C_m=0,5 (*а*, *г*, *ж*, *к*); 1,0 (*б*, *д*, *з*, *л*) і 2,0 кг·м$^{-3}$ (*в*, *е*, *і*, *м*). T=20 °C

внески у мутність від числа утворених частинок і їх розміру.

Описана суперечлива картина впливу C_m за постійної концентрації солі металу може бути результатом дії кількох факторів. По-перше, збільшення концентрації матриць в реакційній суміші може підвищувати в'язкість середовища і перешкоджати дифузії молекул відновника до іонів Ni. По-друге, накопичення іонів металу в окремих локальних областях

– "коронах" гібридів завдяки комплексоутворенню з амідними групами ПАА на 1-ій стадії процесу може полегшувати реакцію відновлення. Також, наявна реальна конкуренція між процесами комплексоутворення іонів Ni з активними групами ПАА та їх відновлення $NaBH_4$. Нарешті, як було показано вище (рис. 4), прищеплені ланцюги гібридів проявляли у воді слабкі поліелектролітні властивості, тому в дослідженій області концентрацій C_m=0,5–2,0 кг·м$^{-3}$ частинки гібридів мали різний ступінь набухання "корони".

За вдвічі більшої концентрації солі Ni (0,02 кг·м$^{-3}$) і відновника на величину τ починали сильніше впливати стохастичні процеси агрегації/дезагрегації зростаючих NiНЧ у вимірювальній кюветі, тому мутність реакційних сумішей змінювалась у часі немонотонно і мала достатньо низькі значення через 80 хв (рис. 5, криві *г–з*). Однак, за подальшого зростання концентрації солі Ni в системі (до 0,039 і 0,078 кг·м$^{-3}$) було знайдено 4 реакційні суміші, в яких спостерігалось утворення стабільних кінцевих нанокомпозитів з високим виходом NiНЧ (рис. 5, криві *і–м*). Про це свідчили високі значення τ_{80} у табл. 3. При цьому стабілізуюча роль гібридних матриць SiO_2-*g*-ПАА1 щодо NiНЧ проявлялась повною мірою. Слід також зауважити, що за обох високих концентрацій солі підвищення C_m у принципі позитивно впливало на вихід наночастинок металу (табл. 3). Щодо низького значення τ_{80} на рис. 5 (крива *з*), то його не заносили в цю таблицю, враховуючи немонотонну зміну мутності в цій системі.

Було цікаво порівняти швидкості накопичення NiНЧ у різних реакційних сумішах за наявності SiO_2-*g*-ПАА1 і в чистій воді. Такі дані подано на рис. 6, причому результати для чистої води (крива *1*), отримані за тих же умов, було взято з роботи [38]. Видно, що збільшення концентрації солі Ni в реакційній суміші призводило до зростання швидкості накопичення NiНЧ (рис. 6*а*). Ця закономірність була притаманна процесу відновлення як у чистій воді (крива *1*), так і в розчинах SiO_2-*g*-ПАА1 (криві *2–4*). Причому у розчинах вона зберігалась за всіх концентрацій гібриду. Слід відзначити також більш швидкий розвиток реакції відновлення в чистій воді за двох найбільших концентрацій солі Ni та відновника (крива *1*) у порівнянні з розчинами гібриду (криві *2–4*). Це можна пояснити дією обговорених вище факторів, зокрема комплексоутворенням іонів Ni з ланцюгами ПАА в "коронах" гібридних матриць, яке конкурувало з реакцією відновлення, та зменшенням швидкості дифузії молекул $NaBH_4$ у розчинах гібриду за рахунок збільшення в'язкості середовища. Подібний ефект ми спостерігали раніше, порівнюючи процеси борогідридного відновлення іонів срібла в чистій воді та в розчинах SiO_2-*g*-ПАА [45].

Збільшення концентрації матриці за постійної концентрації солі Ni (та $NaBH_4$) зазвичай негативно впливало на швидкість накопичення

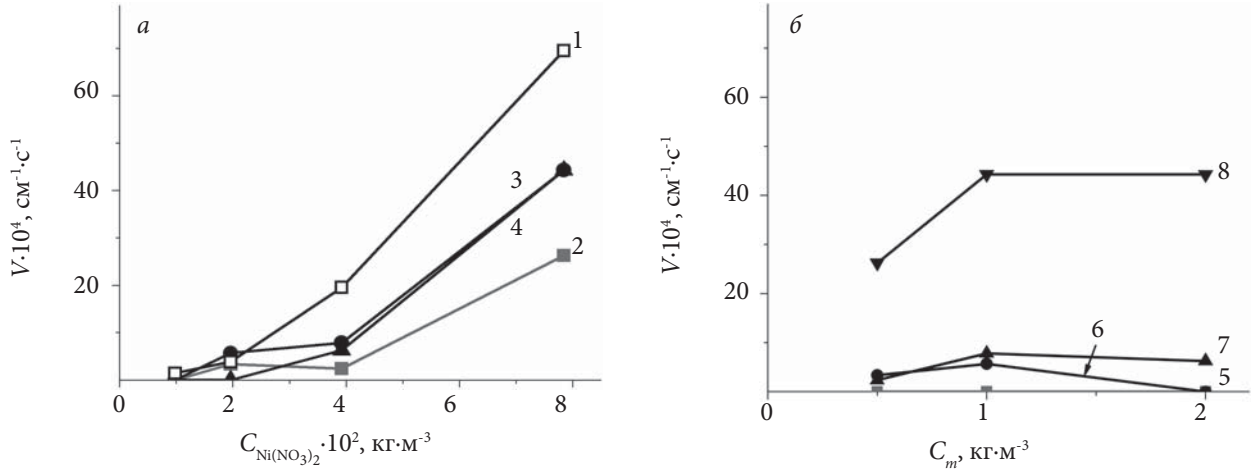


Рис. 8. Швидкість накопичення NiНЧ у розчинах SiO_2-*g*-ПАА2 залежно від концентрації солі Ni за постійних концентрацій гібриду (*а*) та від концентрації гібриду за постійних концентрацій солі (*б*). C_m=0 (*1*);0,5 (*2*); 1,0 (*3*) та 2,0 кг·м$^{-3}$ (*4*). $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,010 (*5*); 0,020 (*6*); 0,039 (*7*) і 0,078 кг·м$^{-3}$ (*8*)

