

ШМАКОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**Синтез и свойства наночастиц металлов, стабилизированных
водорастворимыми полимерами**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Республика Казахстан
Алматы, 2009

Работа выполнена в лаборатории синтеза полимеров ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
Искаков Р.М.

Научный консультант:

Академик НАН РК,
доктор химических наук,
профессор
Бектуров Е.А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Мухитдинова Б.А.

кандидат химических наук,
Воробьева Н.А.

Ведущая организация:

Казахский национальный
технический университет им.
К.И. Сатпаева

Защита состоится « 30 » апреля 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 53.18.01 при Институте химических наук им. А.Б. Бектурова КН МОН РК по адресу: 050010, г. Алматы, ул. Ш.Уалиханова, 106, Малый конференц-зал им. М.И. Горяева.

e-mail: ics-diss@mail.ru

Факс: (727) 291-28-03

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химических наук им. А.Б. Бектурова КН МОН РК.

Автореферат разослан « 28 » марта 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Бектенова Г.А.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена изучению стабилизации наночастиц переходных металлов синтетическими водорастворимыми полимерами; изучению процессов формирования этих наночастиц и их физико-химических свойств; особенностям получения полимерных гидрогелей на основе (со)полимеров производных акриламида для получения нанокомпозитов, содержащих наночастицы серебра, меди, кобальта и никеля.

В качестве основных физико-химических методов исследования в работе использованы: УФ-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, вискозиметрия, атомно-силовая спектроскопия, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором.

Актуальность темы исследования. Рост требований, предъявляемых к композиционным материалам, используемым в различных областях науки и техники, вызывает повышенный интерес исследователей к наноструктурированным системам. Наиболее распространенными системами являются полимерные нанокомпозиты, ценные свойства которых заключаются в полифункциональности и возможности реализации уникальных комбинаций свойств, которые недостижимы в традиционных материалах. Использование строительных блоков наноразмера делает возможным дизайн и создание новых композитов с необычной "гибкостью" физико-химических свойств, а также синергическими эффектами их эксплуатационных характеристик.

Все большее внимание исследователей привлекают композиты на основе полимерных гидрогелей, функциональность которых существенно расширяется при иммобилизации наночастиц (НЧ) металлов переходной группы. Наночастицы по своему размеру занимают промежуточное положение между материалом в объеме и атомно-молекулярными структурами, что обуславливает существенное отличие ряда их физико-химических параметров от свойств цельного материала.

Прежде всего, это нелинейные оптические свойства, которые зависят от размера и формы наночастиц, магнитные свойства, удельная теплоемкость, температура плавления, поверхностная и каталитическая активность, антибактериальные свойства.

Поэтому создание новых металл-содержащих полимерных наноматериалов имеет важное прикладное значение в материаловедении, так как открывает необычные синергические эффекты и свойства наноструктурированных металлов, а также широкие перспективы использования материалов на их основе в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Благодаря большой значимости наночастиц металлов в науке и промышленности представляется существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

Таким образом, исследование особенностей формирования НЧ металлов в полимерах и получение на их основе металл-содержащих полимерных наноматериалов с заданными свойствами является весьма актуальной проблемой современной науки.

Степень разработанности проблемы. Исследования в области синтеза наночастиц переходных металлов начались в середине XX века с работ Turkevich с соавт. по получению наноразмерных частиц золота. Позже, с 70-х годов, Toshima и др. начали комплексные исследования в области синтеза НЧ благородных и других металлов в спиртовых растворах полимеров. С ростом интереса к нанотехнологиям в конце прошлого века существенно возросло число исследований в этой области, в том числе и в СНГ (Помогайло А.Д., Панарин Е.Ф., Паписов И.М. и др.). Однако к настоящему времени недостаточное внимание уделено влиянию условий синтеза, таких как, природа соли, растворителя, молекулярная масса полимерного стабилизатора и вязкость раствора на формирование НЧ металлов.

В лаборатории синтеза полимеров Института химических наук им. А.Б. Бектурова ведутся исследования по импрегнированию металлического серебра и других металлов в полимерные пленки. Однако эти процессы протекают на поверхности материала без распределения нанокластеров металла внутри полимерной матрицы.

Целью данной работы является разработка новых способов формирования наночастиц металлического серебра, меди, кобальта и никеля в органических растворах полимеров, а также получение новых нанометалл-полимерных композиций на основе гидрогелей поли-N-изопропилакриламида, полидиметилакриламида и поли-N-винил-2-пирролидона линейного строения.

В соответствии с целью исследования в работе были поставлены следующие задачи:

- установить основные закономерности влияния природы соли металла, растворителя, полимера и вязкости раствора на формирование НЧ серебра, меди, кобальта и никеля;
- охарактеризовать основные физико-химические свойства полученных НЧ металлов;
- выявить основные физико-химические свойства серебро-иммобилизованных пленок поли-N-винил-2-пирролидона.
- разработать способы синтеза гидрогелей поли-N-изопропилакриламида и полидиметилакриламида, а также их полувзаимопроникающих сеток с поли-N-винил-2-пирролидоном, содержащих наночастицы металла, методом трехмерной радикальной полимеризации;
- выявить основные закономерности иммобилизации наночастиц металла в сетку гидрогелей.

Объекты исследования: процессы образования и роста НЧ серебра, меди, кобальта и никеля в органических растворах поли-N-винил-2-пирролидона (ПВП), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилового спирта (ПВС); иммобилизация НЧ в полимерные гидрогели полидиметилакриламида (ПДМАА) и поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАА), а также в их полувзаимопроникающие сетки с ПВП.

Предмет исследования: размерные характеристики и оптические свойства НЧ Ag, Cu, Co и Ni; физико-химические свойства серебро-иммобилизованных пленок на основе ПВП линейного строения и гидрогелей ПДМАА и ПНИПАА, а также их полувзаимопроникающих сеток с ПВП.

Научная новизна. Впервые разработаны химические основы получения НЧ серебра, меди, кобальта и никеля путем восстановления их ацетатов в N,N'-диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии ПВП. Впервые исследован процесс формирования НЧ Ag из ацетата серебра (AgAc) в ДМСО и предложена схема этой реакции.

Впервые установлено, что скорость реакции восстановления при использовании AgAc по сравнению с нитратом намного выше, что обуславливает различие в оптических свойствах полученных НЧ. На основании данных УФ-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии предложена схема образования нанокристаллов Ag.

Впервые установлено, что синтез в ДМФА по сравнению с другими растворителями характеризуется образованием НЧ металлов с меньшими средними размерами.

Впервые показано, что реакция восстановления AgAc в этаноле не вполне соответствует общепринятому механизму восстановления солей серебра в спиртах.

Впервые синтезированы НЧ Ag в гидрогелях полувзаимопроникающих сеток на основе производных акриламида и ПВП линейного строения. Показано, что иммобилизация НЧ серебра в матрицу гидрогеля зависит от его степени сшивки.

