

Rozpuszczalne w wodzie kopolimery dekstran-poliakryloamid i ich pochodne anionowe jako matryce w syntezie *in situ* nanocząstek metali

Mykola BEZUGLY, Natalia KUTSEVOL - Narodowy Uniwersytet im. Tarasa Szewczenki, Wydział Chemii, Ukraina; Michel RAWISO Institut Charles Sadron CNRS UPR22-SC, Strasbourg Cedex 2 Francja; Tetiana BEZUGLA - Narodowy Uniwersytet im. Tarasa Szewczenki, Wydział Chemii, Ukraina

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 8, 862-867

Wstęp

Nanocząstki metali szlachetnych (NPs) zyskują coraz większe znaczenie w wielu dziedzinach nauki, podobnie jak ich potencjalne zastosowania w katalizie, procesach fotograficznych, kosmetykach, medycynie, biotechnologii itd. [1 ÷ 9]. Właściwości nanoukładów silnie zależą od morfologii, struktury krystalicznej i wielkości nanocząstek. Metody syntezy NPs decydują o tych wszystkich parametrach, jak również o trwałości układu koloidalnego. W związku z tym prowadzone są szeroko zakrojone badania nad opracowaniem odpowiednich technik otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych. Najintensywniej badaną metodą jest chemiczna redukcja jonów metali do obojętnych klastrow metali. Matryce polimerowe przyciągają uwagę jako obiecujący środek do stosowania w syntezie *in situ* metalicznych nanocząstek o kontrolowanej wielkości i morfologii. Wewnętrzna budowa makrocząsteczek ma wpływ zarówno na proces tworzenia się nanocząstek, jak i na trwałość koloidu metalu [4, 5].

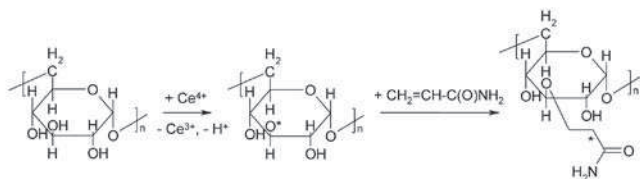
Część doświadczalna

Materiały. Dekstrany ($M_w = 2 \times 10^4$ oznaczane dalej jako D20 oraz $M_w = 7 \times 10^4$ oznaczane dalej jako D70) zakupiono w firmie Fluka. Rozgałęzione kopolimery dekstran-szczepiony poliakryloamid (oznaczane jako D20-g-PAA i D70-g-PAA) zsyntezowano w naszym laboratorium i scharakteryzowano wcześniej [10, 11]. Próbkę liniowego poliakrylamidu (PAA) zsyntezowano w takich samych warunkach. Do hydrolizy alkalicznej próbek polimeru stosowano NaOH firmy Aldrich.

Synteza matryc polimerowych. Do syntezy kopolimerów D-g-PAA wykorzystano metodę inicjowania polimeryzacji za pomocą jonów ceru [10]. Średnia liczba centrów szczepienia na łańcuchu głównym (n) zależy od stosunku stężenia Ce(IV) do dekstranu [10]:

$n = \frac{[mol\ Ce(IV)]}{[mol\ Dextran]}$. Ilość monomeru akryloamidowego (AA) utrzymano w obu syntezach na takim samym poziomie.

Mechanizm inicjowania za pomocą Ce(IV) obejmuje tworzenie kompleksu chelatowego [12], który podczas rozkładu wytwarza centra wolnorodnikowe na łańcuchu polisacharydowym. Te aktywne wolne rodniki wywołują w obecności monomeru akrylowego narastanie łańcuchów PAA. Przebieg reakcji przedstawiono poniżej:



0,2 mmol dekstranu (D20 lub D70) rozpuszczono w 100 ml wody destylowanej. Roztwór mieszało usuwając rozpuszczony tlen przez łagodne barbotowanie argonem przez ok. 20 min. Następnie wprowadzono inicjator Ce(IV)/HNO₃ (0,125 N HNO₃) uzyskując w obu syntezach $n=5$. Dodano monomer akryloamidowy (0,2 mol) i prowadzono przez 24 h polimeryzację w atmosferze argonu. Zsyntezowane kopolimery wytrącono nadmiarem acetonu, ponownie rozpuszczono

w wodzie i ostatecznie liofilizowano. Zawartość składnika dekstranowego w rozgałęzionych kopolimerach wynosi poniżej 3%, zatem ich makrocząsteczki mają strukturę gwiazdową (Tab. 1).