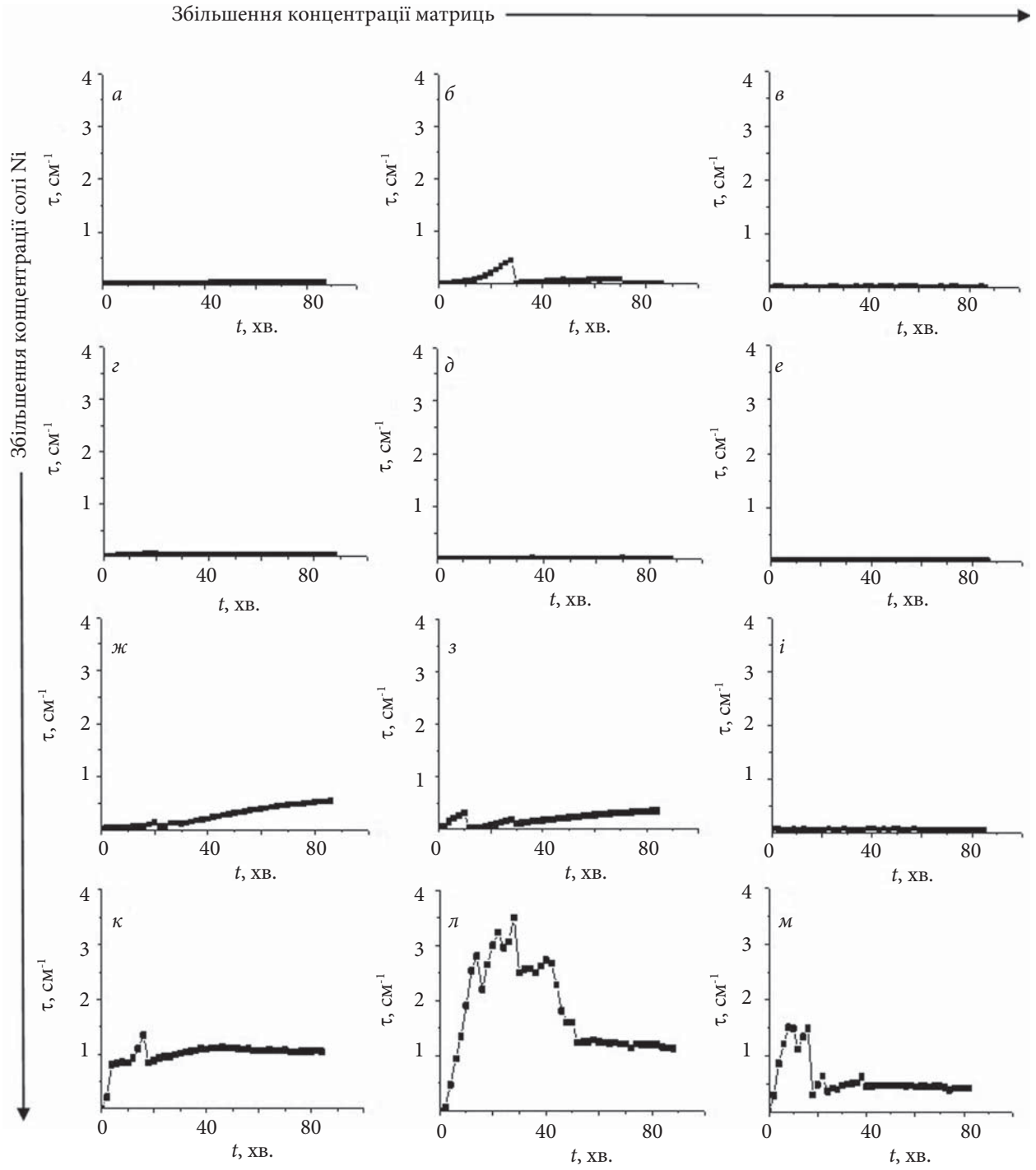


Рис. 9. Зміна в часі мутності сумішей солі Ni з SiO_2-*g*-ПАА3 різного складу після додавання відновника. $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,010 (*а–в*); 0,020 (*г–е*); 0,039 (*ж–і*) та 0,078 кг·м$^{-3}$ (*к–м*). C_m=0,5 (*а*, *г*, *ж*, *к*); 1,0 (*б*, *д*, *з*, *л*) і 2,0 кг·м$^{-3}$ (*в*, *е*, *і*, *м*). *T*=20 °C

наночастинок (рис. 6*б*). Це було природним ефектом з погляду дії вказаних вище факторів.

Розглянемо тепер часові залежності мутності реакційних сумішей, побудовані за даними UV-Vis спектроскопії для SiO_2-*g*-ПАА2, показані на рис. 7. Видно, що в розчинах цього гібриду реакція утворення NiНЧ не починалась за найнижчої концентрації солі Ni (0,01 кг·м$^{-3}$) впродовж 90 хв дослідження за жодної концентрації матриці (рис. 7, прямі *а–в*).

Це могло бути наслідком дії лише одного фактора – більш сильного комплексоутворення іонів Ni з "короною" і "ядром" цих гібридних матриць, яке становило значну конкуренцію реакції відновлення іонів. Сильнішому зв'язуванню іонів Ni з частинками SiO_2-*g*-ПАА2 сприяли, очевидно, більший розмір і краща проникність прищепленого шару ПАА та більша кількість вільних іоногенних ≡Si–OH груп на поверхні частинок SiO_2 (табл. 2).

