

Прищеплені кополімери ПВС-g-ПАА як ефективні матриці для формування і стабілізації наночастинок срібла

Т.Б. Желтоножська¹, С.В. Федорчук¹, Д.О. Климчук², Ю.П. Гомза³, С.Д. Несін³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
60, вул. Володимирська, Київ, 01033, Україна

²Інститут Ботаніки НАН України
2, вул. Терещенківська, Київ, 01601, Україна

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Синтезовано і охарактеризовано ряд прищеплених кополімерів ПВС-g-ПАА на основі хімічно комплементарних полівінілового спирту та поліакриламід, що мали різну кількість прищеплених ланцюгів. Показана їх висока ефективність як матриць у процесах *in situ* синтезу і стабілізації наночастинок срібла (AgНЧ) у водному середовищі. Прищеплені кополімери утворювали у водних розчинах міцелоподібні структури, які забезпечували високі швидкості утворення і вихід AgНЧ та їх тривалу стабілізацію у часі. Збільшення кількості щеплень у макромолекулах кополімерів від 10 до 40 збільшувало вихід наночастинок, особливо за низької концентрації полімерної матриці. Сформовані AgНЧ мали сферичну форму, малий розмір (<10 нм) і низьку полідисперсність. Композиції AgНЧ/ПВС-g-ПАА у блочному стані демонстрували дворівневу фрактальну організацію структури.*

Ключові слова: прищеплений кополімер, міцелоподібна структура, наночастинок срібла, полімер/металеві композиції.

Вступ.

Наночастинок металів, дисперговані в полімерних матрицях, викликають значний інтерес завдяки особливим оптичним, електричним, каталітичним, сорбційним і знезаражувальним властивостям, що робить їх передовими матеріалами сучасних нанотехнологій [1–5]. Останнім часом на основі наночастинок металів з широкою антибактеріальною, антивірусною та антигрибковою дією, таких як Ag, Cu, Au, Al тощо, отримують біоцидні препарати нового покоління, які називають “нанобіоцидами” або “наноантибіотиками” [6–9]. Вони мають підвищену біоцидну активність, зумовлену не тільки пролонгованим виділенням з поверхні частинок іонів металів, що мають біоцидні властивості, а й здатністю наночастинок взаємодіяти з мембранами клітин мікроорганізмів і руйнувати їх [10,11]. Важливо також те, що мікроорганізми не здатні виробляти резистентність до таких біоцидних препаратів [6, 10].

Властивості полімер/металевих композиційних матеріалів істотно залежать від розміру і морфології частинок металів [1-5,12], тому формування наночастинок необхідної величини і форми та їх стабілізація у полімерних матрицях або розчинах – найважливіші проблеми на шляху їх успішного практичного використання. Відомі методи отримання стабільних наночастинок

шляхом відновлення іонів металів в органічному середовищі у зворотних міцелах [3,13]. Однак найбільш перспективний і менш токсичний, особливо з точки зору біомедичного застосування наночастинок металів, їх синтез і стабілізація у воді в гідрофільних полімерних матрицях. Лінійні водорозчинні гомополімери, такі як поліетиленгліколь, полівінілпіролідон і поліакриламід виявилися зручними моделями для вивчення теоретичних аспектів стабілізації наночастинок [14–17], однак частіше з метою утворення наночастинок металів використовують кополімери різної будови: статистичні, альтернатні, блочні, прищеплені тощо [18–22].

В цій роботі досліджено процес формування наночастинок срібла в розчинах особливих гетерополімерних матриць – прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-g-ПАА) з біосумісними хімічно комплементарними основним і прищепленими ланцюгами, які утворюють у розбавлених водних розчинах інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК) [23]. Розглянуто вплив молекулярної архітектури ПВС-g-ПАА на кінетику борогідридного відновлення Ag⁺-іонів у водних розчинах, крім того морфологію утворених Ag-наночастинок (AgНЧ) і блочну структуру отриманих композицій AgНЧ/ПВС-g-ПАА.

Таблиця 1. Молекулярні параметри прищеплених кополімерів

Кополімер	$M_{wPVC}^{1)}$, кДа	$N^{2)}$	$M_{vPAA}^{1)}$, кДа	$M_{PVC-g-PAA}^{3)}$, кДа	$w_{PVC}^{4)}$, %
ПВС-g-ПАА 1	90	10	147	1560	5,8
ПВС-g-ПАА 2		22	65	1520	5,9
ПВС-g-ПАА 3		40	185	7490	1,2

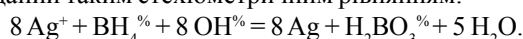
¹⁾ Молекулярні маси основного і прищеплених ланцюгів. ²⁾ Кількість ПАА щеплень в одній макромолекулі.

³⁾ $M_{PVC-g-PAA} = M_{wPVC} + N \cdot M_{vPAA}$. ⁴⁾ Вагова частка ПВС.

Експериментальна частина.

Синтез ПВС-g-ПАА проводили за описаним раніше методом радикальної матричної прищепленої (“grafting from”) полімеризації ПАА від ПВС у деіонізованій воді та інертній атмосфері за $T=20$ °С і перемішуванні протягом 24 год; ініціатором була сіль Ce^{IV} [23]. Матричний характер прищепленої кополімеризації було розглянуто в роботах [23, 24]. Для синтезу використовували діамонійгексанітратоцерат і ПВС з $M_w=90$ кДа фірми “Aldrich” (США), а також акриламід (АА) від “Reanal” (Угорщина), який перекристалізували з хлороформу. Концентрація ПВС була постійною ($1,6$ кг·м⁻³), а концентрацію солі Ce^{IV} та АА варіювали в межах $0,274-0,548$ і $71-142$ кг·м⁻³ відповідно. Желеподібні продукти розбавляли деіонізованою водою, переосаджували ацетоном, знову розчиняли у воді та ліофільно сушили. Було отримано 3 зразки кополімеру, які характеризували за методикою, описаною в роботах [23, 24].

In situ синтез AgНЧ проводили при додаванні до водних розчинів кополімерів ($C_m=0,5; 1,0$ і $2,0$ кг·м⁻³) у суміші з нітратом срібла ($C_{AgNO_3}=0,91 \cdot 10^{-2}$ та $1,82 \cdot 10^{-2}$ кг·м⁻³) 8-кратного мольного надлишку відновника – $NaBH_4$. Згідно з даними робіт [25-27], процес відновлення Ag^+ -іонів борогідридом натрію може бути поданий таким стехіометричним рівнянням:



Борогідрид-аніони беруть участь також у декількох побічних реакціях, тому їх 8-кратний надлишок необхідний для досягнення повноти відновлення у вибраній області концентрацій $AgNO_3$ [25-28].

Розчини кополімерів змішували з $AgNO_3$, залишали на 30 хв у темному боксі, а потім додавали відновник. Процес формування AgНЧ контролювали за зміною положення та інтегральної інтенсивності смуги поверхневого плазмового резонансу (ППР) у видимій області спектра [13, 28]. Спектри екстинції записували через 3 хв на спектрометрі Cary 50 Scan UV-Visible фірми “Varian” (США) в області 200–1000 нм.

