

Х И М И Я

УДК 615.074:543.544

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ СЕРЕБРА В СОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В. Д. Буикликий¹, А. А. Андреев², А. В. Сирота³, Т. В. Костырина⁴,
С. Л. Кузнецова⁵

SYNTHESIS OF NANOMATERIALS OF SILVER IN THE COPOLYMER MATRIXES

Buikliskii V. D., Andreev A. A., Sirota A. V., Kostirina T. V., Kuznezova S. L.

The article describes the method of the synthesis of silver nanoparticles immobilized on a polymer matrix. The method is based on combining silver cations with copolymer polyacrylic acid — polyacrylamide and further photoregeneration of silver cations. The possibility of formation of various nonspheric silver nanoparticles immobilized on the given polymer matrix along with photochemical regeneration of silver cations has been proved.

This method proved to be effective for obtaining nonspheric silver nanoparticles of different form and size. The form and size depend on the concentration of polymer and silver cations in the solution. The increase in the concentration of polymer and silver cations leads to the growth of the particles size.

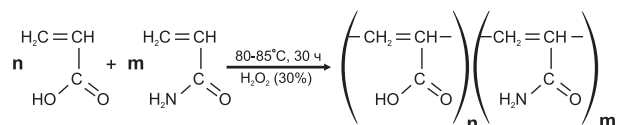
Развитие науки о полимер-иммобилизованных наноразмерных и кластерных частицах металлов стимулируется постоянно растущим интересом к данной проблеме во многих областях химии, физики и материаловедения [1, 2].

Сформировались два основных подхода к получению наноразмерных частиц: физический и химический. Из химических методов наиболее распространен способ восстановления соединений металлов в растворе в присутствии различных стабилизаторов [3, 4, 8], к каковым можно отнести ПАК [5–8].

Цель работы — установить возможности формирования несферических наночастиц серебра при фотохимическом восстановлении оксида серебра в водных растворах сополимеров ПАК с ПАА. Выбор объектов исследования обусловлен особенностью лиганда, содержащего в своем составе одновременно кислот-

ные группы, взаимодействующие с катионами металлов с образованием солей, и амидные центры, эффективно координирующие ионы серебра.

Процесс сополимеризации проводили по схеме:



в атмосфере аргона при перемешивании и с добавлением инициатора (перекись водорода) однократно в начале реакции. Суммарное количество мономеров в исходном водном растворе при реакции сополимеризации во всех опытах составляло 5%. Для сравнения значений характеристической вязкости полученных сополимеров со значениями характеристической вязкости ПАК при суммарной концентрации мономеров 5% были проведены три

¹Буикликий Виталий Дмитриевич, д-р хим. наук, профессор, декан химического факультета Кубанского государственного университета.

²Андреев Алексей Алексеевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Кубанского государственного университета.

³Сирота Анна Валерьевна, аспирант Кубанского государственного университета.

⁴Костырина Татьяна Васильевна, канд. хим. наук, доцент Кубанского государственного университета.

⁵Кузнецова Светлана Львовна, канд. хим. наук, доцент Кубанского государственного университета.

Свойства синтезированных водорастворимых сополимеров ПАК-ПАА и полимера ПАК

Мономеры	Исходное соотношение мономеров, моль	Характеристическая вязкость синтезированных полимеров, м ³ /кг	Масса сухого остатка синтезированных полимеров, г
АК	—	0,205	4,9
АК-АА	1:2	0,235	4,7
АК-АА	1:1	0,240	4,8
АК-АА	2:1	0,304	4,9

серии синтезов с различными соотношениями мономеров в водных растворах. В исходных растворах начальное мольное соотношение мономеров акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА) составляло 1:1, 1:2, 2:1. Характеристики синтезированных образцов приведены в таблице, данные которой показывают, что значения характеристической вязкости синтезированных растворов сополимеров имеют тот же порядок, что и значение этой величины для ПАК. Это позволяет отнести указанные сополимеры к высокополимерам, которые характеризуются высоким значением молекулярной массы.

