

УДК 544.7: 539.2

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА-СТАБИЛИЗАТОРА
НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА**

© 2013 г.

**Е.В. Саломатина, Л.А. Смирнова, А.Е. Мочалова,
Т.А. Кузьмичева, Т.А. Грачева**

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ox-eye_daisy23@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2012

Показано влияние природы полимера-стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота, сформированных *in situ* при УФ-воздействии на HAuCl_4 , содержащуюся в растворах хитозана и твердых пленках органо-неорганических сополимеров на основе титаноксида и монометилакрилата этиленгликоля. Распределение наночастиц золота по размерам в растворах хитозана – от 2 до 7 нм, в матрице органо-неорганических сополимеров – от 25 до 100 нм.

Ключевые слова: нанокompозиты, хитозан, раствор, органо-неорганические сополимеры, HAuCl_4 , УФ-восстановление, наночастицы золота, размер.

Введение

В последние десятилетия интенсивно развиваются исследования в области разработки новых полимерных композиционных материалов, а также наноструктурированных гибридных органо-неорганических сополимеров, содержащих наноразмерные частицы (НРЧ) металлов или их оксидов [1]. Внимание к этим объектам вызвано благодаря комплексу необычных свойств, проявляющихся при переходе от микро- к наночастицам. Среди НРЧ металлов особый интерес представляют наночастицы золота в связи с их чрезвычайно высокой устойчивостью к окислению, многообразием способов изготовления Au-содержащих материалов [2]. Для них характерны уникальные оптические, магнитные свойства, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом [1]. Благодаря последним на основе НРЧ золота возможно создание нанокompозиционных материалов, перспективных для применения в электронных, оптических, сенсорных устройствах [1–3]. Высокая удельная поверхность НРЧ золота приводит к появлению у них каталитических свойств и, соответственно, к созданию каталитических систем нового поколения [4, 5]. Наночастицы золота применяются для адресной доставки лекарственных веществ в организме, для диагностики и лечения раковых заболеваний [6, 7].

НРЧ золота являются типичными лиофобными коллоидами с избытком поверхностной энергии и низкой агрегативной устойчивостью. По этой причине при их получении необходимо использовать различные стабилизаторы, среди которых наибольшее распространение находят

растворы поверхностно-активных веществ и полярные полимеры [1–3, 8]. Полимер-стабилизатор может существенно влиять на размерные характеристики НРЧ и, как следствие, область применения последних. В зависимости от условий синтеза диаметр наночастиц в полимерных нанокompозиционных материалах может меняться от 3 до 200 нм [9].

Работа направлена на изучение влияния природы полимера на размерные характеристики наночастиц золота при формировании их УФ-восстановлением HAuCl_4 в различных условиях – растворе хитозана – поли((1,4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкозе) и твердых органо-неорганических сополимерах монометилакрилата этиленгликоля и титаноксида.

Экспериментальная часть

В работе использовали хитозан с молекулярной массой 1.3×10^5 и степенью деацетилирования 0.80–0.82, золотохлористоводородную кислоту – $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – марки «х. ч.» (ОАО «Аурат») с массовой долей золота 49.5%, изопропоксид титана – $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4$ – фирмы «ACROS Organics» с содержанием основного вещества 98%, монометилакрилат этиленгликоля (МЭГ) (содержание основного вещества 99.8%, НИИ полимеров, г. Дзержинск), динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) без дополнительной очистки (98%).

Готовили раствор хитозана (2 масс.%) в водном растворе уксусной кислоты (2 масс.%). Далее в полученный раствор вводили допант – HAuCl_4 – с концентрацией 3 масс.% по отношению к массе сухого хитозана.