Tablica 1

Właściwości molekularne polimerów oznaczone metodą SEC-LS

Próbka	$M_w \times 10^{-4}$, g·mol ⁻¹	R_g , nm	Cont _{Dekstran} , %
D70-g PAA	2.15	85	3
D20-g-PAA	1.60	67	1
PAA	1.40	68	-

Hydrolizę alkaliczną zsyntezowanych kopolimerów rozgałęzionych i liniowych przeprowadzono w sposób następujący: 2 g of D-g-PAA rozpuszczono w 200 ml wody destylowanej, następnie dodano odpowiednią ilość roztworu NaOH. Mieszaninę umieszczono w łaźni wodnej o temp. 50°C. Próbkę pobierano co 30 min i strącano acetonem. Wszystkie próbki liofilizowano i przechowywano w próżni. Pochodne anionowe polimerów oznaczono w całej pracy jako PAA-anionowe i D-g-PAA-anionowe.

Do opisu właściwości próbek polimerów zastosowano metodę chromatografii wykluczenia w połączeniu z rozpraszaniem światła (SEC-LS). Analizę SEC przeprowadzono na zestawie składającym się z pompy Shimadzu LC-10AD (wydajność 0,5 ml·min⁻¹), dozownika automatycznego WISP 717+ (WATERS), 3 sprzężonych kolumn 30 cm-Shodex OH-pak (803HQ, 804HQ, 806HQ), detektora wielokątowego rozpraszania światła DAWN F (WYATT Technology), refraktometru różnicowego R410 (WATERS). Jako eluent zastosowano wodę destylowaną zawierającą 0,1 M NaNO₃.

Stopień przemiany próbek polimerowych do postaci jonowej analizowano za pomocą miareczkowania potencjometrycznego zhydrolizowanych próbek; był on bliski 30%.

Synteza nanocząstek Ag *in situ*

Nanocząstki srebra (Ag NPs) zsyntezowano stosując matryce polimerowe, takie jak liniowy PAA i rozgałęzione kopolimery D-g-PAA w postaci anionowej i jonowej. Jako reduktor zastosowano NaBH₄.

0,25 ml 0,1 M AgNO₃ dodano do 5 ml wodnego roztworu polimeru (C=0,1 g/dl) i mieszało przez 20 min. Następnie dodano 5 ml 0,1 M NaBH₄. Natychmiast po dodaniu NaBH₄ roztwór zabarwił się na kolor ciemnoczerwawobrunatny, co wskazuje na utworzenie cząstek. Trwałość uzyskanych nanoukładów kontrolowano przez 6 miesięcy. Drugie doświadczenie przeprowadzono biorąc 0,3 M AgNO₃ i bardziej stężony roztwór polimeru (C=0,5 g/dl). Widma absorpcyjne w zakresie UV i widzialnym obserwowano za pomocą spektrofotometru Varian Cary 50 Scan UV-Visible. Przed uzyskaniem widm wyjściowe roztwory produktu rozcieńczono. Identyfikację Ag NPs i analizę ich wielkości przeprowadzono za pomocą wysoroz-

dzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i dyfrakcji elektronowej w wybranym obszarze (JEOL (Japan) Jem-1000CXII).

Otrzymywanie nanokatalizatora Pd

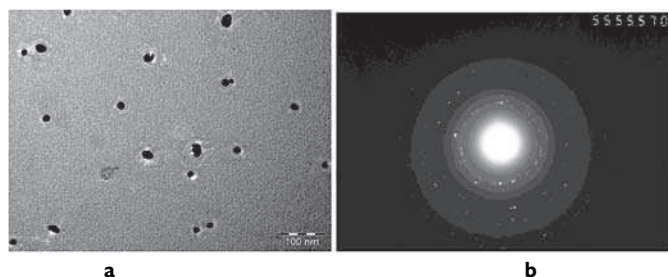
Nanocząstki palladu (Pd NPs) zsyntezowano stosując matryce polimerowe z anionowych pochodnych liniowego PAA i rozgałęzionych kopolimerów D-g-PAA. Roztwory polimerów dodawano do wodnej zawiesiny ZnO i mieszano przez 2 h. Roztwór chlorku palladu dodawano i mieszano przez 3 h. Mieszaninę utrzymywano przez 10 h w temperaturze pokojowej, następnie przesączono, przemyto i wysuszono. Pd NPs uzyskano na drodze chemicznej redukcji jonów Pd do obojętnych klastrow metalu stosując wodór jako reduktor. Katalizatory heterogeniczne określane są w całej pracy jako Pd-PAA-anionowe/ZnO i Pd-D70-g-PAA-anionowe/ZnO.