Структуру композицій вивчали методами широко- та малокутової рентгенографії (WAXS і SAXS). Розчини композицій з $C_m=2,0$ і $C_{AgNO_3}=3,64$ кг·м⁻³ заливали в темному боксі у тефлонові форми і сушили на повітрі та у вакуум-ексикаторі впродовж 10 діб. Профілі WAXS отримували в діапазоні кутів розсіювання $\theta=3 \div 30^\circ$ (область $q=2,13 \div 21,12$ нм⁻¹, де $q=4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ – хвильовий вектор, λ – довжина хвилі рентгенівських променів). Вимірювання проводили на дифрактометрі ДРОН-2.0; монохроматичне випромінювання $Cu-K_\alpha$ з $\lambda=0,154$ нм

забезпечував генератор ІРІС-М7 за напруги 30 кВ і струму 30 мА. Детальна методика вимірювань і обробки результатів описана в роботах [29, 30]. SAXS-профілі композицій отримували в автоматизованій щільно-колімаційній камері типу Краткі в режимі покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні $\theta=0,03-4,00^\circ$ (область $q=0,022-2,860$ нм⁻¹). Особливості вимірювань і обробки даних описані раніше [29, 30].

Морфологію та розміри AgНЧ досліджували методом проникної (трансмсійної) електронної мікроскопії (ТЕМ) на мікроскопі JEM-1230 фірми “JEOL” (Японія) за напруги 90 кВ. Малі краплинки ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ см³) композицій AgНЧ/ПВС-g-ПАА, витриманих протягом 10 діб у темному боксі, наносили на мідні сіточки, вкриті плівкою формвару та вуглецю, і далі сушили протягом $\sim 0,5-1,0$ хв на повітрі, а потім 1 добу у вакуум-ексикаторі.

Результати дослідження та їх обговорення.

Основні молекулярні характеристики синтезованих кополімерів наведені в табл. 1. Головною особливістю такого ряду прищеплених кополімерів є збільшення кількості (щільності) прищеплених ланцюгів і, як наслідок, різке підвищення молекулярної маси (ММ) макроклуквік у зразку ПВС-g-ПАА3 з найбільшим N.

Поведінку ПВС-g-ПАА з різною кількістю (щільністю) та довжиною щеплень у водних розчинах було детально досліджено раніше [23]. Було показано, що макромолекули ПВС-g-ПАА з малою густиною і довжиною щеплень утворюють у воді міцелоподібні структури, гідрофобне “ядро” яких містить сегреговані Н-зв’язані сегменти основного і прищеплених ланцюгів, а на периферії у своєрідній “короні” розташовані “петлі” та “хвости” надлишкових (незв’язаних) сегментів щеплень (рис. 1).

Враховуючи те, що Ag^+ -іони здатні утворювати комплекси з активними групами основного і прищеплених ланцюгів, а сила їх зв’язування з амідними групами

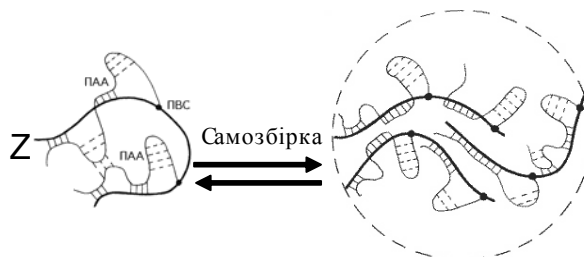


Рис. 1. Схематичне зображення міцелоподібних структур ПВС-g-ПАА у воді

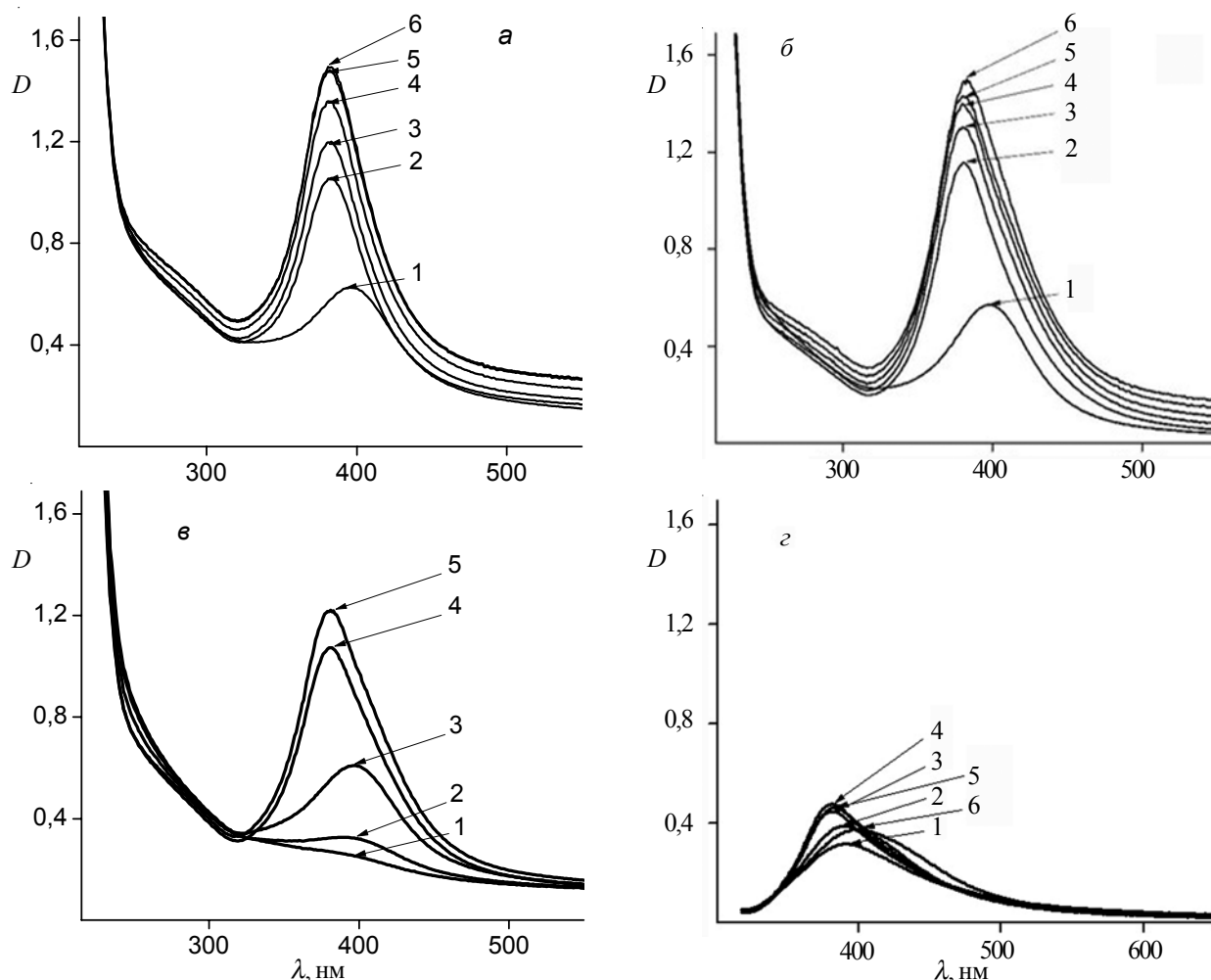


Рис. 2. Зміна у часі оптичної густини (екстинції) в розчинах: ПВС-g-ПАА1 (а); ПВС-g-ПАА2 (б); ПВС-g-ПАА3 (в) та у воді (г) з добавкою AgNO_3 через: 3 (1); 15 (2); 21 (3); 36 (4); 60 (5) і 90 хв (6) після введення NaBH_4 . $C_m = 2,0 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$

значно вища, ніж з гідроксильними групами [31], можна передбачати, що введення AgNO_3 в розчини ПВС-g-ПАА на початку відновлення буде викликати концентрування Ag^+ -іонів переважно в “корони” міцелоподібних структур. Тому на процес утворення і стабілізацію AgНЧ після введення відновника буде впливати, перш за все, будова “корони” міцелоподібних структур, яка залежить від кількості (густини) щеплень.