Органо-неорганические сополимеры на основе титанооксида и МЭГ получали двухстадийным методом, сочетающим гидролитическую поликонденсацию изопропоксида титана в среде органического мономера МЭГ с последующей радиальной полимеризацией последнего. Мольное соотношение неорганического и органического компонентов составляло 1:6 $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]/[\text{МЭГ}]$. Перед приготовлением реакционной смеси в МЭГ вводили 3% HAuCl_4 (по отношению к массе $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) для формирования в (со)полимерах наночастиц золота, 20 мкл дистиллированной воды и 20 мкл HCl для проведения гидролитической конденсации, и 0,5 масс.% ДАК (по отношению к массе всей смеси) для инициирования радикальной полимеризации. Далее в условиях, исключающих контакт с воздухом, в МЭГ с растворенными в нем компонентами по каплям добавляли $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Реакционные смеси заливали в формы, состоящие из двух стекол с тефлоновой прокладкой между ними. Первую стадию – процесс гидролитической конденсации – проводили при 25°C до потери текучести системы.

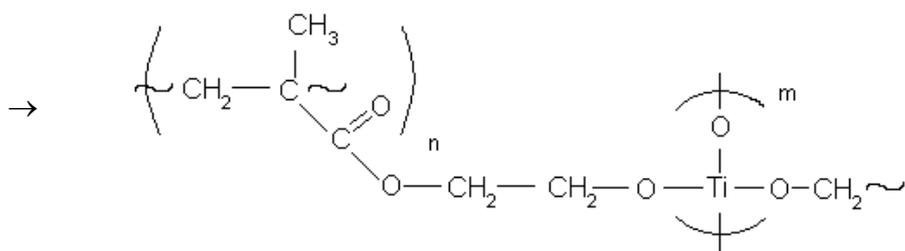
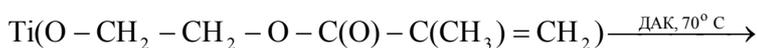
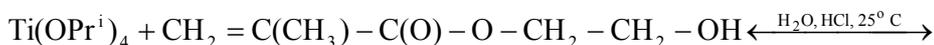
Вторую стадию – радикальную полимеризацию – осуществляли при 70°C в течение 40 часов.

После завершения процесса полимеризации для удаления образовавшегося изопропилового спирта образцы вакуумировали при 110°C . Получены оптически прозрачные органо-неорганические пленки различной толщины. Полимеризация протекала до полного исчерпания мономера, о чем свидетельствовало отсутствие МЭГ в хлороформе после экстракции. В аналогичных условиях были синтезированы сополимеры, не содержащие HAuCl_4 .

Процесс восстановления HAuCl_4 , приводящий к образованию наночастиц золота, как в растворах хитозана, так и в пленках гибридных (со)полимеров инициировали УФ-облучением образцов. Зарождение и рост наночастиц контролировали по изменению оптической плотно-

сти образцов (А) в видимой и УФ-областях спектра. Спектры регистрировали на спектрофотометре UV-1650 («Shimadzu»).

Средний размер и распределение наночастиц по размерам определяли на основании результатов рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Метод РМУ позволяет исследовать образцы в виде растворов, пленок или тонких пластинок и успешно применяется для изучения структуры высокодисперсных систем различной природы, если размеры рассеивающих неоднородностей электронной плотности, на которой происходит рассеяние, лежат в интервале от 2 до 100 нм. Для получения малоугловых рентгенограмм использовали оригинальную установку КРМ-1, с коллимацией первичного пучка по схеме Кратки [10], излучение CuK_α , монохроматизированное с помощью Ni-фильтра; интенсивность рассеянного излучения регистрировали в угловом интервале от $5'$ до $160'$. Данный комплекс позволяет регистрировать интенсивность рассеянного излучения $I(s)$ с заданной точностью в заданном интервале углов φ , точность регистрации составила не менее 3%. Проводя интегральные преобразования кривых $I(s)$ (s – модуль вектора рассеяния $S = \frac{2\pi \sin \varphi}{\lambda}$), можно вычислить ряд структурных характеристик неоднородностей: средний размер R , распределение по размерам $P(R)$ и др. [11]. Следует отметить, что интенсивность малоуглового рассеяния, которая пропорциональна разности электронных плотностей рассеивающей фазы и среды $\Delta\rho^2 = (\sqrt{\rho_\phi - \rho_{cp}})^2$, сравнительно невысока для аморфных полимеров и существенно выше при переходе к нанокомпозитам, содержащим НРЧ золота [11, 12]. В работе для вычисления $P(R)$ использовалась программа GNOM.