Достоверность и обоснованность полученных данных подтверждены результатами неоднократного повторения экспериментов, использования наиболее современного и надежного оборудования (просвечивающий и сканирующий электронные микроскопы, газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N, термогравиметрический анализ и др.). Используемый в работе метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет оценить размер, форму и распределение наночастиц в полимере, а также обеспечивает идентификацию наночастиц в металлическом состоянии. Правильность разработанных научных положений проверяли сравнением результатов, полученных различными методами.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности формирования НЧ металлического серебра, меди кобальта и никеля при восстановлении их солей в органических растворителях в присутствии полимеров;
- зависимость физико-химических свойств НЧ серебра от условий восстановления и природы полимера;
- полученные данные об относительной активности ацетата серебра и меди по сравнению с другими солями в реакциях восстановления в растворах полимеров;
- данные по термической устойчивости пленок ПВП, содержащих НЧ серебра;
- особенности процесса образования полимерных гидрогелей на основе НИПАА, ДМАА и ПВП и иммобилизации в них НЧ серебра;

Научная значимость работы. Результаты исследования процесса синтеза НЧ серебра из $AgAc$ в растворах ДМФА, ДМСО и этаноле существенно расширяют теоретические представления об особенностях формирования наноструктурированных частиц металлов переходной группы в растворах полимеров.

Практическая значимость исследований. Разработанная методика синтеза НЧ серебра в более мягких условиях по сравнению с известными способами позволяет получать на их основе новые полимерные композиции с антибактериальными, оптическими или каталитическими свойствами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных конференциях «MRS Spring Meeting (San Francisco, CA, США, 2007)», «Macromolecular Complexes-12» (Fukuoka, Япония, 2007), 5th Marie Curie Cutting Edge Conference «Synthesis and applications of self-assembling materials at nano-scale» (Фуншал, Мадейра, Португалия, 2008), «Актуальные проблемы химической науки» (Алматы, 2008) и «Современные тенденции в химии полимеров» (Алматы, 2008), международном семинаре «Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine» (Алматы, 2008), международных симпозиумах «Polyimides & high performance materials» (Montpellier, Франция, 2008) и «Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия» (Алматы, 2008), 6-ом Международном Беремжановском съезде по химии и химической технологии (Караганда, 2008).

Личный вклад автора заключается в планировании и непосредственном выполнении экспериментальной части работы, анализе, обобщении и интерпретации полученных данных, сборе литературных данных, посвященных поставленным целям и задачам.

Связь с планом основных научных работ. Диссертационная работа выполнена в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ лаборатории синтеза полимеров Института химических наук им А.Б. Бектурова по теме: «Разработка научных основ создания новых полимерных систем и микроконструкций для медицины, электроники и сельского хозяйства» (0106PK00173, 2006-2008 г.г.) и в рамках гранта МНТЦ К-1117 «Новые металл-содержащие полимерные материалы».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано в соавторстве 6 статей, а также тезисы 4 докладов на международных научных симпозиумах и конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 108 страницах компьютерной верстки и включает введение, 3 раздела, заключение, 46 рисунков, 2 таблицы и список использованных источников из 205 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В обзоре обобщена и проанализирована научная литература по получению и основным физико-химическим свойствам наночастиц некоторых переходных металлов, изложены материалы по синтезу и применению полимерных композитов, содержащих наноразмерные частицы металлов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описаны характеристики исходных реагентов, растворителей, использованных в работе, приведены описания методик экспериментов и методов исследования продуктов реакции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Наночастицы серебра в растворах полимеров

Наночастицы серебра были получены при восстановлении ацетата и нитрата серебра в этаноле, ДМФА и ДМСО в присутствии полимерных стабилизаторов – ПВП и ПЭГ. Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что при кипячении в этаноле из нитрата серебра образуются как сферические НЧ Ag, так и многогранники различного размера (рисунок 1а). При восстановлении AgAc в этаноле образующиеся НЧ имеют преимущественно сферическую форму (рисунок 1б). Дифракционная картина этих частиц (рисунок 1в) представлена диффузными кольцами и рефлексами, соответствующими металлическому Ag.

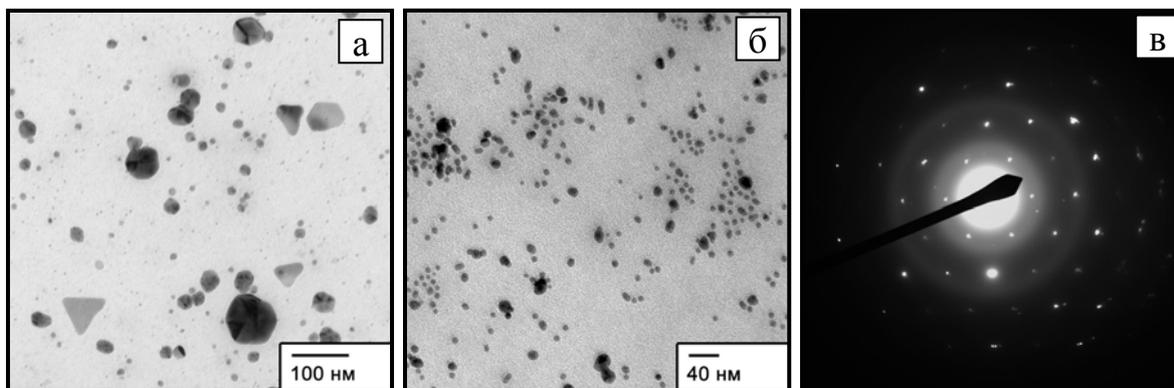


Рисунок 1 – ПЭМ снимки наночастиц серебра (а,б) и их дифрактограмма

Изменение условий синтеза, таких как молекулярная масса полимера, его концентрация, изменение температуры и времени синтеза, приводит к изменению, как размера частиц, так и их размерного распределения. При увеличении продолжительности синтеза, а также при использовании полимера с меньшей молекулярной массой происходит увеличение среднего диаметра НЧ и расширение распределения по размерам (рисунок 2а). Это можно объяснить более низкой стабилизирующей способностью ПВП с меньшей молекулярной массой. Кроме того, для предотвращения агрегации в этом случае необходимо большее число макромолекул. С другой стороны, использование полимера с более низкой

молекулярной массой с тем же молярным отношением его звеньев к концентрации катионов Ag приводит к снижению вязкости раствора и повышению скорости диффузии как ионов к центрам роста, так и самих НЧ. Повышение молекулярной массы ПВП приводит к формированию НЧ серебра меньшего диаметра с более узким распределением по размеру.