Формування певної кількості NiНЧ, яке одразу підвищувало мутність реакційної суміші, розпочиналось лише за вдвічі більшої концентрації солі Ni (0,02 кг·м$^{-3}$), причому відбувалось активніше за менших концентрацій матриці (рис. 7, криві *г*, *д*). Подальше збільшення концентрації солі до 0,039 і 0,078 кг·м$^{-3}$ ще сильніше активувало реакцію відновлення, так що вона ставала домінуючою в системі і приводила до досягнення високих значень виходу наночастинок (табл. 3). В цій системі, як і у разі використання як матриць SiO_2-*g*-ПАА1, максимальний вихід наночастинок металу досягався в реакційній суміші за $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,039 кг·м$^{-3}$ і C_m=2,0 кг·м$^{-3}$ (рис. 5 і 7, криві *і*), але відповідне значення τ_{80} було дещо нижче (табл. 3). Нижчими були і всі значення τ_{80}, досягнуті за найбільшої концентрації солі 0,078 кг·м$^{-3}$.

Зміни швидкості накопичення NiНЧ у цій системі залежно від концентрації солі Ni (і відновника) та матриць SiO_2-*g*-ПАА2 показано на рис. 8. Як видно, наявність у системі вказаних гібридних матриць значно знижувала швидкість процесу відновлення порівняно з аналогічним процесом у чистій воді (рис. 8*а*, крива *1*) і цей ефект був більшим, ніж у розчинах SiO_2-*g*-ПАА1 (рис. 6*а*).Отже, за швидкістю накопичення NiНЧ у реакційній системі та за виходом наночастинок через 80 хв ефективність матриці SiO_2-*g*-ПАА2 була нижча, ніж SiO_2-*g*-ПАА1.

Часові залежності мутності реакційних сумішей, в яких матрицею був третій зразок гібриду – SiO_2-*g*-ПАА3, наведено на рис. 9. У цій системі, на відміну від інших, утворення NiНЧ фактично не відбувалось вже за двох перших концентрацій солі Ni (криві *а*–*е*), що свідчило про ще сильніше зв'язування іонів Ni з частинками цього зразка гібриду на 1-ій стадії відновлення. При цьому дані рис. 9 (крива *б*), де проявлялось незначне підвищення мутності системи в часі, виглядали як артефакт. Таке сильне зв'язування і утримування іонів Ni частинками SiO_2-*g*-ПАА3 можна легко пояснити з погляду відмінностей будови зразка гібриду у порівнянні з іншими. Дійсно, такий зразок гібриду відрізнявся найбільш товстою "короною" з ланцюгів ПАА, яка мала до того ж найбільшу проникність. Крім того, поверхня частинок SiO_2 містила найбільшу кількість вільних іоногенних ≡Si–OH груп (табл. 2). А це означало, що іони Ni на 1-му етапі відновлення мали можливість активно зв'язуватись як з "короною" частинок гібриду, так і з поверхнею неорганічного "ядра".

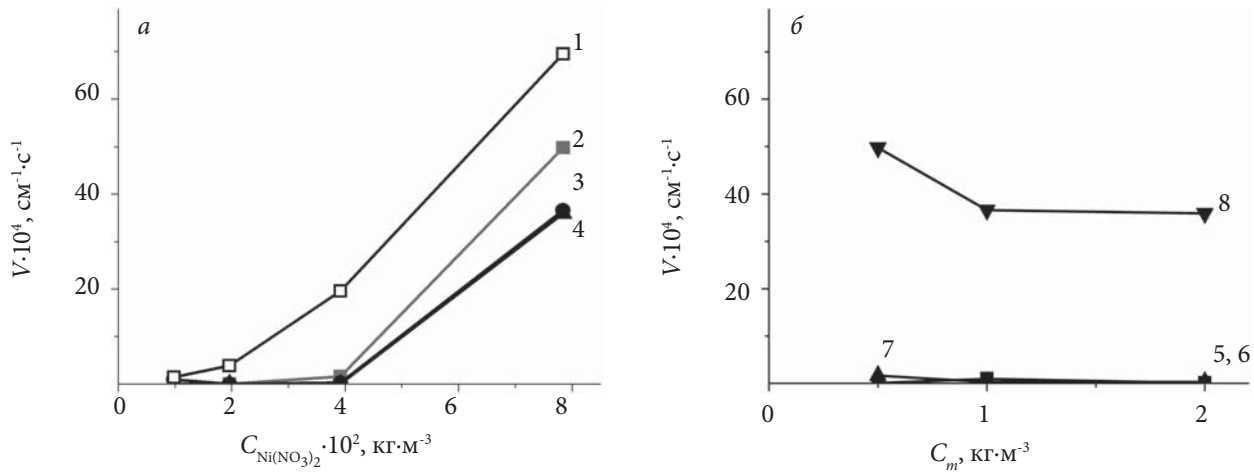


Рис. 10. Швидкість накопичення NiНЧ у розчинах SiO_2-*g*-ПАА3 залежно від концентрації солі Ni за постійних концентрацій гібриду (*а*) та від концентрації гібриду за постійних концентрацій солі (*б*). C_m=0 (*1*); 0,5 (*2*); 1,0 (*3*) та 2,0 кг·м$^{-3}$ (*4*). $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,010 (*5*); 0,020 (*6*); 0,039 (*7*) і 0,078 кг·м$^{-3}$ (*8*)