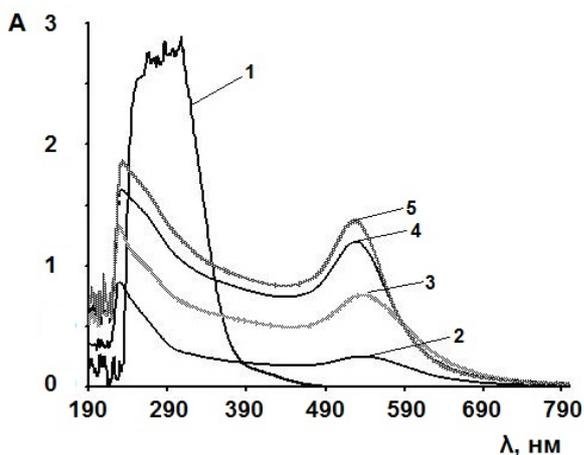


Рис. 1. Возникновение и нарастание плазмонного резонанса наночастиц золота при формировании их в искусственно (6 масс.%) растворе ХТЗ (2 масс.%), содержащем 3 масс.% HAuCl_4 , при УФ-воздействии: 1 – 0, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 90, 5 – 150 мин

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты по кинетике формирования наночастиц золота в растворах хитозана и пленках гибридного органо-неорганического сополимера. На рис. 1 и 2 приведены УФ-спектры поглощения полимерных композитов в процессе образования в них наночастиц золота. Из рисунков видно, что при УФ-воздействии в системах происходит фотолиз HAuCl_4 , о чем свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 290$ нм, соответствующей ионам AuCl_4^- . Одновременно появляется и нарастает полоса поглощения в области 510–550 нм, характерная для плазмонного резонанса наночастиц золота.

Наблюдается изменение положения максимума поглощения наночастиц золота, полученных при стабилизации их разными полимерами. Так, в растворах хитозана (ХТЗ) максимум оптической плотности наночастиц золота приходится на 530 нм, в органо-неорганических (со)полимерах – на 551 нм (рис. 3).

Известно [1–3, 13–17], что сдвиг максимума поглощения в более длинноволновую область спектра свидетельствует о формировании более крупных частиц.

Было исследовано рассеяние рентгеновских лучей исходными полимерными матрицами. Получены рентгенограммы раствора хитозана и твердого гибридного сополимера, не содержащих наночастиц золота (рис. 4).

Из анализа углового распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей (рис. 4а) можно видеть, что характер зависимости $\lg I - \lg \varphi$ для гибридного полимерного композита на основе изопропоксида титана и МЭГ (кри-

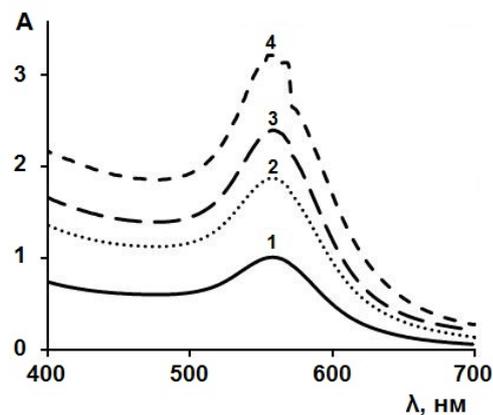


Рис. 2. Изменение спектров поглощения органо-неорганических композитов в процессе фотолиза HAuCl_4 . Время УФ-облучения: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 90, 4 – 120 мин

