

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  $\text{HAuCl}_4$ , 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,  $\text{HAuCl}_4$ , 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 нанокompозитных 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 нанокompозитных 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  $\text{HAuCl}_4$  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  $1.3 \times 10^5$  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 –  $\text{HAuCl}_4$  – 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%  $\text{HAuCl}_4$  (по отношению к массе  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ) для формирования в (со)полимерах наночастиц золота, 20 мкл дистиллированной воды и 20 мкл  $\text{HCl}$  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  $25^\circ\text{C}$  до потери текучести системы.

Вторую стадию – радикальную полимеризацию – осуществляли при  $70^\circ\text{C}$  в течение 40 часов.

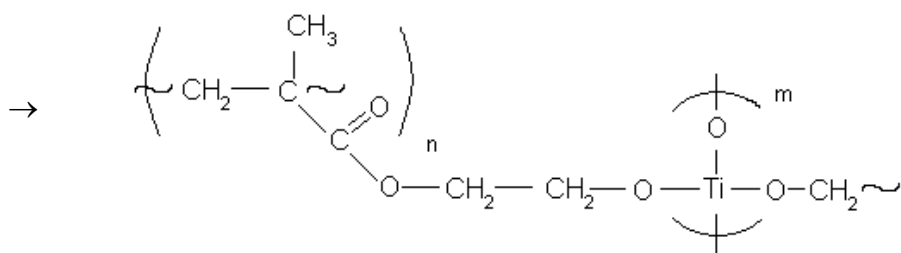
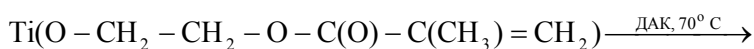
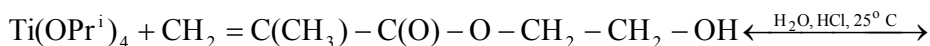
После завершения процесса полимеризации для удаления образовавшегося изопропилового спирта образцы вакуумировали при  $110^\circ\text{C}$ . Получены оптически прозрачные органо-неорганические пленки различной толщины. Полимеризация протекала до полного исчерпания мономера, о чем свидетельствовало отсутствие МЭГ в хлороформе после экстракции. В аналогичных условиях были синтезированы сополимеры, не содержащие  $\text{HAuCl}_4$ .

Процесс восстановления  $\text{HAuCl}_4$ , 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  $\text{CuK}_\alpha$ , 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  $\varphi$ , 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.



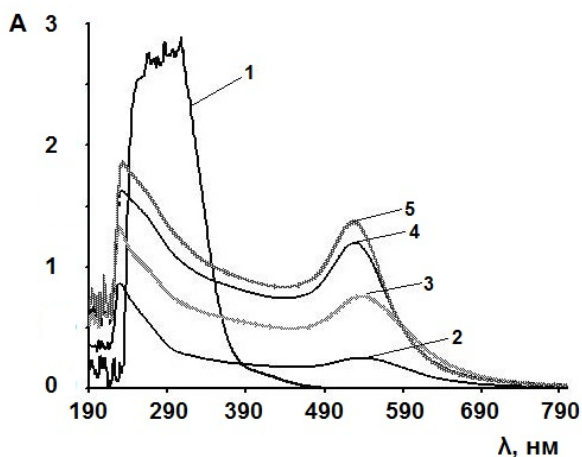


Рис. 1. Возникновение и нарастание плазмонного резонанса наночастиц золота при формировании их в искусственно (6 масс.%) растворе ХТЗ (2 масс.%), содержащем 3 масс.%  $\text{HAuCl}_4$ , при УФ-воздействии: 1 – 0, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 90, 5 – 150 мин

### 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  $\text{HAuCl}_4$ , о чем свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения при  $\lambda = 290$  нм, соответствующей ионам  $\text{AuCl}_4^-$ . 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-

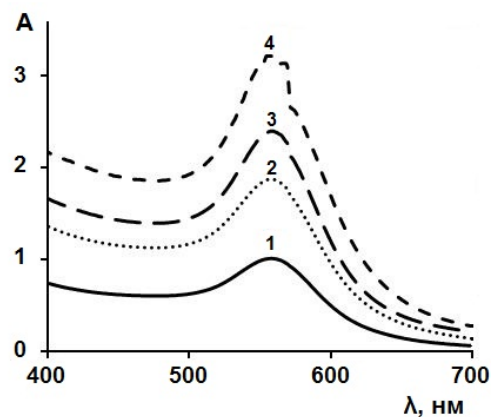


Рис. 2. Изменение спектров поглощения органо-неорганических композитов в процессе фотолиза  $\text{HAuCl}_4$ . Время УФ-облучения: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 90, 4 – 120 мин

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.

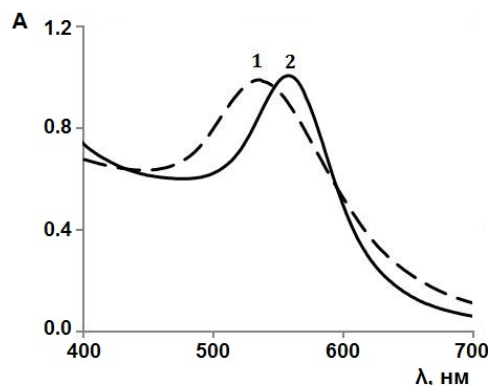


Рис. 3. Спектры поглощения нанодисперсий золота в полимерной матрице: 1 – хитозана ( $\lambda_{\max} = 530$  нм), 2 – гибридного (со)полимера ( $\lambda_{\max} = 551$  нм)