Identyfikację Pd NPs i analizę ich wielkości przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej (JEOL (Japan) JSM-7500).

Aktywność katalityczną zsyntezowanych katalizatorów badano w reakcji hydratacji 3,7,11-trimetylododecyn-1-olu-3.

Wyniki i ich omówienie

W wyniku syntezy *in situ* nanocząstek Ag na matrycach polimerowych uzyskano dość trwałe koloidy, z wyjątkiem anionowej pochodnej PAA. Dane z analizy mikroskopowej potwierdzają, że powstały kuliste lub zbliżone do kulistych nanocząstki Ag o średniej wielkości ziaren 20 nm (Rys. 1a). Dane z analizy dyfrakcyjnej rentgenowskiej wskazują na dobrą zgodność z układem regularnym ściennie centrowanym metalicznego srebra (Rys. 1b).



Rys. 1. (a) Obrazy TEM i (b) dyfrakcyjne Ag NPs zsyntezowanych w matrycy D70-g-PAA

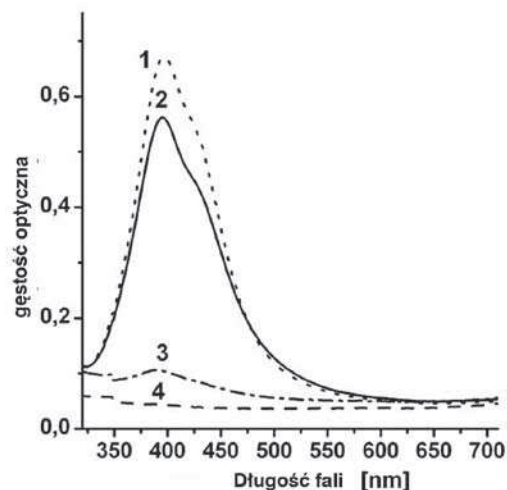
Widmo UV-Vis koloidów srebra miało pasmo absorpcyjne plazmonowe powierzchniowe z maksimum przy 400 nm wskazujące na obecność Ag NPs (Rys. 2, 3).

Położenie i kształt pasm absorpcji plazmonowej zależy od kształtu i wielkości cząstek [2]. Ponieważ wszystkie syntezy Ag NPs prowadzono w takich samych warunkach, na wielkość i morfologię cząstek wpływ miały tylko charakter i struktura matrycy polimerowych.

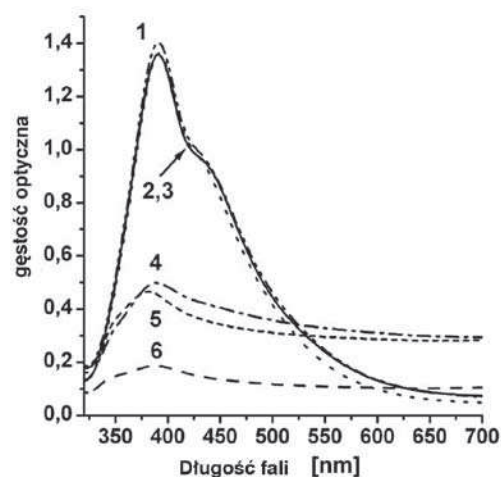
Analiza danych spektroskopowych UV-Vis i TEM pokazuje, że dla niejonowych matryc polimerowych przy niższym stosunku połączeń monomeru AA z Ag^+ (Rys. 2) polimer rozgałęziony jest najefektywniejszy. Wraz ze wzrostem stosunku molowego, efektywności matryc polimerowych liniowych i rozgałęzionych stają się coraz bardziej zbliżone (Rys. 3). Dla anionowych matryc polimerowych liniowych i rozgałęzionych maksima gęstości optycznej koloidów Ag są raczej mniejsze w porównaniu do polimerów niejonowych. Podczas syntezy *in situ* Ag NPs na matrycach anionowych zaobserwowano powstawanie osadu. Trwałego układu koloidowego nie uzyskano w matrycy polimeru PAA-anionowego przy stosunku $[monomer\ AA]/[Ag^+] = 3$, wszystkie cząstki Ag wytrąciły się.