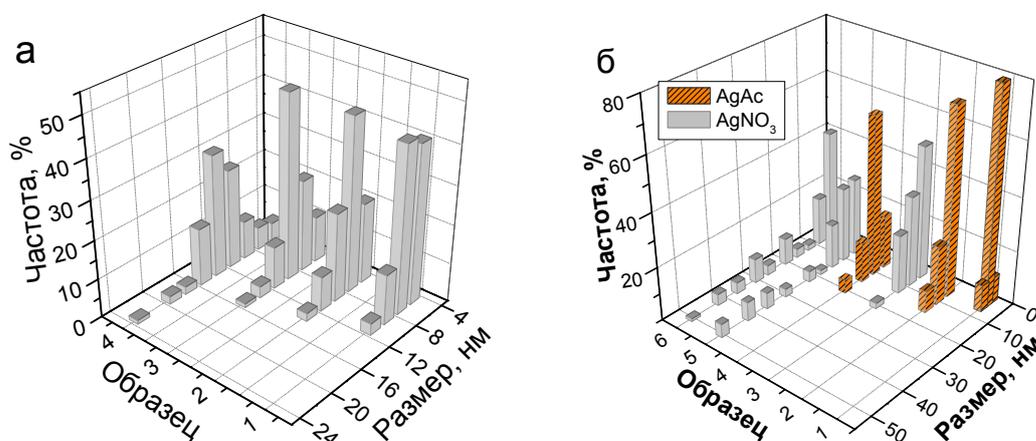


Рисунок 2 – Распределение наночастиц серебра по размерам

В работе впервые показано, что на процесс роста НЧ оказывает влияние природа используемой соли серебра. В случае нитрата серебра средний размер наночастиц больше, а распределение по размеру намного шире, чем в случае ацетата серебра при тех же условиях (рисунок 2б). Реакционная способность AgAc несмотря на худшую растворимость намного выше по сравнению с AgNO₃.

В таблице 1 приведены данные об условиях получения НЧ серебра и их размерные характеристики. Как видно из таблицы, наименьший размер и наиболее узкое распределение имеют НЧ серебра, полученные из AgAc в присутствии ПВП с $M_w = 750000$.

Таблица 1 – Размерные характеристики наночастиц серебра

No	Условия получения НЧ				Средний диаметр, нм	Стандартное отклонение	Размер, нм	
	растворитель	M_w (ПВП)	соль	R, [ПВП]:[Ag]			мин	макс
1	EtOH	750000	AgAc	40	4,2	0,28	3,9	4,5
2	EtOH	40000	AgAc	160	6,2	1,55	6,0	22,0
3	EtOH	750000	AgNO ₃	40	7,1	2,74	4,5	18,4
4	EtOH	40000	AgAc	40	8,8	2,92	4,6	21,5
5	EtOH	40000	AgNO ₃	40	10,3	3,19	4,0	25,0
6	EtOH	24000	AgNO ₃	40	13,8	5,46	4,0	50,0
7	EtOH	12000	AgAc	40	65,2	89	2,5	331,0
8	ДМФА	40000	AgAc	40	9,1	1,79	6,5	14,0
9	ДМСО	40000	AgAc	40	3,5	1,88	1,5	18,5

С целью выяснения причин большей реакционной способности AgAc были проведены хроматографические исследования продуктов реакции восстановления в этаноле. Согласно известному по работам Toshima механизму реакций восстановления металлов в спиртах, в результате восстановления AgAc в этаноле образуется ацетальдегид и уксусная кислота. Однако результаты исследований

показали отсутствие ацетальдегида в продуктах реакции. Наряду с уксусной кислотой продуктами реакции являются ацетон, метанол и вода. Очевидно, механизм реакции отличается от общепринятого, что, возможно, объясняет повышенную активность ацетата серебра.

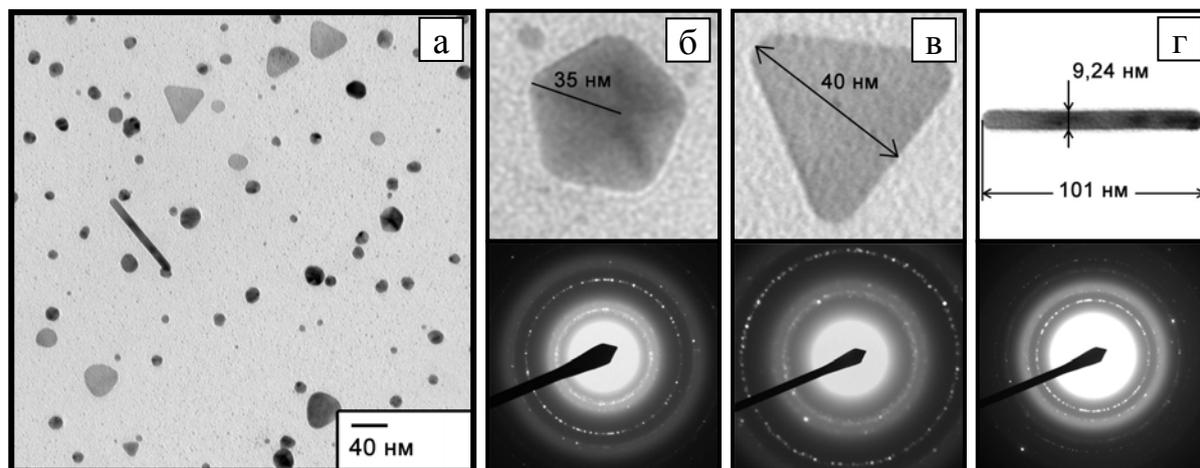
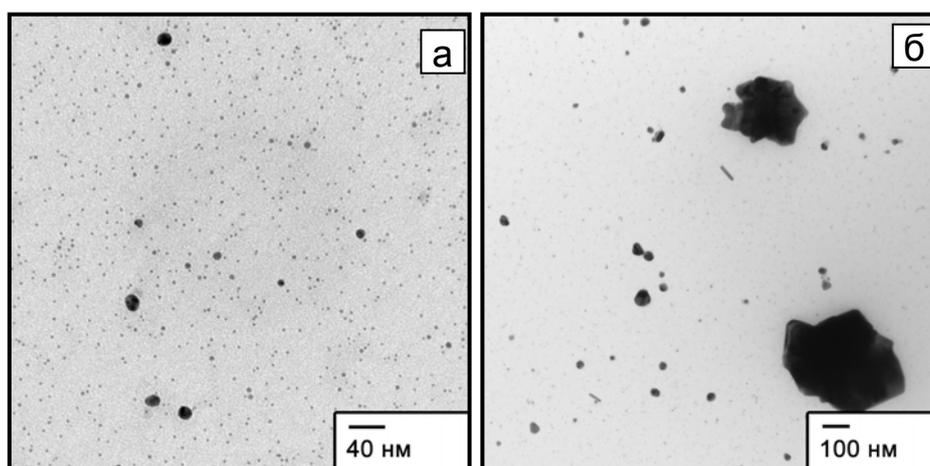


Рисунок 3 – ПЭМ микроснимок наночастиц серебра в ДМФА, полученных из AgAc (а).
Различные формы нанокристаллов и соответствующие дифрактограммы (б,в,г)

Другим фактором, оказывающим существенное влияние на формирование НЧ серебра, является природа растворителя. С целью определения такого влияния в работе использовались ДМФА и ДМСО. Использование ДМФА и ДМСО в качестве восстанавливающих растворителей имеет одно важное преимущество перед этанолом – реакция восстановления протекает в мягких условиях при комнатной температуре. При этом в литературе отсутствуют сведения о получении НЧ серебра путем восстановления AgAc в данных растворителях.