При додаванні відновника до сумішей ПВС-g-ПАА з AgNO_3 вже через 3–5 хв з’являлось жовте забарвлення, що відповідало появі AgНЧ [13, 28]. За $C_{\text{AgNO}_3} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ інтенсивність забарвлення зростала протягом 1–3 год, а за малих концентрацій солі ($C_{\text{AgNO}_3} = 0,91 \cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) і матриць ($C_m = 0,5$ і $1,0 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) жовте забарвлення швидко зникало і формувался чорний осад. Подібну картину спостерігали й у випадку проведення відновлення за низької концентрації AgNO_3 за відсутності полімеру. Таким чином було визначено області концентрацій кополімерів та AgNO_3 , в яких полімерні матриці контролювали ріст AgНЧ і здійснювали їх стабілізацію у розчинах. Подальші кінетичні

дослідження проводили саме за таких концентрацій кополімерів і AgNO_3 . На рис. 2 показана еволюція у часі спектрів екстинції реакційних сумішей за участю ПВС-g-ПАА (а–в) і без кополімерів (г) після введення відновника. Для інтерпретації цих даних ми використали відомі оптичні властивості Ag -нанокластерів і AgНЧ [32–39] та теоретичні підходи, що базуються на теорії Мі [33]. Вони дають змогу зв’язати положення, інтенсивність і форму смуги ППР з розміром, формою, полідисперсністю та агрегацією AgНЧ у розчині. Зокрема у відповідності з теорією Мі [33], загальний коефіцієнт екстинції смуги ППР визначається двома внесками, такими як резонансне поглинання та розсіювання. Але якщо розмір сферичних AgНЧ менший 30 нм, резонансне поглинання робить визначальний внесок в екстинцію [35]. Для таких AgНЧ , розмір яких набагато менший за довжину хвилі падаючого світла, величина поглинання (A) колоїдного розчину, який містить N частинок в оптичній комірці довжиною (L), дорівнює: $A = (\kappa \cdot L) / \ln 10$. За цього співвідношення коефіцієнт екстинції k для N частинок об’єму (V) виражається таким

рівнянням (дипольний член у формулі Мі) [34]:

$$\kappa = \frac{18\pi \cdot N \cdot V \cdot \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2 \cdot \epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2}$$

В цьому виразі λ – довжина хвилі світла, що поглинається; ϵ_m – діелектрична константа оточуючого середовища (вважається частотно-незалежною); ϵ_1 та ϵ_2 – реальна та уявна частини діелектричної функції: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \cdot \epsilon_2(\omega)$, де ω – кутова частота світла. Ширина смуги ППР залежить головним чином від уявної частини діелектричної функції, яка чутлива до дисипації енергії електричного поля. Однак для срібла, на відміну від інших металів, значення $\epsilon_2(\omega)$ мале і слабо залежить від частоти [36]. Отже, за вказаних розмірів AgНЧ інтенсивність смуги ППР залежить головним чином від концентрації наночастинок, а не від їх розміру [32–34, 36]. Такі властивості ППР використовують (у тому числі, і в

цій роботі) для досліджень кінетичних закономірностей процесу утворення AgНЧ за різних умов і часових інтервалів, особливо у перші хвилини після початку реакції відновлення.

Утворення сферичних AgНЧ з розмірами, істотно меншими за довжину хвилі світла ($d < 30$ нм), призводить до появи у спектрі екстинції єдиної вузької смуги ППР з $\lambda_{\max} = 380\text{--}425$ нм [28, 32, 35, 36, 38]. Саме такі AgНЧ утворювались у досліджених реакційних сумішах, на що вказувала вузька мономодальна смуга ППР з $\lambda_{\max} = 379\text{--}400$ нм у всіх спектрах (рис. 2а–в). Відновлення Ag^+ -іонів за вказаної C_{AgNO_3} відбувалось також і за відсутності кополімерів (рис. 1з), однак вихід AgНЧ, який можна оцінити за інтегральною інтенсивністю смуги ППР, був меншим, ніж у розчинах кополімерів. Крім того, за відсутності кополімерів спостерігали достатньо швидке (через 60 хв) уширення та батохромний

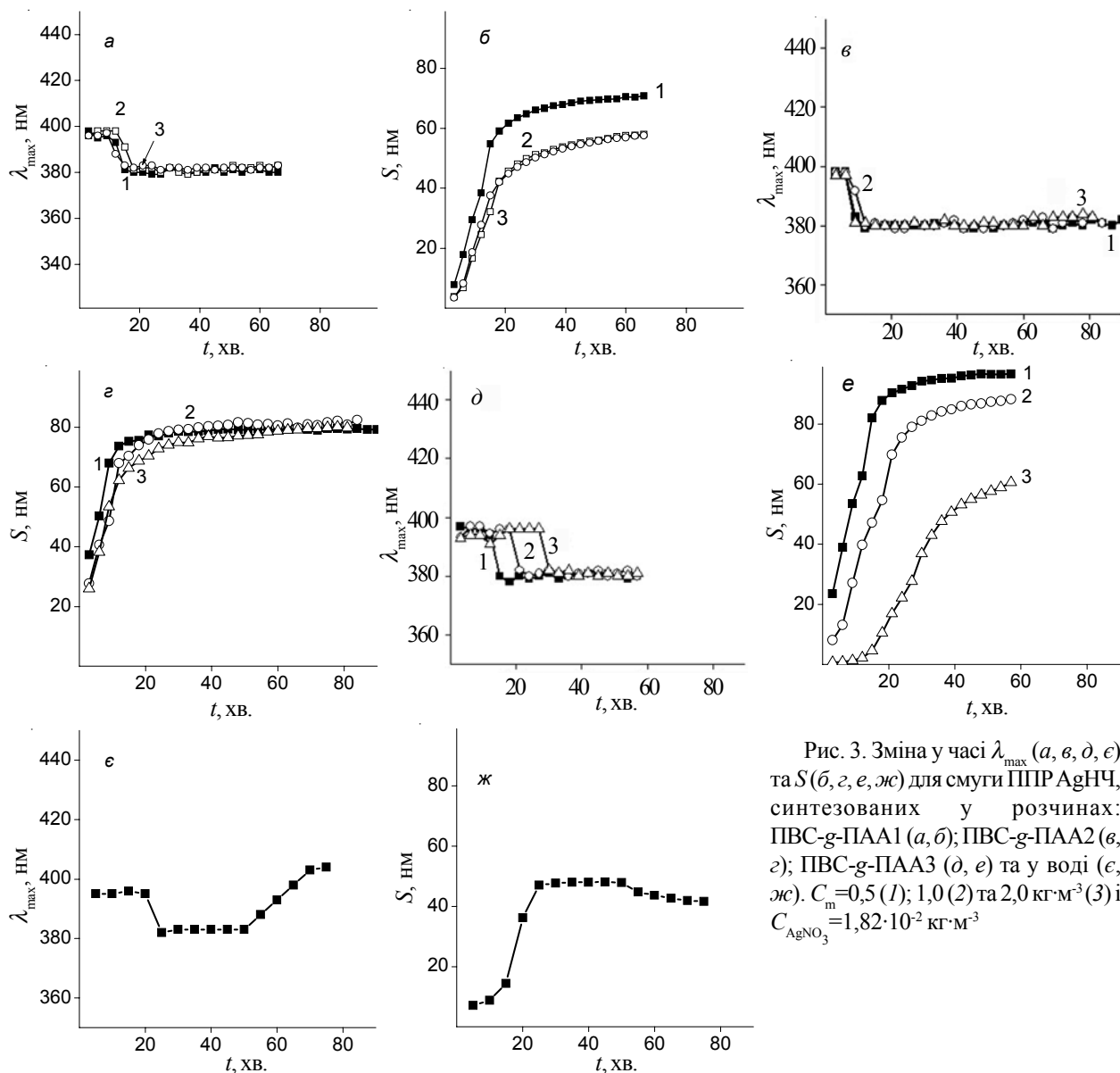


Рис. 3. Зміна у часі λ_{\max} (а, в, д, е) та S (б, г, е, ж) для смуги ППР AgНЧ, синтезованих у розчинах: ПВС-г-ПАА1 (а, б); ПВС-г-ПАА2 (в, г); ПВС-г-ПАА3 (д, е) та у воді (е, ж). $C_m = 0,5$ (1); 1,0 (2) та 2,0 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ (3) і $C_{\text{AgNO}_3} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$