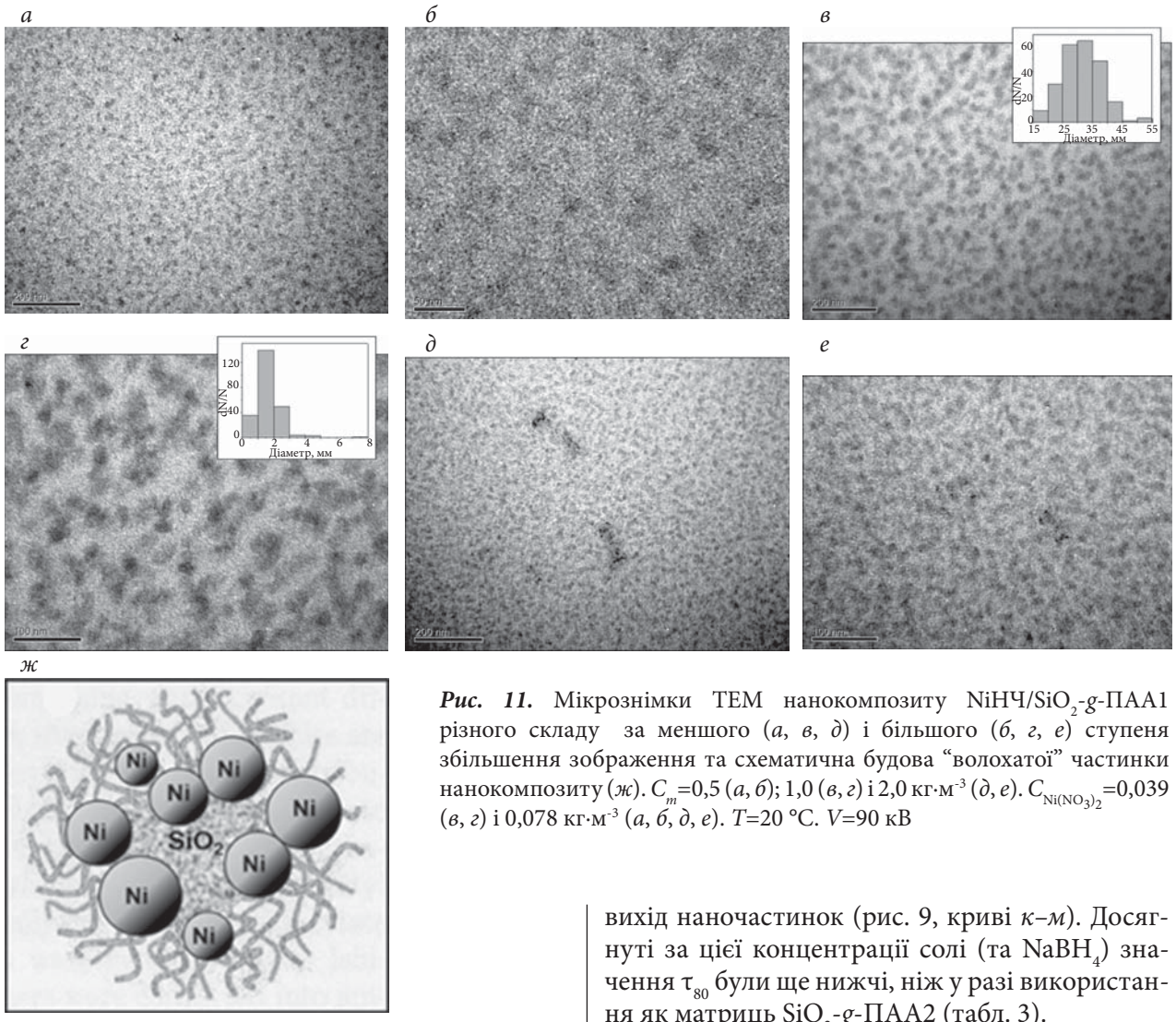


Рис. 11. Мікрознімки ТЕМ нанокомпозиту NiНЧ/SiO_2-*g*-ПАА1 різного складу за меншого (*а*, *в*, *д*) і більшого (*б*, *г*, *е*) ступеня збільшення зображення та схематична будова "волохатої" частинки нанокомпозиту (*ж*). C_m=0,5 (*а*, *б*); 1,0 (*в*, *г*) і 2,0 кг·м$^{-3}$ (*д*, *е*). $C_{Ni(NO_3)_2}$=0,039 (*в*, *г*) і 0,078 кг·м$^{-3}$ (*а*, *б*, *д*, *е*). *T*=20 °C. *V*=90 кВ

Фактично, помітний процес утворення NiНЧ у системі за участю SiO_2-*g*-ПАА3 розпочинався лише за концентрації солі 0,039 кг·м$^{-3}$, причому збільшення концентрації гібриду не сприяло його активізації (рис. 9, криві *ж-і*). Тут негативний вплив мав, очевидно, інший фактор, а саме: зниження швидкості дифузії відновника у розчині за високої концентрації гібриду завдяки підвищенню його в›язкості. Такий висновок базувався на істотно більших значеннях $\eta_{прив}$ розчинів SiO_2-*g*-ПАА3 порівняно з розчинами SiO_2-*g*-ПАА1 за всіх досліджених концентрацій гібридів (рис. 4). Найбільший вихід NiНЧ і реальна стабілізуюча дія матриць SiO_2-*g*-ПАА3 проявлялись у цій системі за найвищої концентрації солі Ni (0,078 кг·м$^{-3}$), але і в цьому разі занадто висока концентрація матриці (2,0 кг·м$^{-3}$) негативно впливала на кінетику процесу та вихід наночастинок (рис. 9, криві *к–м*). Досягнуті за цієї концентрації солі (та $NaBH_4$) значення τ_{80} були ще нижчі, ніж у разі використання як матриць SiO_2-*g*-ПАА2 (табл. 3).

Описаний розвиток борогідридного відновлення іонів Ni в розчинах SiO_2-*g*-ПАА3 більш чітко видно з кривих зміни швидкості накопичення наночастинок залежно від концентрації солі та гібридної матриці на рис. 10 *а*, *б*.

Отже, молекулярна структура полімер/неорганічної матриці SiO_2-*g*-ПАА, а саме: кількість і довжина прищеплених ланцюгів ПАА, а також характер їх пакування у полімерному шарі, який забезпечував кращу чи гіршу доступність активних хімічних груп "корони" і неорганічного "ядра" для іонів Ni та молекул відновника, стала одним із ключових факторів, який разом з концентрацією солі Ni (та відновника), визначав швидкість формування і рівень виходу NiНЧ. За ефективністю впливу на швидкість накопичення та кінцевий вихід наночастинок металу зразки гібридів утворювали такий ряд:

SiO_2-*g*-ПАА1 > SiO_2-*g*-ПАА2 > SiO_2-*g*-ПАА3.