R = 40 (а) и 10 (б)

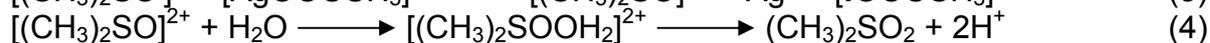
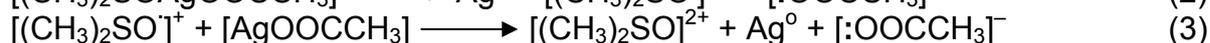
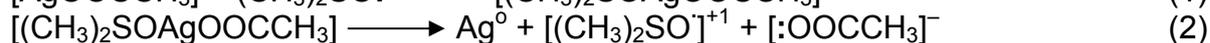
Рисунок 4 – ПЭМ микроснимки наночастиц серебра в ДМСО

Изменение молекулярной массы полимера и соотношения $R=[\text{ПВП}]:[\text{Ag}]$, как и при восстановлении в этаноле, приводит к формированию наночастиц серебра с разным распределением по размеру и форме (рисунки 3 и 4). В случае соотношения компонентов $R = 80$ в исходной смеси в ДМФА происходит формирование НЧ серебра преимущественно сферической формы, тогда как при $R = 40$ наблюдается рост

нанокристаллов серебра различной формы (рисунок 3) – пятиугольников, треугольников, стержней и др. Однако средний размер НЧ в ДМФА и ДМСО меньше, а их распределение более узкое, чем в спирте (таблица 1).

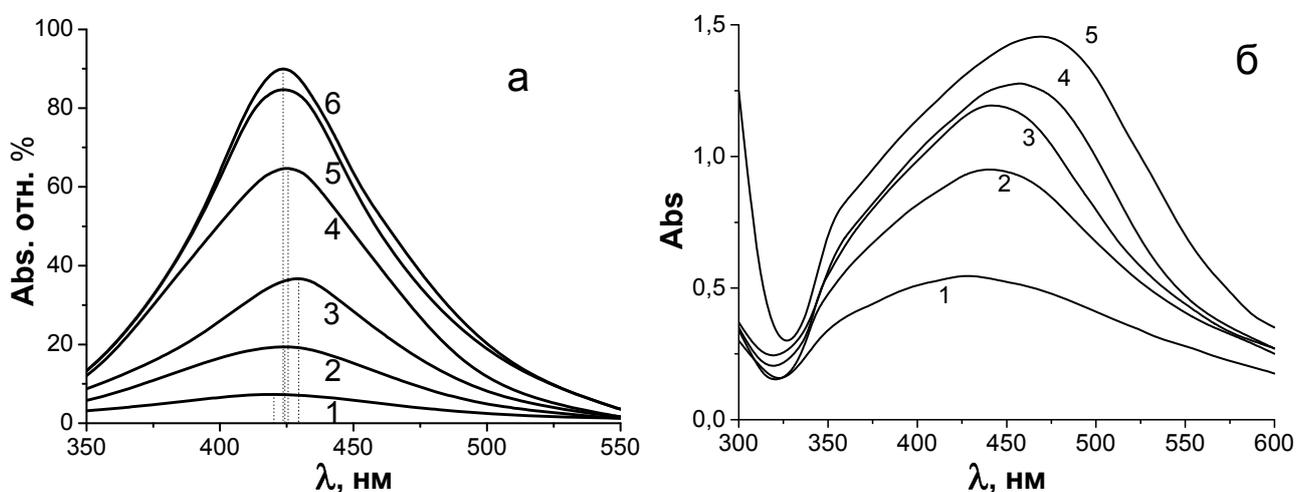
В ДМСО серебряные НЧ сферической формы с узким распределением образуются при $R = 40$. С уменьшением этого соотношения стабилизация ослабевает, что приводит к агрегации НЧ и росту нанокристаллов (рисунок 4).

Опираясь на известный механизм комплексообразования ДМСО с ионами металлов, и учитывая, что окисление ДМСО предполагает образование диметилсульфона, процесс восстановления серебра можно представить следующим образом:



Можно полагать, что в результате переноса электрона в реакции (1) образуется радикал катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]^{+1}$ (2). Далее, вероятно, происходит перенос второго электрона (3) с последующей реакцией с молекулой воды и образованием диметилсульфона (4).

Структура полученных наночастиц серебра была изучена с помощью рентгеновской дифрактометрии полимерных пленок, содержащих НЧ металла. Рентгеновский спектр характеризуется наличием пяти полос, наблюдаемых при $2\theta = 38,1^\circ, 44,3^\circ, 64,4^\circ, 77,3^\circ$ и $81,5^\circ$, относящихся соответственно к $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ и $\{222\}$ плоскостям кубической решетки металлического Ag.



5 (1), 7 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мин (6) 1 (1), 2 (2), 19 (3), 29 (4) и 36 часов (5)

Рисунок 5 – УФ-спектры раствора AgAc в этаноле (а) и в ДМФА (б)

НЧ серебра характеризуются наличием полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), что проявляется в резонансном поглощении поверхностными электронами наночастиц видимого света в определенном его диапазоне. На рисунке 5 приведены характерные зависимости кривых плазмонного поглощения от времени для раствора ацетата серебра в этаноле (а) и ДМФА (б), в которых происходит восстановление наночастиц металла. Рост наночастиц сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения. Кроме того, наблюдается некоторое расширение

пика на полувысоте, что может свидетельствовать о расширении распределения НЧ серебра по размеру.

По мере восстановления серебра в растворе увеличение интенсивности его окраски, а также интенсивности полосы ППР доходит до определенного максимального значения, после которого окраска и интенсивность поглощения не изменяются. Время, за которое происходит полное прекращение изменения интенсивности поглощения, зависит от концентрации соли серебра в растворе. Это дает основание предположить об окончании реакции восстановления и провести полуколичественное сравнение кинетики этого процесса в этаноле и ДМФА. Результаты показывают, что в случае использования AgAc скорость образования и роста наночастиц серебра в обоих растворителях значительно выше, чем в случае использования AgNO_3 . Кроме того, скорость образования и роста НЧ серебра в ДМФА выше по сравнению с этанолом.

Согласно литературным данным, по мере увеличения размера НЧ со временем происходит смещение максимума полосы ППР в длинноволновую область спектра. Однако мониторинг положения максимума полосы ППР в данной работе показал, что в процессе восстановления Ag он может неоднократно сдвигаться как в синюю, так и в красную области спектра (рисунок 6). Такое поведение положения максимума полосы ППР можно объяснить изменением соотношения количества наночастиц с большим и малым размером, а также изменением формы образующихся НЧ. Так как процесс восстановления серебра является автокаталитическим, а рост НЧ происходит не из-за перенасыщения восстановленного серебра в растворе, это соотношение может существенно меняться, особенно в начале реакции. Оно может быть вызвано изменением соотношения скорости роста и скорости зародышеобразования.