вая 2) отличается от зависимости $\lg I - \lg \varphi$ для раствора хитозана (кривая 1). Кривые имеют различный наклон, что позволяет предположить наличие различной надмолекулярной структуры изучаемых полимеров-стабилизаторов. Известно [10–12], что для надмолекулярной структуры аморфных полимеров характерно неоднородное распределение плотности в масштабах, лежащих в области разрешения метода РМУ. Тщательное изучение таких материалов методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей подтвердило существование в структуре неоднородностей размерами от десятков до сотен нм. Распределение неоднородностей по размерам, вычисленное из экспериментальных данных, в растворах хитозана подтверждает, что надмолекулярные образования в нем характерны для аморфных полимеров и имеют размеры от 20 до 100 нм (рис. 4б). Размеры рассеивающих неоднородностей для гибридного (со)полимера лежат в пределах от 2 до 15 нм.

Далее методом РМУ были исследованы размерные характеристики наночастиц золота, сформированных в растворе хитозана и в пленках органо-неорганических сополимеров. Результаты представлены на рис. 5.

Из рисунков видно, что средний размер наночастиц золота, полученных в растворе хитозана составляет 3 нм (рис. 5б, кривая 1). Наночастицы характеризуются узким распределением по размерам – от 2 до 7 нм. В твердом гибридном сополимере формируются более крупные частицы (рис. 5б, кривая 2). Их средний размер – около 30 нм, а распределение по размерам – от 25 до 100 нм.

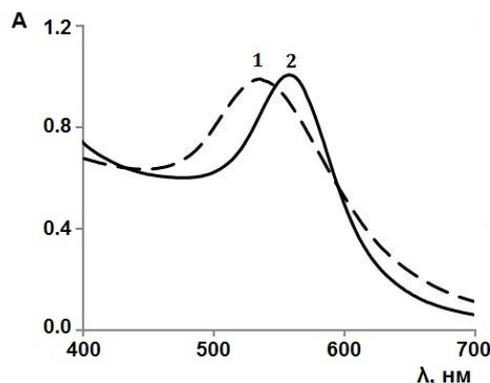


Рис. 3. Спектры поглощения нанодисперсий золота в полимерной матрице: 1 – хитозана ($\lambda_{\max} = 530$ нм), 2 – гибридного (со)полимера ($\lambda_{\max} = 551$ нм)

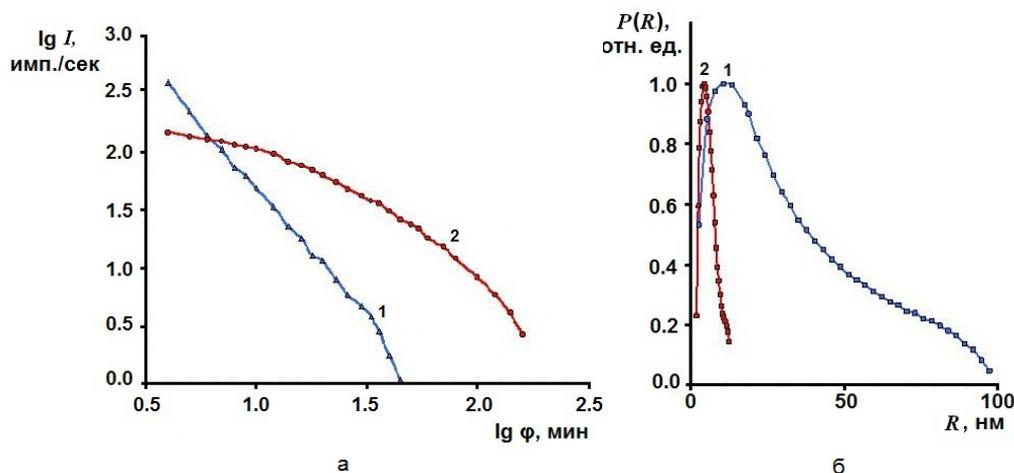


Рис. 4. Результаты РМУ для исходных полимеров (кривая 1 – раствор ХТЗ; кривая 2 – органо-неорганический сополимер с мольным соотношением компонентов $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]/[\text{МЭГ}] = 1:6$); а – зависимость интенсивности рассеянных рентгеновских лучей в двойных логарифмических координатах; б – распределение неоднородностей по размерам $P(R)$