Таблиця 2. Кінетичні параметри утворення AgНЧ в міцелоподібних структурах прищеплених кополімерів

Полімерна матриця	C_m , кг·м ⁻³	$C_{AgNO_3} \cdot 10^2$, кг·м ⁻³	τ_0 ¹⁾ , хв	$v_{max} \cdot 10^2$ ²⁾ , с ⁻¹	S_{60} ³⁾ , нм
-	-	1,82	11,8	7,4	43,7
ПВС-g-ПАА1	0,5	1,82	5,9	10,3	70,5
	1,0		4,3	5,2	57,5
	2,0		3,0	5,2	57,0
ПВС-g-ПАА2	0,5	1,82	0	12,6	79,4
	1,0		0	9,4	80,6
	2,0		0	9,5	78,8
ПВС-g-ПАА3	0,5	1,82	0	10,8	96,7
	1,0		3,2	9,0	88,3
	2,0		13,2	3,6	60,6

¹⁾ Індукційний період. ²⁾ Швидкість найбільш швидкої стадії процесу. ³⁾ Вихід AgНЧ через 60 хв. після початку відновлення.

зсув смуги ППР, що можна пояснити, як і в роботі [40], малою стабілізуючою дією Ag⁺-іонів, адсорбованих на поверхні зростаючих AgНЧ.

Спектри всіх реакційних сумішей демонстрували також слабку смугу в області $\lambda \sim 270\text{--}290$ нм (рис. 2), що характеризує наявність заряджених олігомерних нанокластерів Ag₄²⁺, які є продуктами неповного відновлення [32].

Для детального аналізу результатів за даними рис. 2 будували часові залежності положень (λ_{max}) та інтегральних інтенсивностей (S) смуг ППР, які характеризують зміну у часі середнього розміру та виходу наночастинок (рис. 3). З кривих $S=f(t)$ (рис. 3б, г, е, ж) розраховували також величину індукційного періоду (τ_0), швидкість найшвидшої стадії процесу (фактично, швидкість накопичення AgНЧ, v_{max}) та інтегральну інтенсивність смуги ППР через 60 хв відновлення (S_{60}). Розраховані параметри наведені в табл. 2. На всіх кінетичних кривих зміни λ_{max} спостерігали цікавий ефект стрибкоподібного зниження цієї величини на 16–19 нм у вузькому інтервалі (~3 хв) часу (рис. 3а, в, д, е). Можна передбачати, що при цьому відбувалось упорядкування (кристалізація) первинних AgНЧ, що супроводжувалось їх ущільненням і зменшенням розміру. Процес упорядкування розвивався тільки тоді, коли в розчинах накопичувалась велика кількість первинних AgНЧ, тобто величина S була достатньо високою (рис. 3б, г, е, ж). Незмінність величини l_{max} протягом певного часу після її спаду вказувала на стабільність параметрів AgНЧ.

Значний вплив кополімерів на процес формування AgНЧ проявлявся у різкому зростанні їх виходу за певний час (величини S_{60} у табл. 2) і в зсуві стадії упорядкування AgНЧ по осі часу в той чи інший бік залежно від будови і концентрації матриці. Останнє підтвердив рис. 3д, е, де проявилось все більше запізнення у часі стадії упорядкування AgНЧ з ростом концентрації ПВС-g-ПАА2, що було пов'язано зі зменшенням швидкості утворення і виходу AgНЧ. Для порівняння дії вибраних полімерних матриць і встановлення впливу їхніх молекулярних параметрів на процес відновлення Ag⁺-іонів розглянемо кінетичні параметри кривих $S=f(t)$, які наведені в табл. 2.

В ряду кополімерів найменші швидкості відновлення і вихід AgНЧ були характерні для розчинів ПВС-g-ПАА1 з низькою кількістю щеплень N. При збільшенні кількості (густини) щеплень вихід AgНЧ зростав (особливо за малих концентрацій кополімерів), однак швидкість їх утворення досягала максимуму для 2-го зразка, а потім (для 3-го зразка) дещо знижувалась, причому найбільше за максимальної концентрації кополімеру. Ще одним важливим ефектом стало зменшення швидкості формування і виходу AgНЧ при збільшенні концентрації матриць, яке було особливо помітне в розчинах ПВС-g-ПАА3 (табл. 2).

Описані зміни складним чином залежали не тільки від густини щеплень, а й від їхніх довжини та загальної ММ макроклубків. Дійсно, при зростанні густини щеплень їх взаємодія з основним ланцюгом послаблювалась [23], розмір “петель” і “хвостів” з вільних сегментів ПАА в “короні” міцелоподібних структур збільшувався, відповідно мала б зростати кількість зв'язаних Ag⁺-іонів на першій стадії відновлення, а звідси підвищувався і вихід AgНЧ. Разом з тим, надмірно висока густина щеплень та одночасне їх подовження, що викликало істотне збільшення ММ макроклубків, як у випадку ПВС-g-ПАА3, спричиняло певне зниження швидкості відновлення порівняно з ПВС-g-ПАА2 за високої концентрації кополімеру (табл. 2). Дійсно, в ряду кополімерів ММ перших двох зразків була близькою, а для 3-го зразка вона різко зростала (табл. 1). Це впливало на стан розчинів кополімерів (розбавлені чи напіврозбавлені) за вибраних концентрацій. Зокрема, мала залежність v_{max} і практична незалежність S_{60} від C_m для 1-го та 2-го зразків ПВС-g-ПАА корелювала з низькою ММ макроклубків і вказувала на розбавлений характер їх розчинів. Разом з тим, сильна залежність v_{max} і S_{60} від концентрації ПВС-g-ПАА3 з найбільшою ММ свідчила про перехід стану його розчину від розбавленого до напіврозбавленого при зміні C_m від 0,5 до 2,0 кг·м⁻³. У напіврозбавлених розчинах кополімерів відбувалось очевидно перекриття міцелоподібних структур, і вони утворювали суцільну сітку, стабілізовану водневими зв'язками між вільними сегментами ПАА в “короні” цих структур. Це підвищувало в'язкість розчинів, зменшувало швидкість дифузії молекул NaBH₄ і тому уповільнювало