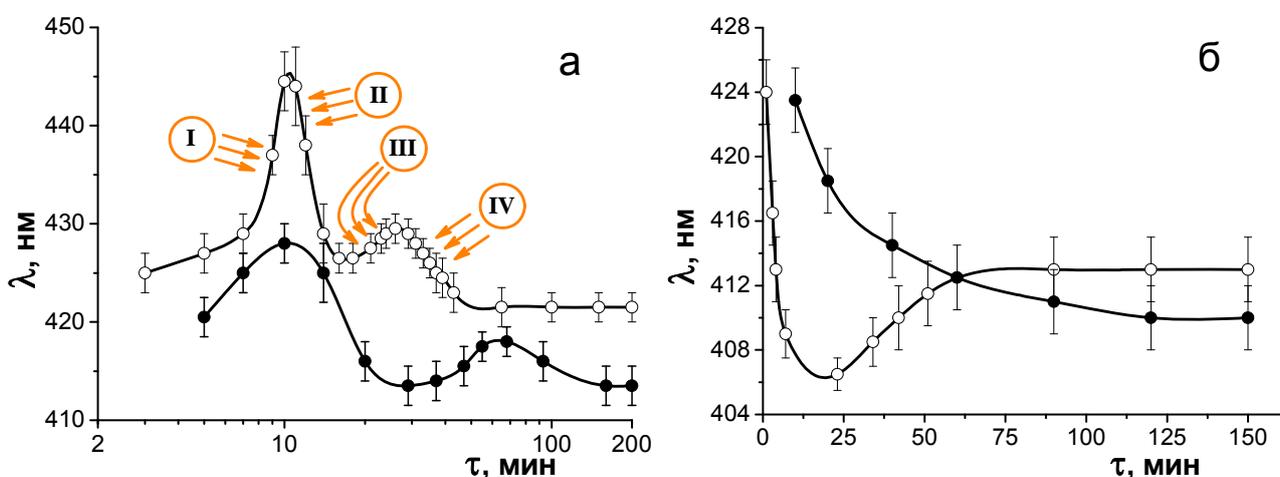


Рисунок 6 – Зависимость максимума плазмонного поглощения от времени для растворов AgNO_3 (●) и AgAc (○) в ДМФА (а) и этаноле (б)

Кроме размерных превращений наночастиц во время синтеза следует отметить влияние изменяющейся формы наночастиц на сдвиги полосы ППР. Размер и форма наночастиц металлов, а также среда, в которой они находятся, определяют интенсивность, ширину и положение полосы поверхностного плазмонного резонанса.

Смещение максимума полосы поглощения имеет 3 выраженных экстремума в случае восстановления в ДМФА (рисунок 6а), в то время как в этаноле кривая сдвига имеет менее экстремальный характер (рисунок 6б). Сдвиг полосы ППР при восстановлении AgAc в ДМФА можно условно разделить на четыре стадии. Обобщая вклад различных факторов в сдвиг максимума полосы ППР, можно представить предполагаемую схему этого процесса (рисунок 7). Для подтверждения приведенной

схемы были сняты ПЭМ изображения НЧ серебра во время восстановления AgAc в ДМФА в присутствии ПВП через определенные промежутки времени, соответствующие четырем рассматриваемым стадиям. Полученные данные свидетельствуют в пользу приведенной схемы.

При использовании этанола в качестве восстановителя скорость зародышеобразования на начальных этапах реакции, очевидно, выше скорости роста кристаллов, что приводит к уменьшению количества экстремумов на кривых сдвига максимума плазмонного поглощения (рисунок 6б). Однако кривая сдвига полосы ППР для растворов AgAc имеет минимум в районе 20-25 мин, что, по-видимому, связано с увеличением скорости роста и изменением формы НЧ во времени.

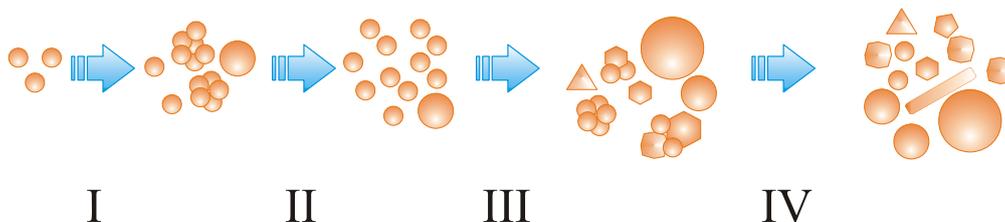
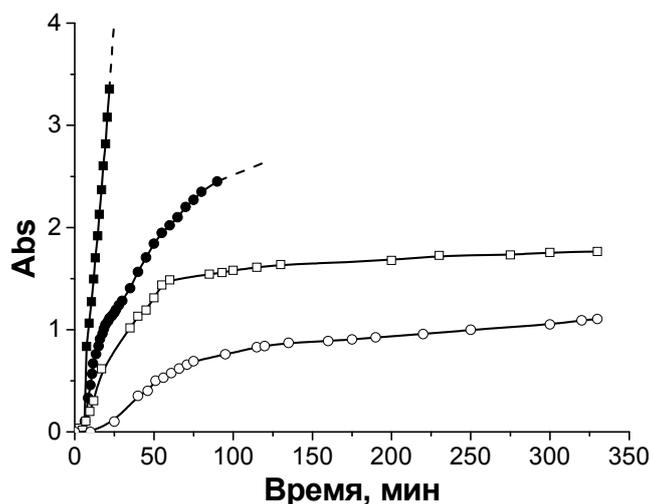


Рисунок 7 - Предполагаемая схема размерных превращений наночастиц Ag в растворах ДМФА со временем

Для выяснения влияния молекулярной массы полимера на размерные превращения наночастиц, а, следовательно, на положение полосы ППР, в работе были записаны УФ-спектры в видимой области для растворов AgAc в ДМФА, приготовленных в присутствии ПВП различной молекулярной массы. На рисунке 8 показано изменение интенсивности плазмонного поглощения НЧ серебра во времени, из которого следует, что скорость роста интенсивности полосы ППР наибольшая в случае использования полимера с $M_w = 10000$ и 40000 .



$M_w(\text{ПВП}) = 10000$ (■), 40000 (●), 360000 (□) и 750000 (○)

Рисунок 8 – Рост интенсивности полосы ППР раствора AgAc в ДМФА во времени

В случае $M_w = 750000$ скорость роста интенсивности поглощения еще ниже, а кривая постепенно выходит на плато через два часа после приготовления раствора. При этом с течением времени для растворов с ПВП данной молекулярной массы наблюдается существенное расширение полосы поглощения с образованием в начале реакции на кривой "плеча" при 350 нм (рисунок 5б). Максимум поглощения

постепенно смещается в красную область спектра с 420 до 475 нм через 36 ч после начала реакции.

Экстремальный характер поведения кривых наиболее явно выражен в случае использования более низкомолекулярного ПВП (12000). Это хорошо коррелирует с большей скоростью роста наночастиц серебра в ДМФА для ПВП с меньшей молекулярной массой. Напротив, при использовании ПВП с молекулярной массой 360000 наблюдается лишь незначительное монотонное смещение полосы в коротковолновую область.

При сохранении R повышение молекулярной массы используемого полимера приводит к увеличению вязкости растворов. При этом скорости диффузии катионов серебра к центрам восстановления, а также самих НЧ уменьшаются и становятся лимитирующей стадией роста НЧ. Кроме того, как отмечалось выше, полимер с большей молекулярной массой характеризуется большим стерическим фактором, предотвращающим рост НЧ за счет их агрегации. В случае синтеза в этаноле влияние молекулярной массы полимера нивелируется за счет увеличения скорости диффузии при повышении температуры среды.

Так как с повышением молекулярной массы полимера увеличивается вязкость среды, в работе проведены УФ-спектроскопические исследования растворов солей серебра в ДМФА и этаноле при различной вязкости среды. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии вязкости на процесс образования наноагрегатов серебра. Повышение вязкости снижает как амплитуду сдвигов максимума полосы ППР, так и их количество.