Структура нанокомпозитів на основі гібридів і наночастинок нікелю

Морфологічні дослідження отриманих високодисперсних нанокомпозитів NiНЧ/SiO_2-*g*-ПАА виконували методом ТЕМ на прикладі зразка SiO_2-*g*-ПАА1, що містив найбільшу кількість щеплень на одну неорганічну частинку з найменшою їх довжиною (табл. 2). Для цього нанокомпозити очищували від побічних продуктів відновлення як описано в Експериментальній частині. Мікрофотографії всіх досліджених нанокомпозитів, отриманих за різних концентрацій вихідної солі Ni та гібридних матриць (рис. 11 *а–е*), демонстрували єдину загальну картину: наявність переважно ізольованих гібридних частинок, які нагадували "волохаті" міцели, та їх окремих невеликих дифузних агрегатів. За формою "волохаті" гібридні частинки були близькі до сферичної і мали середній діаметр 31±6 нм, розрахований за мікрофотографією (*в*) на рис. 11.

Більшість гібридних частинок містили у своїй "короні" багато малих чорних NiНЧ. Їх середній діаметр, розрахований за даними рис. 11*г*, становив 1,7±0,8 нм. Наявність на мікрофотографіях ТЕМ гібридних частинок "волохатого" типу була дуже цікавим експериментальним фактом, який засвідчив сильне набухання частинок матриць у процесі борогідридного відновлення іонів Ni та витягування прищеплених ланцюгів ПАА у розчин від поверхні SiO_2. Така структура може бути подана загальною схемою (*ж*), показаною внизу рис. 11.

Цікавим було питання і про фізичний стан отриманих NiНЧ у нанокомпозитах із гібридами. Ми не досліджували це окремо, але в роботах інших авторів було показано, що в реакції борогідридного відновлення солей Ni у водному середовищі за кімнатної температури утворюються аморфні наночастинки металу [55].

Висновки

Синтезовано і детально охарактеризовано ряд полімер/неорганічних гібридів SiO_2-*g*-ПАА1-3 зі зменшенням кількості прищеплених ланцюгів ПАА від 72 до 5, але збільшенням їх молекулярної маси від 822 до 5084 кДа. Показано утворення у водному середовищі компактних, близьких до сферичних наночастинок гібридів з гладкою поверхнею, в яких полімерна "корона" притиснута до поверхні неорганічного "ядра" за рахунок системи водневих зв'язків. Відзначено також існування у розчинах SiO_2-*g*-ПАА гроноподібних фрактальних агрегатів різного розміру і форми. В ряду SiO_2-*g*-ПАА1-3 встановлено зростання розміру індивідуальних частинок гібридів, товщини і проникності полімерної "корони", а також кількості вільних іоногенних силанольних груп на поверхні неорганічного "ядра".

За допомогою UV-Vis спектроскопії і розробленого методу контролю кінетики утворення наночастинок металів у системах, де не проявляється смуга поверхневого плазмонного резонансу наночастинок, охарактеризовано кінетику *in situ* синтезу NiНЧ за наявності SiO_2-*g*-ПАА залежно від структури і концентрації гібридних матриць, а також концентрації солі металу. Встановлено загальні ефекти зростання швидкості накопичення та виходу NiНЧ зі збільшенням концентрації солі металу, а також сповільнення процесів відновлення в розчинах гібридів порівняно з чистою водою, що зумовлено взаємодією іонів Ni з активними групами "корони" і "ядра" гібридних структур. Разом з тим показано складний характер зміни швидкості накопичення та виходу NiНЧ залежно від структури і концентрації матриць, що визначалось комплексною дією таких факторів як сила взаємодії іонів Ni з матрицею, товщина й проникність полімерної "корони", конкуренція між реакціями комплексоутворення та відновлення іонів металу, концентрація вільних силанольних груп на поверхні неорганічного "ядра" і в'язкість середовища. Серед досліджених гібридів найкращу ефективність у синтезі NiНЧ проявив зразок SiO_2-*g*-ПАА1 з найбільшою кількістю прищеплених ланцюгів ПАА найменшої довжини, які створювали найбільш щільний шар навколо частинок SiO_2.

На основі морфологічних досліджень визначено головні структурні елементи нанокомпозитів NiНЧ/SiO_2-*g*-ПАА1 у водних дисперсіях. Вони являли собою набухлі "волохаті" частинки гібридів близької до сферичної форми середнім діаметром 31±6 нм, які містили у своїх "коронах" малі аморфні наночастинки металу діаметром 1,7±0,8 нм. Отже, встановлено цікавий ефект трансформації компактних і гладких частинок матриць у структури "волохатого" типу з витягуванням у розчин ланцюгів ПАА під дією утворених і зростаючих NiНЧ.