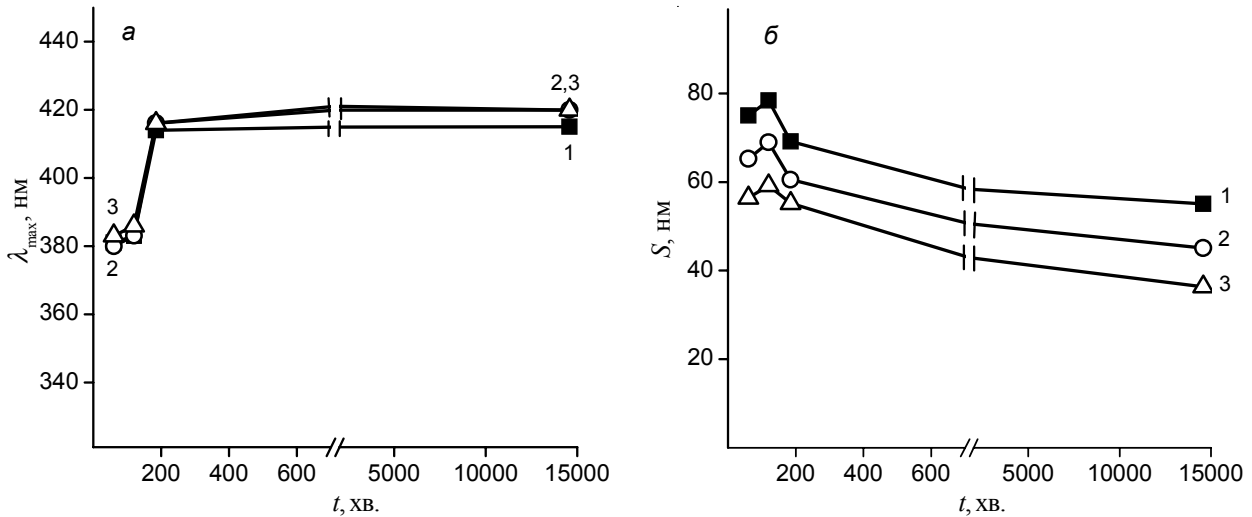


Рис. 4. Зміна у часі λ_{\max} (а) та S (б) для смуги ППР AgНЧ, утворених у розчинах ПВС-*g*-ПАА1 за $C_m = 0,5$ (1); 1,0 (2) та 2,0 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ (3) і $C_{\text{AgNO}_3} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$

процес відновлення та знижувало вихід AgНЧ (табл. 2).

Окремо досліджували реакцію відновлення Ag^+ -

іонів протягом тривалішого часу (10 днів). У цих експериментах використовували водні розчини ПВС-*g*-ПАА1

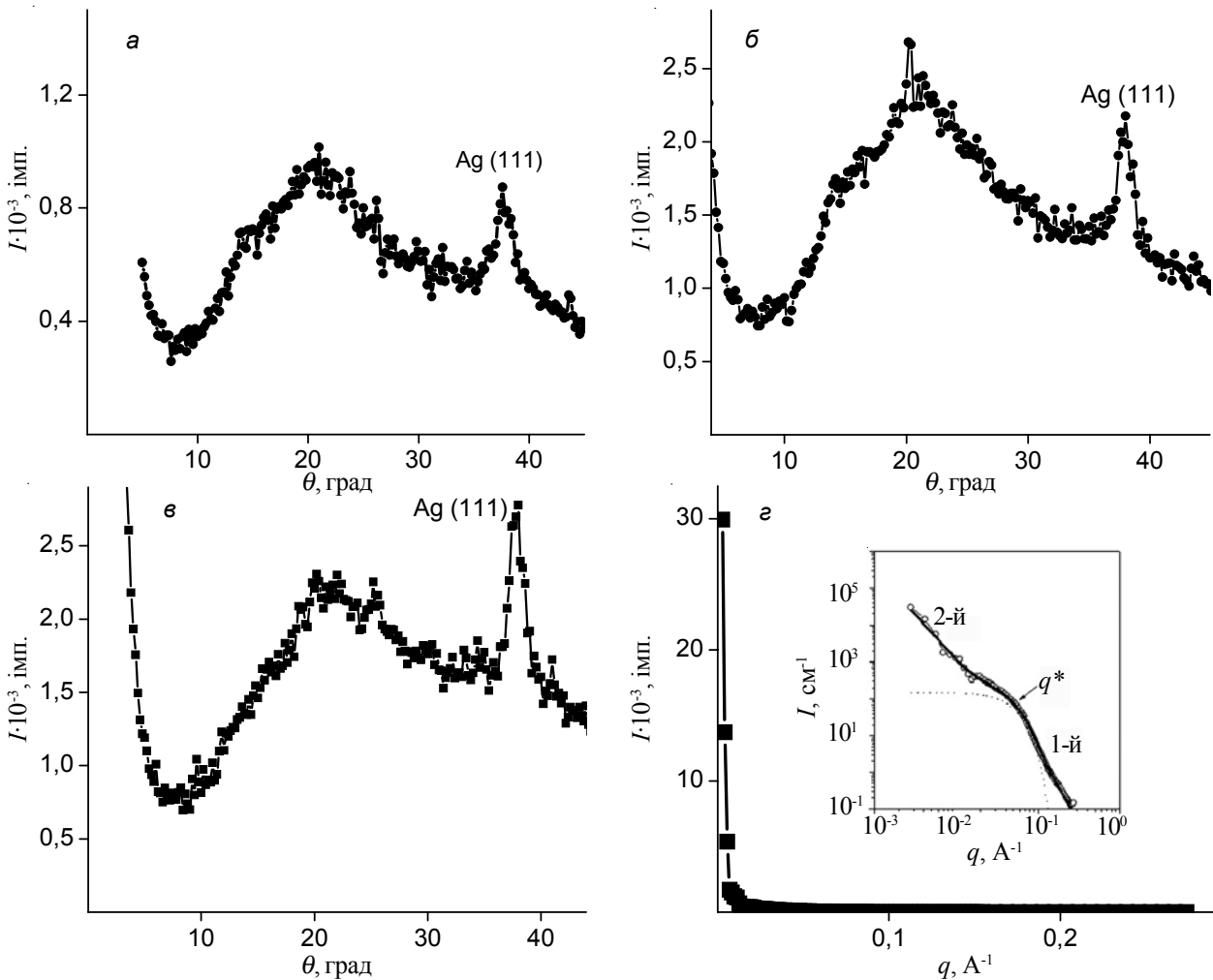


Рис. 5. Профілі WAXS (а, б, в) і SAXS (г) для композицій: AgНЧ/ПВС-*g*-ПАА1 (а, г); AgНЧ/ПВС-*g*-ПАА2 (б) і AgНЧ/ПВС-*g*-ПАА3 (в). $T = 20^\circ\text{C}$. Експериментальна (точки) та розрахована за Бьюкейджем (лінія) криві розсіювання у подвійних логарифмічних координатах показані на рисунку (г) у меншому масштабі

за вибраних трьох концентрацій, найбільшу концентрацію AgNO_3 ($1,82 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) та 8-кратний надлишок NaBH_4 відносно солі срібла. Всі спектри екстинції у видимій області демонстрували мономодальну смугу ППР, тому для подальшого аналізу розраховували залежності її положення та інтегральної інтенсивності від часу (рис. 4). Видно, що після 2-ох год реакції, протягом яких відбувалось накопичення AgНЧ з практично незмінним розміром (це підтверджувала практична незмінність λ_{max} в області $20 \text{ хв} \leq t \leq 20 \text{ хв}$ на рис. 3а і 4а), їхній розмір істотно збільшувався протягом достатньо вузького інтервалу часу (~ 1 год), про що свідчила зміна параметрів смуги ППР, а саме: збільшення на 30–33 нм величини λ_{max} і зменшення величини S (рис. 4а, б). Останній факт можна пояснити зміною коефіцієнта екстинції смуги ППР зі зростанням розміру AgНЧ [32–38]. Деяке підвищення λ_{max} і зменшення S продовжувалось до ~ 24 год, а потім обидва параметри залишались практично незмінними впродовж 10 днів. Це означало завершення процесу формування і стабілізацію AgНЧ у розчинах ПВС-*g*-ПАА1. Чим нижча була концентрація матриці, тим більший був вихід стабілізованих AgНЧ (вище S на рис. 4б).