3.2 Синтез и характеристика наночастиц меди, кобальта и никеля

Помимо серебра для получения нанокomпозиционных полимерных материалов используют и другие переходные металлы, такие как медь, кобальт и никель. Последние два металла являются ферромагнетиками, и материалы на их основе представляют большой интерес, как с теоретической, так и с практической стороны.

Обычно наночастицы меди, кобальта и никеля получают при высоких температурах и давлении с использованием сильных восстановителей, таких как NaBH_4 или гидразин. Это обусловлено более электроотрицательными значениями окислительно-восстановительных потенциалов данных металлов по сравнению с благородными металлами.

В данной работе НЧ меди, кобальта и никеля были получены из их ацетатов в растворах ДМФА и ДМСО при повышенной температуре в присутствии ПВП. Так же, как и в случае синтеза НЧ серебра, ДМФА и ДМСО при синтезе НЧ Cu, Co и Ni выступали в роли растворителя и восстановителя одновременно. Дифракционная картина этих частиц представлена диффузными кольцами, соответствующими металлическим Cu (JCPDS cards, 4-836), Co (JCPDS cards, 15-806) и Ni (JCPDS cards, 4-850).

Растворы НЧ меди окрашены в оранжево-красный цвет благодаря поверхностному плазмонному резонансу. Электронно-микроскопические исследования наряду с наличием ППР подтверждают металлическую природу образующихся наночастиц. Изучение УФ-спектров раствора во время синтеза НЧ меди выявило зависимость интенсивности и положения полосы ППР от времени. Появление красно-оранжевой окраски раствора сопровождается возникновением полосы при 580 нм. С увеличением продолжительности стадии нагревания происходит повышение интенсивности поглощения раствора и смещение полосы в коротковолновую область спектра.

Средний размер наночастиц Cu, Co и Ni по данным расчета диаметра по снимкам ПЭМ лежит в пределах 2-3 нм. Такой малый диаметр и узкое распределение НЧ по размерам по сравнению с НЧ серебра, возможно, связаны с повышением устойчивости комплекса НЧ-макромолекула ПВП при увеличении температуры

синтеза, так как стабилизация такого комплекса имеет энтропийный характер. Сравнение стандартного отклонения (σ) среднего диаметра наночастиц показывает, что при синтезе НЧ Си в ДМФА распределение более узкое, чем в ДМСО – 12,8% против 22,5%, соответственно. Это, возможно, объясняется образованием более прочного комплекса НЧ–макромолекула при нагревании в ДМФА.

Значения σ размера НЧ Со, синтезированных в ДМФА, не превышают 9,6%, тогда как в ДМСО – 32%. Стандартное отклонение размера НЧ Ni в ДМФА составляет 16%.

3.3 Полимерные композиции на основе наночастиц серебра

3.3.1 Полимерные пленки

Пленки ПВП, содержащие НЧ серебра, были получены из спиртовых растворов методом формования поливом на полимерную подложку и дальнейшего высушивания на воздухе. С целью сравнения термических свойств исходных компонентов и синтезированных композиций был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), результаты которых показали повышенную термостабильность пленок. Повышение термоустойчивости можно объяснить уменьшением подвижности полимерных цепей благодаря их взаимодействию с НЧ серебра.

Исследование поверхности высушенных пленок образцов с помощью атомно-силовой спектроскопии подтвердило наличие кластеров наночастиц серебра на поверхности с тем же средним диаметром, что и распределенных в объеме.

3.3.2 Гидрогели на основе производных акриламида

Ряд полимерных гидрогелей на основе акриламида и его производных, а также их полувзаимопроникающие сетки с поливинилпирролидоном линейного строения были синтезированы методом радикальной полимеризации в растворах этанола и ДМФА. Варьирование таких параметров, как природа мономеров, сшивающего агента, инициатора, растворителя, а также соотношение компонентов в исходной мономерной смеси (ИМС) позволяет получать гидрогели с необходимой плотностью сшивки и степенью набухания.

Таблица 2 – Зависимость свойств гидрогелей от состава ИМС

№	ИМС					Степень набухания, г/г	Гель фракция, %
	мономер	СА, мол. %	форма Ag в ИМС	ПВП	растворитель		
1	НИПАА	0,05	–	+	ДМФА	22,1	21,5
2	НИПАА	0,05	Ag ⁺	+	ДМФА	12,1	8,3
3	НИПАА	0,05	Ag ⁰	+	ДМФА	10,6	15,8
4	ДМАА	0,05	Ag ⁺	+	ДМФА	13,8	16,1
5	ДМАА	0,05	Ag ⁰	+	ДМФА	15,2	19,4
6	ДМАА	0,05	Ag ⁺	+	Этанол	14,0	29,6
7	ДМАА	0,05	Ag ⁰	+	Этанол	30,4	18,8

В данной работе иммобилизация НЧ Ag в матрицу синтезированных полимерных гидрогелей проводилась различными способами. Метод *in situ* полимеризации заключался в одновременном процессе трехмерной полимеризации мономерной смеси и восстановления ионов серебра при нагревании (таблица 2, № 2,4,6). При этом стабилизатором НЧ служила как сшитая сетка полимера, так и линейные макромолекулы ПВП. Вторым методом, использованным в работе, заключался в

полимеризации мономеров в присутствии готовых НЧ серебра, протектированных ПВП (таблица 2, № 3,5,7).

Для определения морфологии поверхности гидрогелей был проведен анализ образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сильносшитый гидрогель гомополимера ПНИПАА имеет стекловидную, гладкую поверхность, тогда как для полувзаимопроникающих сеток образцов, синтезированных в этаноле, характерна непористая поверхность с множеством складок по месту разрыва. Это говорит о значительной эластичности сетки, которую гидрогель приобрел в процессе полимеризации в присутствии линейного ПВП.

При набухании гидрогелей с иммобилизованными в процессе синтеза НЧ Ag в воде не происходит окрашивания раствора и обесцвечивания образцов гидрогеля. Чрезвычайно низкая скорость диффузии из объема гидрогеля в окружающий раствор, очевидно, обусловлена трудностью изменения конформации макромолекул ПВП внутри полувзаимопроникающей сетки, в связи с чем десорбция НЧ происходит очень медленно.

При набухании сухого гидрогеля, не содержащего НЧ серебра, в коллоидном растворе НЧ в ДМФА или этаноле, происходит диффузия наночастиц металла в матрицу полимера, вследствие чего последний окрашивается в светло-коричневый цвет. УФ-спектроскопические измерения показали, что при набухании полученных в работе гидрогелей происходит изменение интенсивности поглощения раствора, которое зависит от состава гидрогеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные с использованием комплекса современных физико-химических методов экспериментальные результаты и их интерпретация позволяют сделать следующее заключение:

1. Изучены особенности стабилизации наночастиц серебра, меди, кобальта и никеля органическими растворами полимеров, разработаны новые металл-полимерные композиции.