REFERENCES

1. *Zhu Z., Guo X., Wu S., Zhang R., Wang J., Li L.* Preparation of nickel nanoparticles in spherical polyelectrolyte brush nanoreactor and their catalytic activity. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, **50**, no. 24: 13848–13853. https://doi.org/10.1021/ie2017306.
2. *Khurana J.M., Vij K.* Nickel nanoparticles: a highly efficient catalyst for one pot synthesis of tetraketones and biscoumarins. Journal of Chemical Sciences, 2012, **124**, no. 4: 907–912. https://doi.org/10.1007/s12039-012-0275-8.
3. *Jiang Z., Xie J., Jiang D., Wei X., Chen M.* Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction. CrystEngComm, 2013, **15**, no. 3: 560–569. https://doi.org/10.1039/C2CE26398J.
4. *Kalbasi R.J., Zamani F.* Synthesis and characterization of Ni nanoparticles incorporated into hyperbranched polyamidoamine–polyvinylamine/SBA-15 catalyst for simple reduction of nitro aromatic compounds. RSC Advances, 2014, **4**, no. 15: 7444–7453. https://doi.org/10.1039/C3RA44662J.
5. *Farooqi Z.H., Iqbal S., Khan S.R., Kanwal F., Begum R.* Cobalt and nickel nanoparticles fabricated p(NIPAM-co-MAA) microgels for catalytic applications. e-Polymers, 2014, **14**, no. 5: 313–321. https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0111.
6. *Roy P.S., Bhattacharya S.K.* Size-controlled synthesis, characterization and electrocatalytic behaviors of polymer-protected nickel nanoparticles: a comparison with respect to two polymers. RSC Advances, 2014, **4**, no. 27: 13892–13900. https://doi.org/10.1039/C4RA00426D.
7. *Hu H., Xin J.H., Hu H., Wang X., Miao D., Liu Y.* Synthesis and stabilization of metal nanocatalysts for reduction reactions – a review. Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**, no. 21: 11157–11182. https://doi.org/10.1039/C5TA00753D.
8. *Wang D., Astruc D.* The recent development of efficient earth-abundant transition-metal nanocatalysts. Chemical Society Reviews, 2017, **46**, no. 3: 816–854. https://doi.org/10.1039/C6CS00629A.
9. *Seo S., Perez G.A., Tewari K., Comas X., Kim M.* Catalytic activity of nickel nanoparticles stabilized by adsorbing polymers for enhanced carbon sequestration. Scientific Reports, 2018, **8**, 11786. https://doi.org/10.1038/s41598-018-29605-1.
10. *Basaveni S., Kuchkina N.V., Shifrina Z B., M.Pal, Rajadurai M.* Ni nanoparticles on polyaromatic hyperbranched polymer support as a mild, tunable, and sustainable catalyst for catalytic transfer hydrogenation. Journal of Nanoparticle Research, 2019, **21**, no: 5, 91. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4533-2.
11. *Tzitzios V., Basina G., Gjoka M., Alexandrakis V., Georgakilas V., Niarchos D., Boukos N., Petridis D.* Chemical synthesis and characterization of hcp Ni nanoparticles. Nanotechnology, 2006, **17**, no. 15: 3750–3755. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/023.
12. *Knecht M.R., Garcia-Martinez J.C., Crooks R.M.* Synthesis, characterization, and magnetic properties of dendrimer-encapsulated nickel nanoparticles containing <150 atoms. Chemistry of Materials, 2006, **18**, no. 21: 5039-5044. https://doi.org/10.1021/cm061272p.
13. *Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A., Zarbin A.J.G.* Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **311**, no. 2: 461–468. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.045.
14. *Pirkkalainen K., Vainio U., Kisko K., Elbra T., Kohout T., Kotelnikova N.E., Serimaa R.* Structure of nickel nanoparticles in a microcrystalline cellulose matrix studied using anomalous small-angle X-ray scattering. Journal of Applied Crystallography, 2007, **40**, part s1: s489–s494. https://doi.org/10.1107/S0021889806055804.
15. *Singh V., Srinivas V., Ranot M., Angappane S., Park J.-G.* Effect of polymer coating on the magnetic properties of oxygen-stabilized nickel nanoparticles. Physical Review B, 2010, **82**, no. 5: 054417. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.054417.
16. *Klostergaard J., Seeney C.E.* Magnetic nanovectors for drug delivery. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2012, **8**, suppl. 1: S37–S50. https://doi.org/10.1016/j.nano.2012.05.010.
17. *Anuraj S., Tejabhiram Y., Mahdiyar B., Shivaraman R., Gopalakrishnan C., Karthigeyan A.* Wet chemical synthesis of nickel nanostructures using different capping agents. Asian Journal of Chemistry, 2013, **25**, suppl. iss.: S65–S68. International Conference on Nanoscience & Nanotechnology, (ICONN 2013), 18–20 March 2013, SRM University, Kattankulathur, Chennai, India.
18. *Weeber R., Hermes M., Schmidt A.M., Holm C.* Polymer architecture of magnetic gels: a review. Journal of Physics: Condensed Matter 2018, **30**, no. 6: 063002. https://doi.org/10.1088/1361-648x/aaa344.
19. *Veloso S.R.S., Ferreira P.M.T., Martins J.A., Coutinho P.J.G., Castanheira E.M.S.* Magnetogels: prospects and main challenges in biomedical applications. Pharmaceutics 2018, **10**, no. 3: 145. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10030145.
20. *Li J., Lee K.-P., Gopalan A.I.* One-step preparation of nickel nanoparticle-based magnetic poly(vinyl alcohol) gels.