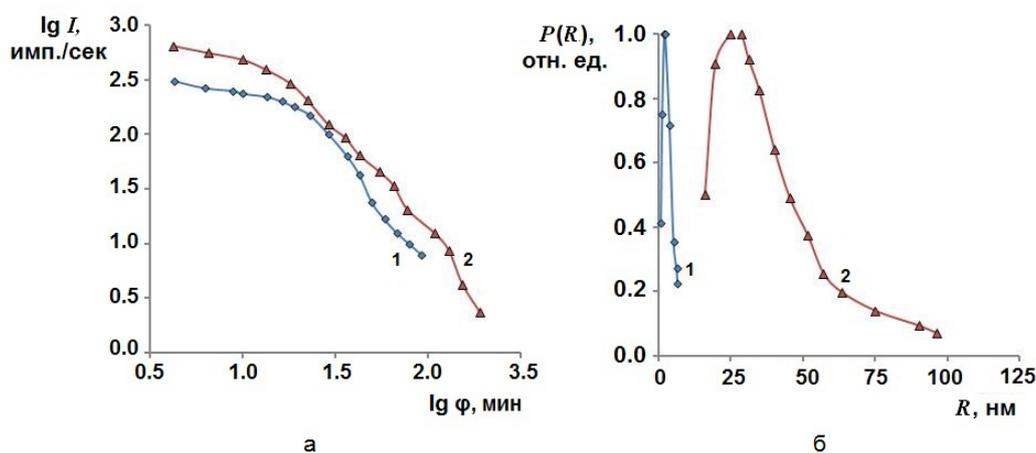


Рис. 5. Результаты исследования Au-содержащих композитов методом РМУ (кривая 1 – раствор ХТЗ; кривая 2 – органо-неорганический сополимер с мольным соотношением компонентов $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]/[\text{МЭГ}] = 1:6$); а – кривые малоуглового рассеяния для нанодисперсий золота в растворе хитозана в координатах $\lg I - \lg \varphi$; б – функции распределения наночастиц золота в растворе хитозана по размерам

Существенное различие в размерах наночастиц золота, формирующихся в растворах хитозана и в твердых пленках гибридных сополимеров, может быть объяснено различным механизмом стабилизации наночастиц. Стабилизация

наночастиц различными полимерами обусловлена образованием комплексов полимер – частица. В случае растворов хитозана помимо образования комплексов стабилизация может осуществляться за счет гидроксильных групп и

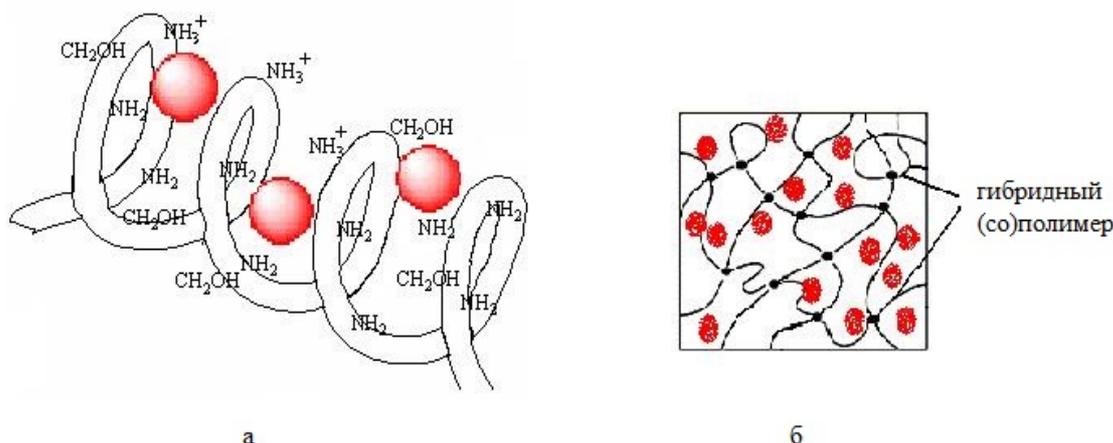


Рис. 6. Предположительная схема стабилизации наночастиц золота в растворах хитозана (а), в твердых гибридных органо-неорганических сополимерах (б)