Взаимодействие реагентов осуществляли добавлением эквимольного количества свежееосажденного влажного оксида серебра (Ag_2O) к водному раствору, содержащему 0,5, 1,5 и 2,0% сополимера, в течение 4–5 ч при температуре 80–90°C и постоянном перемешивании.

Известно, что оксид серебра плохо растворим в воде (0,0013% при 20°C) [9], однако в присутствии сополимера ПАК-ПАА оксид серебра растворяется, что позволило однозначно установить наличие взаимодействия серебро–полимер. В результате взаимодействия серебра и полимера получили прозрачные растворы, вязкость которых была значительно выше вязкости исходных растворов сополимеров, что находится в соответствии с литературными данными [6]. Полученные растворы облучали нефилтрованным светом лампы ПРТ 400 0984 в течение 30 мин.

Обнаружено, что растворы сополимеров, содержащих серебро, в зависимости от концентрации исходных мономеров в процессе облучения приобретали темно-синюю (0,5%), фиолетовую (1,5%) и сине-зеленую (2,0%) окраску при длительном хранении.

ИК-спектры исходных и синтезированных соединений в средней и ближней областях записывались на спектрометре

Инфралюм ФТ-02 (диапазон волновых чисел спектров — от 4000 до 400 см^{-1}).

В ИК-спектрах полученных соединений происходит смещение полосы поглощения амидной группы на 16 см^{-1} в более высокочастотную область относительно чистого сополимера, что указывает на координацию иона серебра с амидной группой. Наблюдается также смещение полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы в сополимере 1:1, что говорит о полном взаимодействии карбоксильных групп с ионом серебра, тогда как в других сополимерах (1:2, 2:1) происходит частичное взаимодействие ионов серебра с карбоксильными группами. Характеристическая полоса поглощения деформационных колебаний $-\text{C}-\text{O}-\text{N}$ в сополимере 1:1 смещена в коротковолновую область, что свидетельствует о полном замещении водорода на ион серебра в этом сополимере. В других сополимерах эта полоса смещается незначительно, что указывает на неполное замещение атома водорода. Наличие антисимметричных (1562 см^{-1}) и симметричных (1322, 1338, 1402 см^{-1}) характеристических полос поглощения анионной формы карбоксильной группы говорит об образовании карбоксилат-аниона, связанного с катионом серебра. Подобные изменения в ИК-спектрах можно объяснить наличием координации иона серебра с карбоксилат-анионом и амидной группировкой.

Растворы комплексов серебра с водорастворимыми полимерами визуально не содержат видимых частиц и не опалесцируют.

Установлено, что концентрация сополимера (1:1) влияет на образующуюся в процессе облучения окраску.

Электронные спектры поглощения записывались на серийном спектрометре SPECORD UV VIS. Использовались стандартные кварцевые кюветы толщиной 1 см. Диапазон волновых чисел обзорных спектров

в видимой области — от 13 000 до 30 000 см^{-1} , режим процентов пропускания T — 0–100%.

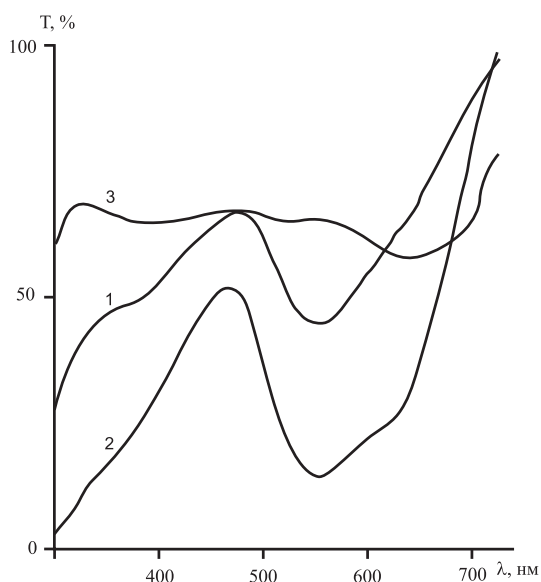


Рис. 1. Электронные спектры поглощения видимой области водного раствора коллоидного серебра на сополимере ПАК:ПАА (1:1) с концентрацией 0,5% (1), 1,5% (2) и 2,0% (3)