2. Установлено влияние природы соли металла, растворителя, полимера и вязкости раствора на размер, форму и скорость образования НЧ серебра в растворах. Показано, что в ДМФА и ДМСО, в отличие от этанола, реакция проходит при комнатной температуре, что обуславливает формирование НЧ с меньшим средним диаметром и более узким распределением по размеру. Установлено, что при повышении молекулярной массы полимерного стабилизатора уменьшается диаметр и распределение НЧ металла по размеру. Впервые определено, что скорость образования НЧ серебра при использовании ацетатов выше по сравнению с другими солями.

3. На основании данных просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и УФ-спектроскопии впервые показано, что НЧ Ag, полученные восстановлением ацетата серебра в ДМФА и ДМСО, имеют металлическую природу. Установлено, что форма, положение и интенсивность полосы плазмонного поглощения НЧ серебра и меди зависит от условий получения. Впервые показано, что положение максимума полосы ППР сдвигается во время синтеза как в длинноволновую, так и в коротковолновую области спектра, величина сдвига и его направление зависят от условий синтеза. Предложена схема образования НЧ Ag из ацетата серебра в ДМФА.

4. Термический анализ серебро-содержащих пленок ПВП показал влияние НЧ металла на процесс разложения полимера при нагревании. На основании данных ТГА, СДТА и ДСК установлено, что по сравнению с исходными компонентами и их смесью пленки проявляют повышенную термоустойчивость.

5. Новые нанометалл-полимерные композиции на основе гидрогелей поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАА) и полидиметилакриламида (ПДМАА), а также их полувзаимопроникающих сеток с ПВП линейного строения были получены двумя путями: при одновременной трехмерной полимеризации мономерной смеси и восстановлении ионов серебра, а также при полимеризации мономеров в присутствии готовых НЧ серебра. Установлено, что набухание и выход гель-фракции металл-содержащих гидрогелей зависят от условий получения.

6. Показано, что при набухании гидрогеля в растворе ДМФА или этанола, содержащем НЧ серебра, происходит ступенчатая диффузия наночастиц металла в матрицу полимера, что сопровождается изменением интенсивности поглощения раствора.

Оценка полноты решения поставленных задач. Полнота решения поставленных задач достигнута путем синтеза и комплексного исследования влияния различных факторов на формирование и физико-химические свойства наночастиц металлов в растворах полимеров и разработки новых способов формирования НЧ серебра, меди, кобальта и никеля. Поставленные задачи решены полностью.

Рекомендации по конкретному использованию результатов исследования: Результаты работы могут быть использованы а) для теоретической оценки процессов образования наночастиц металлов в растворах полимеров; б) при создании антимикробных средств в медицине; в) при разработке новых каталитических систем на основе НЧ металлов.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Впервые систематически изучены металлические наночастицы серебра, меди, кобальта и никеля, полученные методом восстановления их ацетатов в ДМФА и ДМСО. Установлено, что реакция протекает в более мягких условиях без добавления восстановителей.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Shmakov S.N., Iskakov R.M., Bekturov E.A., Zhubanov B.A. Preparation of poly(vinylpyrrolidone)-based composites containing silver nanoparticles // Abstr. int. conf. "Macromolecular Complexes-12". – Fukuoka, Japan, 2007. – abstr. 2Pa07.

2 Shmakov S.N., Vecherкина E.L., Iskakov R.M. New Hybrid Wet-Dry Method of Pattern Metallization of Polyimide Films for Lab-on-a-chip Application // Abstr. 2007 MRS Spring Meeting. – San Francisco, CA. – 2007. – abst. N7.19

3 Шмаков С.Н., Яговкина Т.А., Исаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Влияние растворителей на формирование наночастиц серебра в композиционных материалах на основе поливинилпирролидона // Вестник КазНУ, Сер. хим. – 2008. – № 2. – С. 253–257.

4 Шмаков С.Н., Исаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Влияние природы соли на свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра // Изв. НАН РК, Сер. хим. – 2008. – № 4. – С. 54–58.

5 Шмаков С.Н., Исаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Образование и свойства наночастиц серебра, меди и кобальта в растворах поливинилпирролидона // Химич. журн. Каз. – 2008. – № 21. – С. 190–197.

6 Шмаков С.Н., Исаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Оптические свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра // Изв. НТО "Кахак". – 2008. – № 1. – С. 64–68.

7 Shmakov S.N., Yagovkina T.A., Iskakov R.M., Zhubanov B.A., Bekturov E.A. Synthesis and properties of silver nanoparticles stabilized by polymers // Abstr. III Int.

Workshop "Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine". – Almaty, 2008. – P. 14.

8 Iskakov R.M., Shmakov S.N., Bekturov E.A. New polymeric composites containing silver nanoparticles: syntheses and thermal properties // Abstr. 8th Int. Symp. on polyimides & high performance materials. - Montpellier, France, 2008. – abst. C29 – P. 56.

9 Шмаков С.Н., Искаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Синтез наночастиц меди, кобальта и никеля в растворах поливинилпирролидона // Материалы 5-го Межд. Симп. "Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия". – Алматы, 2008. – С. 75–77.

10 Шмаков С.Н., Искаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Образование и свойства наночастиц серебра и некоторых переходных металлов в растворах полимеров // Труды VI Межд. Беремжановского съезда по хим. и хим. техн. – Караганда, 2008. – С. 25–30.

ШМАКОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

Суда еритін полимерлермен тұрақтанған металдардың нанобөлшектерінің синтезі мен қасиеттері

Химия ғылымдарының кандидаты ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертацияның авторефераты

02.00.06 – жоғары молекулалық қосылыстар

Түйін

Зерттеу нысандары: Күміс, мыс, кобальт және никель металдарының ацетаттарынан полимерлердің органикалық ерітінділерінен нанобөлшектер құрылымын алудың жаңа әдістері; сызықты құрылымды поли-N-винил-2-пирролидон және поли-N-изопропилакриламид, полидиметилакриламид гидрогельдері негізінде жаңа нанометалл-полимерлі композиттер алу.

Жұмыстің мақсаты: Поли-N-винил-2-пирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ) және поливинил спирті (ПВС) органикалық ерітінділерінде күміс, мыс, кобальт және никель металдарының нанобөлшектерінің түзілуін зерттеу; полидиметилакриламид (ПДМАА) және поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАА) гидрогелдеріне және олардың ПВП мен жартылай өзара өткізгіш торларына нанобөлшектердің иммобилизациялануы.

Зерттеу әдістері: УФ-спектроскопия, электронды жарық микроскопия, сканерлеуші электронды микроскопия, термогравиметрлік анализ, дифференциалды-кескінді калориметрия, тұтқырлық, атомды-күш спектроскопиясы, газ хроматографиясы.

Жұмыс нәтижелері:

Полимерлердің органикалық ерітінділеріндегі күміс, мыс, кобальт және никель металдарының нанобөлшектерінің құрылымынның тұрақтану ерекшеліктері зерттелді. Жаңа метал-полимер композиттері алынды.

Ерітінді, полимер, және металл тұздары табиғатының және ерітіндінің тұтқырлығының ерітіндідегі күміс нанобөлшектерінің өлшеміне, пішініне және түзілу жылдамдығына әсері зерттелді. Этанолға қарағанда, ДМФА және ДМСО ерітінділерінде реакция бөлме температурасында жүріп, өлшемі жағынан әлдеқайда кіші және диаметрі орташалау нанобөлшектер түзілетіндігі көрсетілген. Полимерлі тұрақтандырғыштың молекулалық масса артқан сайын металл нанобөлшектерінің диаметрі және өлшемі кішірейетіндігі анықталды. Күмістің ацетат қолданғандағы нанобөлшек түзілу жылдамдығы басқа тұздармен салыстырғанда жоғары болатындығы алғаш рет анықталды.