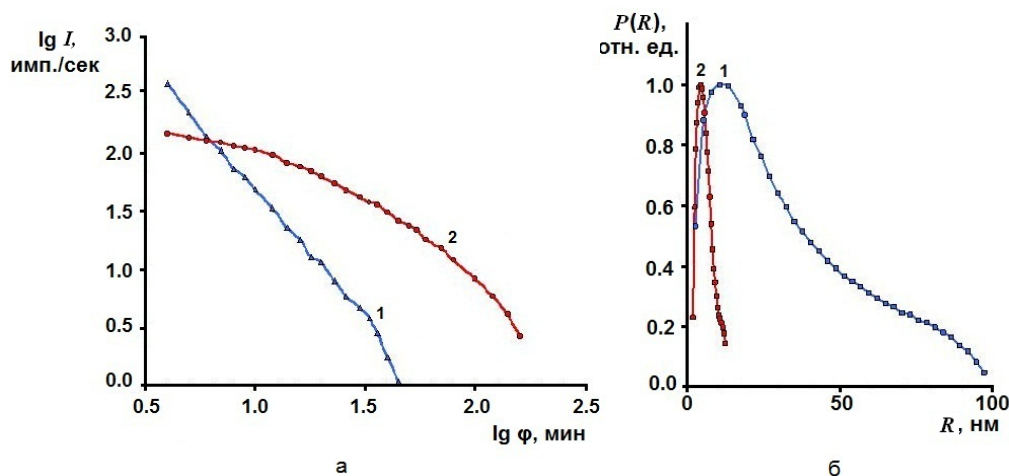


Рис. 4. Результаты РМУ для исходных полимеров (кривая 1 – раствор ХТЗ; кривая 2 – органо-неорганический сополимер с мольным соотношением компонентов  $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]/[\text{МЭГ}] = 1:6$ ); а – зависимость интенсивности рассеянных рентгеновских лучей в двойных логарифмических координатах; б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

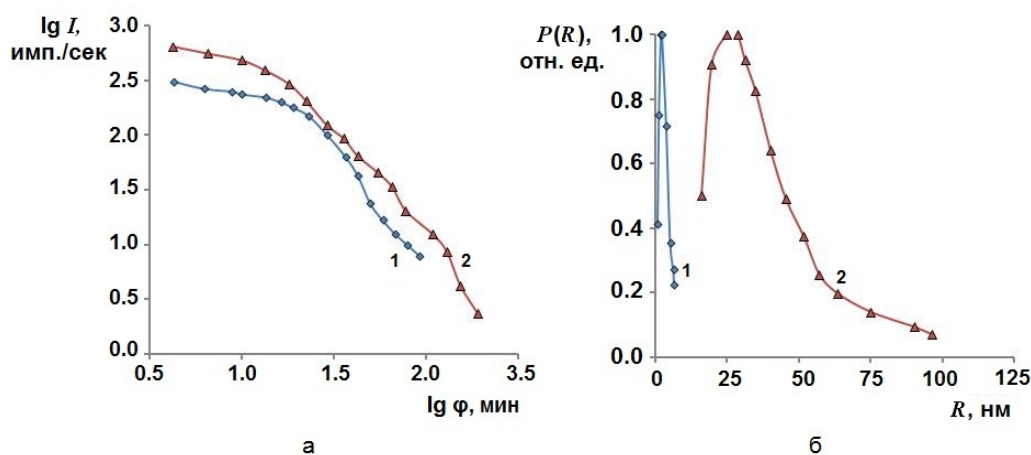


Рис. 5. Результаты исследования Au-содержащих композитов методом РМУ (кривая 1 – раствор ХТЗ; кривая 2 – органо-неорганический сополимер с мольным соотношением компонентов  $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]/[\text{МЭГ}] = 1:6$ ); а – кривые малоуглового рассеяния для нанодисперсий золота в растворе хитозана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

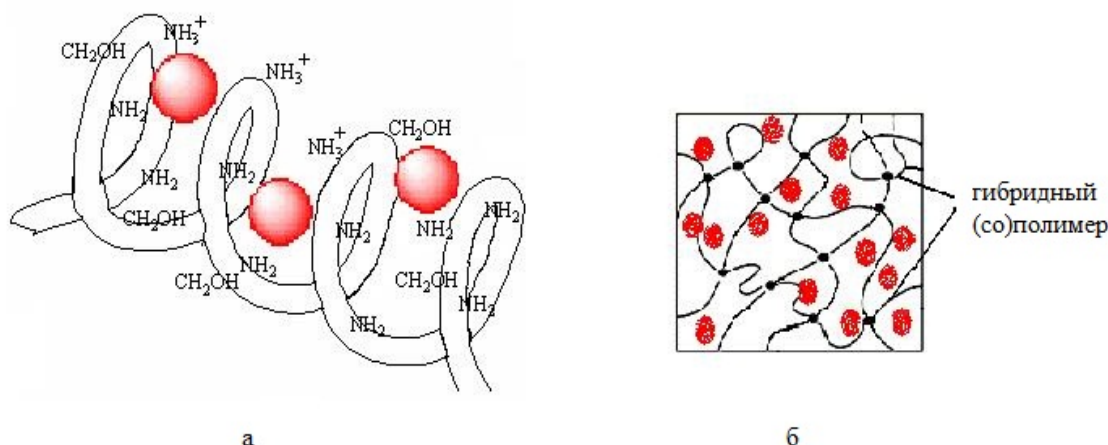


Рис. 6. Предположительная схема стабилизации наночастиц золота в растворах хитозана (а), в твердых гибридных органо-неорганических сополимерах (б)

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  $\text{HAuCl}_4$ . 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  $\text{HAuCl}_4$  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,  $\text{HAuCl}_4$ , UV-reduction, gold nanoparticles, size.