Дослідження блочної структури композицій $\text{AgНЧ}/\text{ПВС-}g\text{-ПАА}$ методом WAXS, який характеризує ближню впорядкованість структури, відображені на рис. 5а–в. Дифрактограми WAXS демонстрували наявність аморфної фази кополімеру з певною паракристалічною решіткою (на це вказували два дифузних максимуми, що перекривалися на рис. 5 а–в) і кристалічних AgНЧ , що підтверджував кристалічний пік (111) поблизу $\theta \sim 38^\circ$. Поява цього піка вказувала на формування кристалічних AgНЧ з тетрагональною гранецентрованою кубічною решіткою [3]. Аморфний характер полімерної складової узгоджується з даними роботи [23], де методом ДСК доведено втрату кристалічних властивостей ПВС у складі ПВС-*g*-ПАА завдяки утворенню Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами. З урахуванням малої масової частки ПВС у складі прищепленого кополімеру (табл. 1), а також даних WAXS, отриманих раніше для чистого ПАА та триблок-кополімерів ПАА-*b*-PEO-*b*-ПАА [30], було зроблено висновок, що перший дифузний максимум меншої інтенсивності поблизу $\theta \sim 14\text{--}16^\circ$ відображав бічну періодичність у розташуванні ланцюгів ПАА. Другий максимум більшої інтенсивності ($\theta \sim 21^\circ$) був зумовлений, у відповідності з даними FTIR спектроскопії для ПВС-*g*-ПАА [23], періодичним розташуванням плоских Н-зв'язаних *цис*-димерів амідних груп у структурах *цис-транс*-мультимерів.

Результати SAXS досліджень для композиції $\text{AgНЧ}/\text{ПВС-}g\text{-ПАА1}$ показано на вставці рис. 5г. Спостерігали різкий монотонний спад інтенсивності розсіювання зі зростанням хвильового вектора (q), що свідчило про відсутність періодичності в розташуванні елементів структури композиції на надмолекулярному рівні. Той самий профіль, але в подвійних логарифмічних координатах, зображений на вставці рис. 5г у меншому масштабі. На ньому помітно дві лінійні ділянки з меншим і більшим від'ємним тангенсом кута нахилу, які відповідають двом ступеневим режимам розсіювання Порода, $I \approx q^{-D_f}$, де параметр D_f (фрактальний розмір) є абсолютним значенням тангенса кута нахилу відповідної прямої [41, 42]. Обидві прямі були поєднані нелінійною ділянкою, яка відповідала експоненціальному режиму розсіювання Гіньє [41]. Такий вигляд кривих SAXS свідчив про дворівневу фрактальну організацію структури композиції. Характер окремих елементів кожного рівня (масово-фрактальні чи поверхнево-фрактальні кластери або тверді частинки з гладкою поверхнею) визначали за величиною D_f , а їхній максимальний розмір оцінювали як $d_{\text{max}} \sim 2\pi/q^*$ у тому випадку, коли пряма, що відповідала режиму розсіювання Порода, закінчувалась в області малих q (була “обрізнана зверху”) кривою розсіювання Гіньє [30, 41, 42]. “Межею обрізання” було значення q^* , яке знаходили в області розсіювання Гіньє (вставка на рис. 3г) [41]. Усі три параметри (D_f , q^* і d_{max}) вдалося визначити тільки для 1-го, нижчого рівня структурної організації композиції (за високих q). Для 2-ого, вищого структурного рівня (за менших q) було встановлено тільки значення D_f (табл. 3), оскільки відповідна пряма розсіювання Порода не була обмежена зверху кривою розсіювання Гіньє (вставка на рис. 3г).

Відомо, що значення $D_f=4$ характеризує ступеневий режим розсіювання Порода на щільних твердих частинках з гладкою поверхню [41, 42]. Саме таке значення було встановлено на лінійній ділянці SAXS профілю композиції $\text{AgНЧ}/\text{ПВС-}g\text{-ПАА1}$, яка відповідала 1-му структурному рівню (табл. 3), і засвідчило наявність щільних AgНЧ з гладкою поверхнею в матриці кополімеру. Максимальний радіус обертання цих частинок був розрахований за величиною d_{max} і співвідношення: $R_g = d/2(5/3)^{1/2}$ [41]. Отже, кристалічні AgНЧ з гладкою поверхнею утворювали 1-ий рівень фрактально-організованої структури цієї композиції.

Параметр D_f для 2-го структурного рівня виявився меншим, ніж 3 (табл. 3), що вказувало на пористий характер аморфної фази композиції і наявність у ній масово-фрактальних кластерів [41, 42].

Таблиця 3. Параметри окремих елементів 1-го та 2-го рівнів фрактальної структури полімер/срібної композиції

Композиція	Визначені параметри					
	1-й рівень					2-й рівень
	D_f	$q^* \cdot 10^2, \text{ \AA}^{-1}$	$d_{\text{max}}, \text{ нм}$	$R_{g(\text{max})}, \text{ нм}$	$R_g(\text{розрах}), \text{ нм}$	D_f
$\text{AgНЧ}/\text{ПВС-}g\text{-ПАА1}$	4,0	6,1	10,3	4,0	3,5	2,6

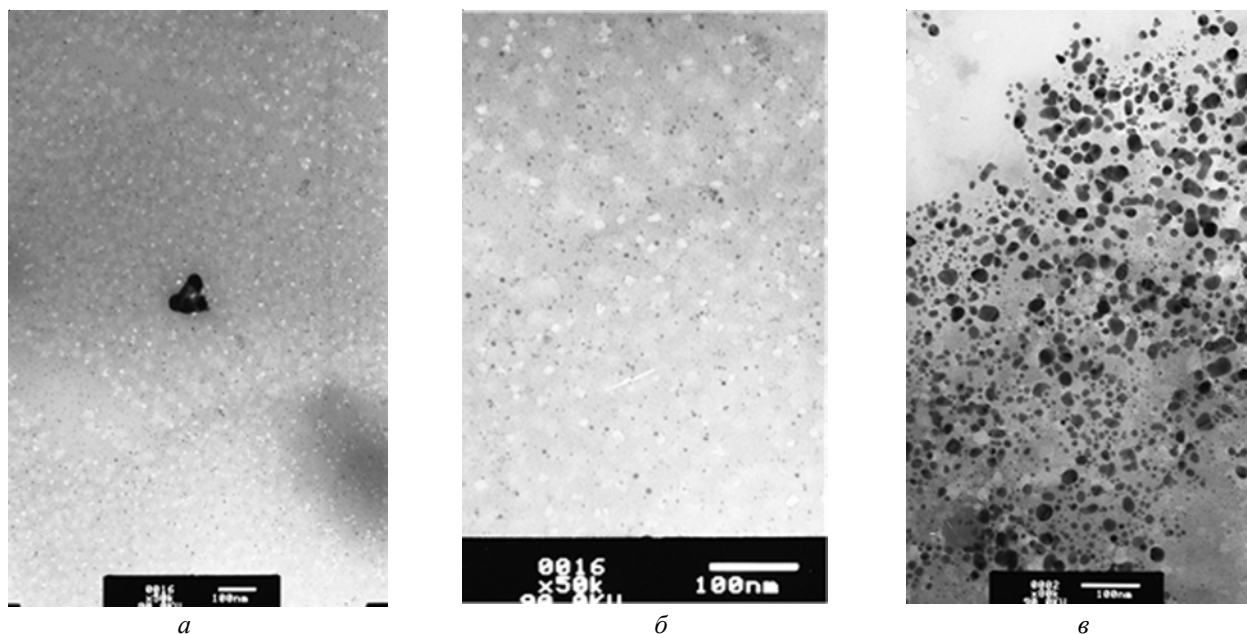


Рис. 6. Електронні мікрофотографії AgНЧ, отриманих у розчинах ПВС-*g*-ПAA1 (а) та у воді (б). Показано також фрагмент мікрофотографії (а) у більшому масштабі (б)

Для цього композиційного матеріалу було застосовано комп'ютерне моделювання профілю SAXS з використанням методу глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій Бьюкейджа, детально описаного в роботах [41–43] і використаного нами раніше для характеристики фрактальної структури триблок-кополімерів ПAA-*b*-ПЕО-*b*-ПAA [30]. При цьому враховували два рівні фрактальної організації структури композиції AgНЧ/ПВС-*g*-ПAA1. Розрахований профіль SAXS показаний як суцільна крива на вставці рис. 5г. У результаті комп'ютерного моделювання було отримано значення $R_{g(\text{розрах})}$ для AgНЧ у структурі композиції (табл. 3), яке узгоджувалось зі знайденим за описаною вище методикою з експериментального профілю SAXS.