непротонированных аминогрупп хитозана (рис. 6а). В твердой матрице гибридных сополимеров формирование наночастиц носит диффузионный характер, стабилизация наночастиц происходит в элементах свободного объема полимера (рис. 6б).

Таким образом, регулирование размеров и формы образующихся наночастиц может осуществляться варьированием природы полимера-стабилизатора. Получение наночастиц в твердой матрице открывает дополнительные возможности управления размерами частиц, в частности, их укрупнения. Это качество может быть использовано при получении на основе синтезированных композитов новых материалов для целей фотоники, а также для разработки новых катализаторов окисления, содержащих активное золото, с интенсивностью на уровне платиновых катализаторов.

Выводы

Наночастицы золота сформированы в полимерах различной природы – растворах хитозана и гибридных сополимерах на основе полититаноксида при УФ-инициировании процесса восстановления HAuCl_4 . При одинаковой концентрации допанта размерные характеристики наночастиц золота существенно зависят от природы полимера-стабилизатора. В растворах хитозана формируются частицы со средним размером 3 нм и максимумом плазмонного поглощения при 530 нм, в то время как в твердых пленках органо-неорганических сополимеров максимум плазмонного поглощения наночастиц золота приходится на 551 нм, средний размер последних достигает 30 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-02-31112 мол а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.132.21.1704).

Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.
3. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLXI. № 5. С. 64–73.
4. Fox M.A., Dulay M.N. Heterogeneous photocatalysis // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 341–357.
5. Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review // Prog. Polym. Sci. 2005. № 30. P. 71–109.
6. Huang H., Yang X. Chitosan mediated assembly of gold nanoparticles multilayer // Colloids and Surfaces. A. 2003. № 226. P. 77–86.
7. Oh K.S., Kim R.S., Lee J., Kim D., Cho S.H., Yuk S.H. Gold/Chitosan/Pluronic Composite Nanoparticles for Drug Delivery // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. P. 3239–3244.
8. Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А. Организация наночастиц в полимерных матрицах // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 11. С. 1930–1939.
9. Литманович О.Е., Литманович А.А. Взаимодействие макромолекул с наночастицами металла в водно-солевых средах // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 674–683.
10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
11. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
12. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
13. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействия макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золей полимер-металлических наноконкомпозитов // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370–1396.
14. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в

жидкостях // Рос. академия наук. Труды Института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 50. С. 83–107.

15. Якимович Н.О., Смирнова Л.А., Грачева Т.А. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 9. С. 1717–1722.

16. Daniel M.-C., Austruc D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293–346.

17. Козлов Г.В., Новиков В.У. // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 171–183.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE POLYMER STABILIZER ON THE DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF GOLD NANOPARTICLES

E.V. Salomatina, L.A. Smirnova, A.E. Mochalova, T.A. Kuzmicheva, T.A. Gracheva

The influence of the nature of a polymer stabilizer on the dimensional characteristics of the gold nanoparticles formed *in situ* by reduction of HAuCl_4 under UV irradiation is demonstrated. Chloroauric acid is present in chitosan solutions and solid organic-inorganic copolymer films based on titanium oxide and ethylene glycol monomethylacrylate. The size distribution of gold nanoparticles ranges from 2 to 7 nm in the chitosan solution, while in a matrix of organic-inorganic copolymers it ranges from 25 to 100 nm.

Keywords: nanocomposites, chitosan, organic-inorganic copolymers, HAuCl_4 , UV-reduction, gold nanoparticles, size.