Жарық электронды микроскопия, рентгендік анализ, УФ-спектроскопия мәліметтерін зерттей келе ДМФА және ДМСО еріткіштеріндегі күміс ацетатының нанобөлшектері табиғаты жағынан металл болатындығы анықталды. Күміс пен мыс нанобөлшектерінің плазмалық жұтылу қарқындылығы, пішіні, күйі алу жағдайына тәуелді болатындығы дәлелденді. Беттік плазмондық резонанс жолағының максимумы синтез кезінде спектрдің ұзын толқынды және қысқа толқынды аумағында да орнын өзгерте қозғалады. Қозғалу өлшемі мен бағыты синтездеу кезіндегі жағдайларға тәуелділігі алғаш рет анықталды. ДМФА еріткішіндегі күміс ацетатынан күміс нанобөлшектерінің түзілу жобасы ұсынылды.

Термиялық анализ күміс орналасқан ПВП үлбірін қыздыру кезіндегі полимердің ыдырау процесіне металл нанобөлшегінің әсері бар екенін көрсетті. ТГА, СДТА және ДҚК нәтижесі бастапқы компоненттер және олардың қоспаларымен салыстырғанда үлбір жоғары термотұрақтылыққа ие екендігін көрсетті.

Поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАА) пен полидиметилакриламид (ПДМАА) гидрогелдері және олардың сызықтық құрылымды ПВП мен жартылай өзара өткізгіш торлары негізіндегі жаңа нанометал-полимерлі композициялар екі түрлі жолмен алынды: күміс иондарының тотықсыздануы және мономерлі қоспаның бір уақыттағы үшөлшемді полимерленуі, сонымен қатар дайын күміс нанобөлшектері қатысында мономерлердің полимерлену жағдайы.

Құрамында метал бар гидрогелдердің гель-фракциясының шығымы мен ісінуі олардың алу жағдайларына тәуелділігі анықталды.

Құрамында күміс нанобөлшектері бар этанол немесе ДМФА ерітінділерінде гидрогелдердің ісінуі кезінде, полимер матрицасына метал нанобөлшектерінің сатылап диффузиялануы байқалады. Оны ерітіндінің жұтылу интенсивтілігінің өзгеруінен байқауға болады.

Ғылыми жұмысты қолдану жөніндегі ұсыныстар: Жұмыс нәтижелері а) полимер ерітінділерінде метал нанобөлшектерінің түзілу үрдісін теория жүзінде бағалауда; б) медицинада антимикробты заттар жасауда; в) метал нанобөлшектері негізіндегі жаңа каталитикалық жүйелерді жасауда қолданылуы мүмкін.

Жұмыстың ғылыми және практикалық құндылығы. Күміс ацетатының ДМФА, ДМСО және этанол ерітінділерінен күміс нанобөлшектерін синтездеу процесін зерттеу нәтижелері полимер ерітінділеріндегі ауыспалы метал топтарының наноқұрылымды метал бөлшектерінің қалыптасуы туралы теориялық түсінікті кеңейтеді. Белгілі әдістермен салыстырғанда күміс нанобөлшектерін синтездеудің тиімді жағдайдағы жолы олардың негізіндегі антибактериалдық, оптикалық немесе каталитикалық қасиеттерге ие жаңа полимерлі композицияларды алуға мүмкіндік береді.

SHMAKOV SERGEY NIKOLAYEVICH

Synthesis and properties of metals' nanoparticles stabilized by water-soluble polymers

The candidate of chemical sciences applicant's thesis

02.00.06 – macromolecular chemistry

SUMMARY

The aim of the work is to develop the novel techniques of preparation of metallic Ag, Cu, Co and Ni nanoparticles (NPs) from these metals' acetates in organic solutions of polymers, as well as to synthesize the novel nano-metal/polymeric composites on the basis of hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly(dimethylacrylamide) (PDMAM) and their semi-interpenetrating network with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP).

Research objects are the processes of Ag, Cu, Co and Ni NPs formation and growth in organic solutions of PVP, poly(ethylene glycol) and poly(vinyl alcohol); the immobilization of NPs in polymeric hydrogels of PNIPAM, PDMAM and their semi-interpenetrating networks with PVP.

Methods of investigation are UV/VIS spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-Ray diffractometry (XRD) thermo gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), viscometry, atomic force microscopy (AFM), and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

Results of the work:

Details of Ag, Cu, Co and Ni NPs stabilization in organic solutions of polymers were investigated; novel nano-metal/polymeric composites are developed.

The influence of origin of metal salt, solvent and polymer, as well as solution viscosity on NPs' size, shape and formation rate is studied systematically. Metal salts reduction in dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO) in contrast to ethanol takes place at the room temperature, thus resulting in the formation of NPs with lower mean diameter and narrow size distribution. It was established that the increase of molecular weight of polymer leads to the lower mean diameter and size distribution of NPs. The formation rate of NPs is shown to be higher in the case of using silver acetate as metal precursor.

Metallic origin of Ag NPs prepared from silver acetate in DMF and DMSO is proved by TEM, XRD analysis and UV/VIS spectroscopy. It was shown that the shape, place and intensity of surface plasmon resonance (SPR) band in UV/VIS spectra of silver and copper NPs depend on synthesis conditions. For the first time it was determined that the maximum of SPR band repeatedly shifts towards both short and long wavelengths. The magnitude of these shifts depends on synthesis conditions. The scheme of Ag NPs formation from silver acetate in DMF has been suggested.

Thermal analysis of silver immobilized PVP films showed the influence of NPs on the degradation of polymer upon heating. Data obtained from TGA, single differential thermal analysis (SDTA) and DSC showed an enhanced thermal stability of these films in comparison with initial components and their mixture.

Novel nanometal/polymeric composites of PNIPAM and PDMAM and their semi-interpenetrating networks with PVP were synthesized by (i) simultaneous polymerization and cross-linking of feed mixture and reduction of silver ions, and (ii) polymerization and cross-linking of feed mixture at the presence of earlier prepared Ag NPs. It was established that swelling degree and gel-fraction yield of metal-containing hydrogels depend on synthesis conditions.

The step diffusion of metal nanoparticles into polymer matrix accompanied by changing of solution absorbance was observed during hydrogel swelling in Ag NPs containing DMF or ethanol solution.

Application fields. Results of the work could be used for (i) theoretical estimation of metal NPs formation processes in polymer solution; (ii) design of anti-bacterial remedies in medicine; (iii) development of novel catalytic systems on the basis of metal nanoparticles.

Scientific value and economic efficiency. Results obtained from investigation of Ag NPs synthesis from silver acetate considerably widen theoretical conceptions on peculiarities of transition metals' nano-sized particles formation in polymer solutions. Developed technique of Ag NPs synthesis in mild and energy-saving conditions allows preparation of novel polymeric composites with anti-bacterial, optic or catalytic properties.