Було цікаво дослідити морфологію і розміри синтезованих AgНЧ також методом ТЕМ. Мікрофотографії AgНЧ, отриманих у розчинах ПВС-*g*-ПAA1 (рис. 6а, б), демонстрували переважний вміст у полімерній матриці дуже малих сферичних AgНЧ з вузьким розподілом за розмірами ($d=2\div 8$ нм) і тільки поодинокі агрегати AgНЧ, які могли утворитись у процесі висушування малих крапель на мідних сіточках. Ці мікрофотографії показали також численні нанопори (білі плями) у полімерній матриці, що яскраво підтвердило дані SAXS

стосовно фрактальної організації структури цієї композиції та існування в її аморфній фазі масово-фрактальних кластерів. На відміну від цього, мікрофотографії AgНЧ, утворених у воді (рис. 6в), свідчили не тільки про більший середній розмір AgНЧ, а й про значно ширший розподіл за розмірами ($d=1,5\div 46,0$ нм).

Висновки.

Отже, прищеплені кополімери ПВС-*g*-ПAA, що утворюють ІнтраПК і міцелоподібні структури у водних розчинах, виявились ефективними нанореакторами для *in situ* синтезу AgНЧ. Вони забезпечували високу швидкість процесу, високий вихід кристалічних AgНЧ та їх тривалу стабілізацію у водному середовищі. Збільшення кількості щеплень від 10 до 40 позитивно впливало на вихід AgНЧ, особливо за низької концентрації полімерної матриці. AgНЧ, сформовані в розчинах кополімерів, зокрема ПВС-*g*-ПAA1, мали сферичну форму, малий розмір ($R_{g(\text{max})}=3,5$ нм за даними SAXS) і вузький розподіл за розмірами (2–8 нм за даними ТЕМ). Композиції ПВС-*g*-ПAA з AgНЧ мали дворівневу фрактальну організацію блочної структури. Окремими елементами 1-го (нижчого) рівня структури виступали кристалічні AgНЧ з гладкою поверхнею, в той час як масово-фрактальні кластери кополімерів були складовими 2-го (вищого) структурного рівня.

Література

1. Pomogailo A.D., Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers, Moscow: Chemistry, 2000: 672 [in Russian].
2. Schmid G. Nanoparticles: From theory to application, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004: 434.
3. Bekturov E.A., Kudaybergenov S.E., Garmagambetova A.K., Iskakov R.M., Ibraeva J.E., Shmakov S.N. Polymer-protected metal nanoparticles, Almaty, 2010: 274 [in Russian].
4. Nicolais L., Carotenuto G. (Eds). Metal-polymer nanocomposites, Naples: Wiley, 2005: 303.
5. Azeredo H.M.C. Nanocomposites for food packaging

- applications, *Food Res. Int.*, 2009, V.42: 1240–1253.
6. *Huh A.J., Kwon Y.J.* “Nanoantibiotics”: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era, *J. Control. Release*, 2011, V.156: 128-145.
 7. *Tran Q.H., Nguyen V.Q., Le A.-T.* Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, V.4: 033001 (20 pp).
 8. *Maity D., Bain M.K., Bhowmick B., Sarkar J., Saha S., Acharya K., Chakraborty M., Chattopadhyay D.* In situ synthesis, characterization and antimicrobial activity of silver nanoparticles using water soluble polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, V.122: 2189-2196.
 9. *Lara H.H., Garza-Trevino E.N., Ixtapan-Turrent L., Singh D.K.* Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds, *J. Nanobiotechnol.*, 2011, V.9: 30 (8 pp).
 10. *Ravishankar R.V., Jamuna B.A.* Nanoparticles and their potential application as antimicrobials, *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. A. Mendez-Vilas (Ed.), Formatex, 2011: 197-209.
 11. *Kittler S., Greulich C., Diendorf J., Koller M., Eppler M.* Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions, *Chem. Mater.*, 2010, V.22: 4548–4554.
 12. *Martinez-Castamyn G.A., Nino-Martinez N., Martinez-Gutierrez F., Martinez-Mendoza J.R., Ruiz F.* Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes, *J. Nanoparticle Res.*, 2008, V.10: 1343-1348.
 13. *Horikoshi S., Abe H., Torigoe K., Abe M., Serpone N.* Access to small size distributions of nanoparticles by microwave-assisted synthesis. Formation of Ag nanoparticles in aqueous carboxymethylcellulose solutions in batch and continuous-flow reactors, *Nanoscale*, 2010, V.2: 1441-1447.
 14. *Litmanovich O.E., Papisov I.M.* Effect of the length of macromolecules on the dimensions of metal nanoparticles reduced in a polymer solution, *Polymer Science. Series A & B*, 1999, **41**: 1824-1830 [in Russian].
 15. *Litmanovich O.E.* Pseudomatrix syntheses of polymer/metal nanocomposite sols: Interaction of macromolecules with metal nanoparticles, *Polymer Sci. Series C*, 2008, V.50: 63-84.
 16. *Kittler S., Greulich C., Koller M., Eppler M.* Synthesis of PVP-coated silver nanoparticles and their biological activity towards human mesenchymal stem cells, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 2009, V.40: 258-264.
 17. *Xiong Y., Siekkinen A.R., Wang J., Yin Y., Kim M.J., Xia Y.* Synthesis of silver nanoplates at high yields by slowing down the polyol reduction of silver nitrate with polyacrylamide, *J. Mater. Chem.*, 2007, V.17: 2600-2602.
 18. *Donescu D., Somoghi R., Nistor C.L., Ghiurea M., Ianchis R., Petcu C., Spataru C.I., Purcar V.* Water dispersions of silver nanoparticles stabilized by vinyl ethers-maleic anhydride alternating copolymers, *Digest J. Nanomat. Biostructures*, 2014, V.9: 881–889.
 19. *Blanco-Andujar C., Tung L.D., Nguyen T., Thanh K.* Synthesis of nanoparticles for biomedical applications, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 2010, V.106: 553–568.
 20. *Aizawa M., Buriak J.M.* Block copolymer templated chemistry for the formation of metallic nanoparticle arrays on semiconductor surfaces, *Chem. Mater.*, 2007, V.19: 5090-5101.
 21. *Seo E., Kim J., Hong Y., Kim Y.S., Lee D., Kim B.-S.* Double hydrophilic block copolymer templated Au nanoparticles with enhanced catalytic activity toward nitroarene reduction, *J. Phys. Chem. C*, 2013, V.117: 11686–11693.
 22. *Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck C.* In situ formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents, *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, V.9: 164 (7 pp.).
 23. *Zheltonozhskaya T.B., Zagdanskaya N.E., Demchenko O.V., Momot L.N., Permyakova N.M., Syromyatnikov V.G., Kunitskaya L.R.* Graft copolymers with chemically complementary components as a special class of high-molecular-weight compounds, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, V.73: 811-829.
 24. *Zagdanskaya N.E., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G.* Studies of kinetics of the polyacrylamide to poly(vinyl alcohol) graft polymerization, *Questions Chem. Chem. Technol.*, 2002, No.3: 53-58 [in Russian].
 25. *Maltseva N.N., Hayin V.S.* Sodium borohydride. Characteristic and application, M.: Nauka, 1985: 207 pp. [in Russian].
 26. *Brown H.C., Boyd A.C.* Argentimetric Procedure for Borohydride Determination, *Anal. Chem.*, 1955, V.27: 156-158.
 27. *Hohnstedt L.F., Miniatas B.O., Waller M.C.* Aqueous sodium borohydride chemistry: the coinage metals, copper, silver, and gold, *Anal. Chem.*, V.37: 1163–1165.
 28. *Sergeev B., Lopatina L., Prusov A., Sergeev G.* Formation of silver nanoclusters at borohydride reduction of AgNO₃ in aqueous solutions of polyacrylate, *Colloid. J.*, 2005, V.67: 79-86.
 29. *Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P., Kruglyak N.E.* X-Ray diffraction methods to study polymeric systems, Kyiv: Nauk. Dumka, 1982: 296 pp. [in Russian].
 30. *Fedorchuk S.V., Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Gomza Yu.P., Barabash M.Yu., Kunitsky Yu.A.* Nanostructured A-b-B-b-A triblock copolymers with hydrophilic chemically complementary components, *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 2011, V.8: 869-889 [in Ukrainian].
 31. *Romanov V., Siu C.-K., Verkerk U.H., Aribi H.E., Hopkinson A.C., Siu K.W.M.* Binding energies of the silver ion to alcohols and amides: a theoretical and experimental study, *J. Phys. Chem. A.*, 2008, V.112: 10912-10920.
 32. *Henglein A.* Physicochemical properties of small metal