Coatings, 2019, **9**, no. 11: 744. https://doi.org/10.3390/coatings9110744.
21. *Moumen A., Fattouhi M., Abderrafi K., El Hafidi M., Ouaskit S.* Nickel colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic properties. Journal of Cluster Science, 2019, no. 3. https://doi.org/10.1007/s10876-019-01517-8.
22. P*ileni M.-P.* Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. Advanced Functional Materials, 2001, **11**, no. 5: 323-336. https://doi.org/10.1002/1616-3028(200110)11:5<323::AID-ADFM323>3.0.CO;2-J.
23. *L. Vékás, M.V. Avdeev, D. Bica.* Magnetic nanofluids: synthesis and structure, Chapter 25. In book: Nanoscience in Biomedicine/ Ed. D. Shi. Tsinghua Universify Press: Beijing, snd Springer-Veflag GmbH: Berlin Heidelberg, 2009: 650–710. https://doi.org/10.1007/978-3-540-49661-8_25.
24. *Viali W.R., de Assis D.R., do Couto G.G., Melo W.W.M., Novak M.A., Júnior M.J.* Water-based metallic nickel magnetic fluids. Journal of Nanofluids, 2018, **7**, no. 1: 21–25. http://dx.doi.org/10.1166/jon.2018.1438.
25. *Gupta V., Sharma S., Sharma A.K., Sharma M.* Acoustical studies of nickel nanoparticles based nanofluids: concentration and temperature dependent approach. Journal of Indian Chemical Society, 2020, **97**: 895–902. https://www.researchgate.net/publication/353345551.
26. *Mazumder A., Davis J., Rangari V., Curry M.* Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated zero-valent Ni nanoparticles as antimicrobial agents. ISRN Nanomaterials, 2013, 2013, 843709. https://doi.org/10.1155/2013/843709.
27. *Sudhasree S., Banu A.S., Brindha P., Kurian G.A.* Synthesis of nickel nanoparticles by chemical and green route and their comparison in respect to biological effect and toxicity. Toxicological & Environmental Chemistry, 2014, **96**, no. 5: 743–754. https://doi.org/10.1080/02772248.2014.923148.
28. *Ravindhranath K., Ramamoorty M.* Nickel based nano particles as adsorbents in water purification methods - A review. Orient. J. Chem., 2017, **33**, no. 4: 1603–1613. http://dx.doi.org/10.13005/ojc/330403.
29. *Sharada S., Narsaiah T.B,, Bharath M., Naik K.* Synthesis of nickel nanoparticles and application in malachite green dye colour removal using adsorption. International Journal for Scientific Research & Development, 2019, **7**, no. 5: 48-55. ISSN (online): 2321–0613.
30. *Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J.* Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, **36**, no. 13: R167–R181. https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201.
31. *Parisien A., Al-Zarka F., Hussack G., Baranova E.A., Thibault J., Lan C.Q.* Nickel nanoparticles synthesized by a modified polyol method for the purification of histidine-tagged single-domain antibody ToxA5.1. Journal of Materials Research, 2012, **27**, no. 22: 2884–2890. https://doi.org/10.1557/jmr.2012.323.
32. *Socoliuc V., Peddis D., Petrenko V.I., Avdeev M.V., Susan-Resiga D., Szabó T., Turcu R., Tombácz E., Vékás L.* Magnetic nanoparticle systems for nanomedicine – a materials science perspective. Magnetochemistry, 2020, **6**, no. 1: 2. https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6010002.
33. *Jaji N.-D., Othman M.B.H., Lee H.L., Hussin M.H., Hui D.* One-pot solvothermal synthesis and characterization of highly stable nickel nanoparticles. Nanotechnology Reviews, 2021, **10**, no. 1: 318–329. https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0019.
34. *Hossain M.S., Miran M.S., MD. Rokonujjaman, MD. Susan A.B.H., Yosuf M., Mollah A., Rahman M.M.* Synthesis of nickel nanoparticles using polt(vinyl alcohol) as a capping agent. Journal of the Asiatic Society of Bangladesh, Science, 2014, **40**, no. 2: 197–205. https://doi.org/10.3329/jasbs.v40i2.46018
35. *Hussain M.S., Haque K.M.A.* Synthesis of nano-sized nickel particles by a bottom-up approach in the presence of an anionic surfactant and a nonionic polymer. Journal of Scientific Research, 2010, **2**, no. 2: 313-321. https://doi.org/10.3329/jsr.v2i2.3261.
36. *Pandey A., Manivannan R.* Chemical reduction technique for the synthesis of nickel nanoparticles. International Journal of Engineering Research and Applications, 2015, **5**, no. 4: 96–100. ISSN: 2248-9622.
http://www.ijera.com/papers/Vol5_issue4/Part%20-%202/N5040296100.pdf
37. Demidova Y., Simakova I., Prosvirin I., Murzin D.Yu., Simakov A. Size-controlled synthesis of Ni and Co metal nanoparticles by the modified polyol method, International Journal of Nanotechnology, 2016, 13, nos. 1/2/3: 3–14. https://doi.org/10.1504/IJNT.2016.074519
38. *Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Fomenko A.S., Klymchuk D.O., Klepko V.V., Grishchenko L.N., Vretik L.O.* The process of nickel nanoparticle formation in hydrophilic polymer/inorganic matrices. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2021, **716**, no. 1: 13–28. https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859692.
39. *Sowwan M., Makharza S., Sultan W., Ghabboun J., Teir M.A., Dweik H.* Analysis, characterization and some properties of polyacrylamide-Ni(II) complexes. International Journal of the Physical Sciences, 2011, **6**, no. 27: 6280–6285. https://doi.org/10.5897/IJPS09.257.
40. *Sari N., Kahraman E., Sari B., Özgün A.* Synthesis of some polymer-metal complexes and elucidation of their structures. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2006, **43**, no. 8: 1227–1235.

https://doi.org/10.1080/10601320600737484.