Электронные спектры исследуемых систем показаны на рис. 1, из которого видно, что фотолиз приводит к появлению в спектре 0,5% раствора серебра с сополимером полосы поглощения в области 515, 520 и 645 нм. В соответствии с имеющимися в литературе данными [8] полосу с максимумом в области более 450 нм можно отнести к комплексам кластеров серебра с полиакрилат-анионом сополимера. Наличие длинноволновых полос поглощения может быть обусловлено как агрегацией малых частиц, так и образованием боль-

ших сферических или эллипсоидальных частиц, связанных с сополимером. Увеличение концентрации растворов приводит к сдвигу длинноволновой полосы в красную область, причем положение коротковолновой практически не меняется. Подобные изменения в спектрах поглощения должны быть обусловлены ростом эллипсоидальных или стержневых частиц, объем которых близок к объему эквивалентной им сфере с диаметром более 60 нм. На микрофотографиях (рис. 2) видно, что в растворах им соответствуют стержнеобразные частицы с соответствующими объемами.

В заключение можно отметить, что в зависимости от суммарной концентрации в растворе сополимера и серебра меняется размер и форма наночастиц серебра, формирующихся в водных растворах при фотохимическом восстановлении серебра, причем увеличение концентрации раствора ведет к росту размера частиц.

Литература

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Тананаев И. В. Физикохимия ультрадисперсных систем. М.: Наука, 1987. 347 с.
3. Суздалев И. П., Суздалев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. № 70. Вып. 3. С. 203–240.
4. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. № 69. Вып. 11. С. 995–1008.
5. Кирюхин М. В., Сергеев Б. М., Прусов А. Н., Сергеев В. Г. Образование несферических наночастиц серебра при фотовосстановлении ка-

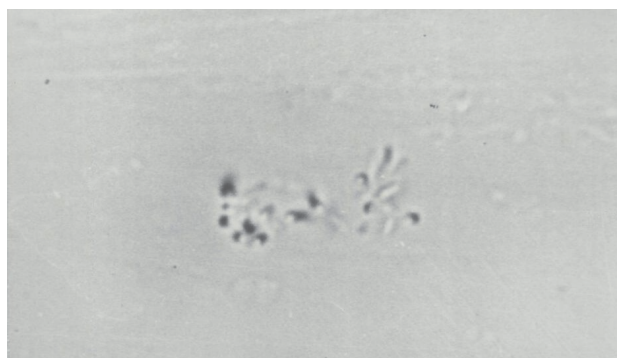
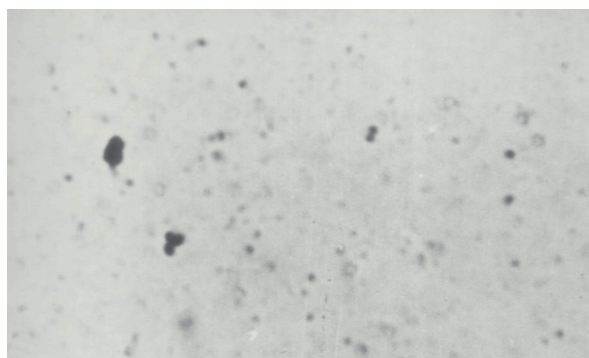


Рис. 2. Микрофотографии пленок, полученных при испарении растворов сополимеров ПАК-ПАА (1:1) с серебром (увеличение в 2 600 раз)

- тионов в присутствии частично декарбоксилированной полиакриловой кислоты // Высокмолекулярные соединения. Сер. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1069–1073.
6. *Ершов Б. Г., Карташев Н. И.* «Синее серебро»: трансформация кластеров и коагуляция металла // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 1. С. 35.
7. *Бектуров Е. А.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 212 с.
8. *Сергеев Б. М., Кирюхин М. В., Прусов А. Н., Сергеев В. Г.* Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 20. С. 679.
9. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 407 с.

Статья поступила 16 января 2004 г.

Кубанский государственный университет

© Буиклиский В. Д., Андреев А. А., Сирота А. В., Костырина Т. В., Кузнецова С. Л., 2004