particles in solution: “microelectrode” reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, *J. Phys. Chem.*, 1993, V.97: 5457-5471.

33. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters, Berlin: Springer, 1995: 436.

34. *Link S., El-Sayed M.A.* Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *J. Phys. Chem. B*, 1999, V.103: 8410-8426.

35. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B*, 2003, V.107: 668-677.

36. *Evanoff D.D., Chumanov Jr. G.* Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, V.6: 1221-1231.

37. *Liz-Marzan L.M.* Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles, *Langmuir*, 2006, V.22: 32-41.

38. *Krut'akov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects, *Russ. Chem.*

Rev., 2008, V.77: 233-260.

39. *Sergeev B., Kiryuhin M., Prusov A., Sergeev G.* The obtaining of silver nanoparticles in aqueous solutions of poly(acrylic acid), *Moscow Univ. Bull. Ser.2: Chemistry*, 1999, V.40: 129-133 [in Russian].

40. *Angelescu D.G., Vasilescu M., Somoghi R., Donescu D., Teodorescu V.S.* Kinetics and optical properties of the silver nanoparticles in aqueous L64 block copolymer solutions, *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, V.366: 155-162.

41. *Shpak A.P., Shilov V.V., Shilova O.A., Kunitsky Yu.A.* Diagnostics of nanosystems. Multilevel fractal nanostructures (Part II), Kyiv: Nauk. Dumka, 2004: 112 [in Russian].

42. *Zhang F., Ilavski J.* Ultra-small-angle X-ray scattering of polymers, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 2010, V.50: 59-90.

43. *Beaucage G., Hyeonlee J., Pratsinis Se., Vemury S.* Fractal analysis of flame-synthesized nanostructured silica and titania powders using small-angle X-ray scattering, *Langmuir*, 1998, V.14: 5751-5760.

Надійшла до редакції 16 травня 2016р.

Привитые сополимеры ПВС-g-ПАА как эффективные матрицы для формирования и стабилизации наночастиц серебра

Т.Б. Желтоножская¹, С.В. Федорчук¹, Д.О. Климчук², Ю.П. Гомза³, С.Д. Несін³

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
60, ул. Владимирская, Киев, 01033, Украина

²Институт Ботаники НАН Украины
2, ул. Терещенковская, Киев, 01601, Украина

³Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Синтезирован и охарактеризован ряд привитых сополимеров ПВС-g-ПАА на основе химически комплементарных поливинилового спирта и полиакриламида, которые имели различное число привитых цепей. Показана их высокая эффективность как матриц в процессах *in situ* синтеза и стабилизации наночастиц серебра (AgНЧ) в водной среде. Привитые сополимеры образовывали в водных растворах мицеллообразные структуры, которые обеспечивали высокую скорость образования и выход AgНЧ, а также их длительную стабилизацию во времени. Рост количества прививок в макромолекулах сополимеров от 10 до 40 приводил к увеличению выхода наночастиц, особенно при низкой концентрации полимерной матрицы. Сформированные AgНЧ имели сферическую форму, малый размер (<10 нм) и низкую полидисперсность. Композиции AgНЧ/ПВС-g-ПАА в блочном состоянии демонстрировали двухуровневую фрактальную организацию структуры.*

Ключевые слова: привитой сополимер, мицеллообразная структура, наночастицы серебра, полимер/металлические композиции.

Graft copolymers PVA-g-PAA as effective matrix for formation and stabilization silver nanoparticles

T.B. Zheltonozhskaya¹, S.V. Fedorchuk¹, D.O. Klymchuk², Yu.P. Gomza³, S.D. Nesin³

¹Kiev Taras Shevchenko National University
60, Vladimirskaya str., Kyiv, 01033, Ukraine

²Institute of Botany NAS of Ukraine
2, Tereschenkivska str., Kyiv, 01601, Ukraine

³Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

A series of PVA-g-PAAm graft copolymers based on chemically complementary poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide, which ones contained different quantity and length of grafted chains, have been synthesized in aqueous medium using the radical template “grafting from” polymerization technique. The constant concentration of the matrix (PVA macromolecules with $M_w = 90$ kDa) and variable concentrations of the redox initiator and monomer, which determined the quantity and length of the grafts, were applied. The main molecular parameters of the graft copolymers were characterized and the changes in the grafted chain quantity N from 10 to 40 per one copolymer macromolecule were found. A high activity of PVA-g-PAA as templates in the processes of in situ synthesis and stabilization of silver nanoparticles (AgNPs) in water was revealed. The kinetic regularities of AgNP formation and the nanoparticle yield were established basing on the analysis of the position and integrated intensities of the nanoparticle surface plasmon resonance band (SPRB) in UV-Vis spectra. It was shown that the graft copolymers, which form in aqueous solutions the micelle-like structures, ensured both the high rate of formation and large yield of AgNPs as well as their long-term stabilization in time. An interesting effect of a sharp reduction in the maximum position of SPRB in 16-19 nm within narrow time interval (~ 3 min) that took place at the accumulation of a large enough quantity of AgNPs in the reaction mixture has been established too. By this phenomenon, the process of regularization (crystallization) of primary AgNPs could be fixed in time. The growth of the graft number in the copolymer macromolecules from 10 to 40 resulted in the increase in nanoparticle yield, especially at a low concentration of polymeric template. The obtained AgNPs/PVA-g-PAAm compositions were studied in solutions by transmission electron microscopy and in a bulk state by wide-angle and small-angle X-ray scattering. It was shown that AgNPs synthesized had a crystalline structure, spherical shape, small size (< 10 nm), and low polydispersity. The compositions AgNPs/PVA-g-PAAm in a bulk state demonstrated the two-level fractal organization of their structure. Silver nanoparticles with a small size and smooth surface constituted the 1-st lower level of the composition fractal structure but the mass-fractal clusters of the graft copolymer matrix formed the 2-nd higher level of that structure.

Keywords: graft copolymer, micelle-like structure, silver nanoparticles, polymer/metal compositions.