41. *Ifijen I.H., Itua A.B., Maliki M., Ize-Iyamu C.O., Omorogbe S.O., Aigbodion A.I., Ikhuoria E.U.* The removal of nickel and lead ions from aqueous solutions using green synthesized silica microparticles. Heliyon, 2020, **6**, e04907. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04907.
42. *Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Momot L.* Intramolecular polycomplexes in block and graft copolymers, Chapter 5. In book: Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes. Formation, Structure and Application/ Eds. V. Khutoryanskiy, G. Staikos. World Scientific: New Jersey–London–Singapore etc., 2009, 85–153. https://doi.org/10.1142/9789812709776_0005.
43. *Fedorchuk S., Zheltonozhskaya T., Gomza Yu., Kunitskaya L., Demchenko O.* Synthesis of silver nano-particles in the matrices of block and graft copolymers and polymer-inorganic substances in water. Macromolecular Symposia, 2012, **317–318**, no. 1: 103–116. https://doi.org/10.1002/masy.201100098.
44. *Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Kondratiuk T.O., Beregova T.V., Klepko V.V., Melnik B.S.* Hybrid-stabilized silver nanoparticles and their biological impact on hospital infections, healing wounds, and wheat cultivation. French-Ukainian Journal of Chemistry, 2019, **7**, no. 2: 20–39. https://doi.org/10.17721/fujcV7I2P20-39.
45. *Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Kravchenko O.O., Maksin V.I., Nessin S.D., Klepko V.V., Klymchuk D.O.* Polymer/inorganic hybrids containing silver nanoparticles and their activity in the disinfection of fish aquariums/ponds. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, **60**, no. 4: 369–391. https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1811318.
46. *Shevchenko L.V., Dovbnia Y.Y., Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Vygovska L.M., Ushkalov V.O.* Influence of nanosilver preparation in carriers based on polymer/inorganic hybrids on the quality and safety of chicken eggs. Regulatory Mechanisms in Biosystems, 2021, **12**, no. 3: 391–395. https://doi.org/10.15421/022183.
47. *Shevchenko L.V., Dovbnia Y.Y., Permyakova N.M., Zheltonozhskaya T.B., Shulyak S.V., Klymchuk D.O.* Influence of nanosilver in hybrid carriers on morphological and biochemical blood parameters of laying hens. Regulatory Mechanisms in Biosystems, 2022, **13**, no. 1: 15–22. https://doi.org/10.15421/022203.
48. *Tsubokawa N.* Environmentally friendly synthesis of polymer-grafted nanoparticles, Chapter 9. In book: Applications of ionic liquids in science and technology/ Ed. S. Handy. InTech: Europe, China, 2011, 174–196. ISBN: 978-953-307-605-8.
49. *Tsubokawa N., Maruyama K., Sone Y., Shimomura M.* Graft polymerization of acrylamide from ultrafine silica particles by use of a redox system consisting of ceric ion and reducing groups on the surface. Polymer Journal, 1989, **21**, no. 6: 475–481. https://doi.org/10.1295/polymj.21.475.
50. *Zheltonozhska T.B., Permiakova N.M., Kunytska L.R., Klymchuk D.O.* Syntez mitseliarnykh nanokonteineriv ta nanoreaktoriv na osnovi blok- i pryshcheplenykh kopolimeriv ta polimer/neorhanichnykh hibrydiv, Rozdil 1.3. U knyzi: Bahatofunktsionalni nanomaterialy dlia biolohii ta medytsyny: molekuliarnyi dyzain, syntez ta vykorystannia/ Red. R.S. Stoika, Naukova Dumka: Kyiv, 2017, 36–67. ISBN: 978-966-00-1564-7.
51. *Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Eremenko B.* Inter- and intramolecular polycomplexes in polydispersed colloidal systems, Chapter 8. In book: Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and application/ Eds. V. Khutoryanskiy, G. Staikos. World Scientific: New Jersey-London-Singapore etc., 2009, 201–234. ISBN-10: 9812707859; ISBN-13: 978-9812707857.
52. *Mahapatra A.P., Samal R.K., Samal R.N., Roy G.S.* Evaluation of Huggins' constant, Kraemer's constant and viscosity concentration coefficient of polymer dextran in urea, glycine and glucose. Physics and Chemistry of Liquids, 2001, **39**, no. 2: 169–181. https://doi.org/10.1080/00319100108030337.
53. *Sharma V., Chotia C., Tarachand, Ganesan V., Okram G.S.* Influence of Particle Size and Dielectric Environment on Dispersion Behaviour and Surface Plasmon in Nickel Nanoparticles. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, **19**, no. 21: 14096–14106. https://doi.org/10.1039/C7CP01769C.
54. *Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Fomenko A.S., Kunitskaya L.R., Klepko V.V., Grishchenko L.M., Klymchuk D.O.* Formation of nickel nanoparticles in solutions of a hydrophilic graft copolymer. Polymer Journal, 2021, **43**, no. 2: 79–94. https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02079.
55. *Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C.* Borohydride reduction of nickel and copper ions in aqueous and nonaqueous media. Controllable chemistry leading to nanoscale metal and metal boride particles. Langmuir, 1994, **10**, no. 12: 4726–4730. https://doi.org/10.1021/la00024a055.

Received 30.01.2023

T.B. Zheltonozhska,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shosse, 02155 Kyiv, Ukraine
N.M. Permyakova,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shosse, 02155 Kyiv, Ukraine
V.V. Klepko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shosse, 02155 Kyiv, Ukraine
L.M. Grishchenko,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, 4g Glushkova Av., 03127 Kyiv, Ukraine
D.O. Klymchuk,
M.G. Kholodny Institute of Botany of the NAS of Ukraine, 2 Tereshchenkivska Str., 01601 Kyiv,Ukraine

HIGHLY DISPERSED NANOCOMPOSITES BASED ON POLYMER/INORGANIC HYBRIDS AND NICKEL NANOPARTICLES: THE ROLE OF THE MATRIX STRUCTURE IN THE PROCESS OF *IN SITU* FORMATION

A series of polymer/inorganic hybrids based on silica sol and polyacrylamide (SiO_2-*g*-PAAm) with different number and length of PAAm chains was obtained by radical graft polymerization of acrylamide from the surface of SiO_2. The main molecular and structural parameters of the hybrids, such as the chemical composition, average radius and charge of SiO_2 particles, the number of grafts per one particle and their molecular weight, the average diameter and hydrodynamic volume of hybrid particles, and the thickness of the PAA layer, were determined. For this, elemental analysis, DTGA, static light scattering, viscometry, potentiometric titration, and TEM were used. The functional properties of hybrids as hydrophilic matrices in the *in situ* synthesis of nickel nanoparticles by borohydride reduction of metal ions from the $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_20$ salt in an aqueous medium have been studied. Using the method of UV-Vis spectroscopy and the developed original approach, the kinetics and efficiency of the formation of NiNPs in hybrid solutions were characterized, depending on the structure and concentration of the hybrid matrices and the concentration of the metal salt. An increase in the rate of accumulation and yield of NiNPs in solutions of all hybrids was found with an increase in salt concentration in the range of 0,010-0,078 $kg \cdot m^{-3}$, as well as a predominant decrease in the reaction rate with an increase in the concentration of hybrid matrices from 0,5 to 2,0 $kg \cdot m^{-3}$. It was shown that the structure of the hybrid matrices, determined by the number and length of PAAm chains, as well as the permeability of the grafted polymer layer, was one of the key factors affecting the formation rate and yield of NiNPs. It provided greater or lesser accessibility of the active groups of the «corona» and the inorganic «core» for metal ions and reducing agent molecules. Morphological studies of purified reduction products were carried out by TEM. Based on them, the main structural elements of highly dispersed NiNPs/SiO_2-*g*-PAAm nanocomposites were established – swollen hairy particles of hybrids with small amorphous NiNPs (1,7±0,8 nm) included in the polymer «corona».

Key words: polymer/inorganic hybrid, nickel nanoparticles, *in situ* synthesis, kinetic, morpholodhy.