Widmo UV-Vis Ag NPs uzyskanych w matrycy D70-g-PAA-anionowego wykazuje przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku krótszych fal, co wskazuje na tworzenie się mniejszych cząstek niż w przypadku matryc D20-g-PAA-anionowej (Rys. 3). Polimery rozga-

łęzione D70-g-PAA-anionowe i D20-g-PAA-anionowe mają tę samą ilość centrów szczytu, ale różne są odstępki między nimi [10, 11]. Zatem wewnętrzna budowa polimerów rozgałęzionych w roztworze ma wpływ na proces tworzenia się Ag NPs.



Rys. 2. Widma UV-Vis Ag NPs zsyntezowanych w matrycach polimerowych: 1 - D70-g-PAA, 2 - PAA, 3 - D70-g-PAA-anionowe, 4 - PAA-anionowe. $[monomer\ AA]/[Ag^+] = 3$

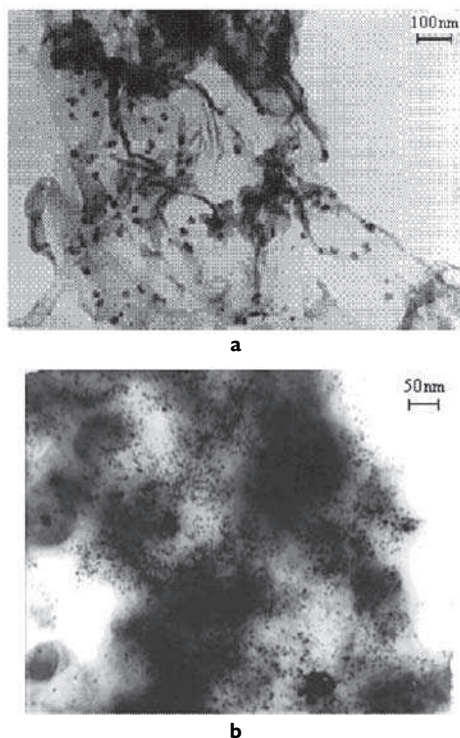


Rys. 3. Widma UV-Vis Ag NPs zsyntezowanych w matrycach polimerowych: 1 - D70-g-PAA; 2 - D20-g-PAA; 3 - PAA, 4 - D70-g-PAA-anionowe; 5 - D20-g-PAA-anionowe; 6 - PAA-anionowe. $[monomer\ AA]/[Ag^+] = 5$

Koloidy Ag otrzymane w matrycach z polimeru rozgałęzionego przechowywane w temperaturze pokojowej nie wykazały powstawania osadu.

Matryce z liniowych i rozgałęzionych polimerów anionowych zastosowano również do otrzymywania katalizatorów heterogenicznych Pd-PAA-anionowe/ZnO i Pd-D70-g-PAA-anionowe/ZnO. Obrazy TEM pokazują ziarnistą strukturę powierzchni katalizatora, a cząstki Pd utworzone w matrycach z liniowych i rozgałęzionych polimerów są różnej wielkości (Rys. 4 a,b). Cząstki Pd mają wielkość 2-10 nm i są dość równomiernie rozproszone na powierzchni tylko gdy stosowano matrycę z polimeru rozgałęzionego (Rys. 4b). W przypadku katalizatora Pd/ZnO ziarna są dużo większe, niektóre z nich mają średnicę ponad 100 nm i tworzą agregaty.

Heterogeniczne katalizatory Pd zsyntezowane w matrycach z polimerów rozgałęzionych Pd-D20-g-PAA-anionowe/ZnO i liniowych Pd-D70-g-PAA-anionowe/ZnO wykazywały znacznie wyższą aktywność w reakcji hydratacji 3,7,11-trimetylododecyn-1-olu-3 niż katalizator Pd-PAA-anionowe/ZnO. Szybkość hydratacji w obecności katalizatorów otrzymanych w matrycach z polimerów rozgałęzionych jest siedmiokrotnie wyższa niż w przypadku katalizatorów zsyntezowanych w liniowym PAA.



Rys. 4. Obrazy TEM nanocząstek Pd na powierzchni katalizatora: (a) Pd-PAA-anionowe/ZnO i (b) Pd-D70-g-PAA-anionowe/ZnO

Wnioski

W wyniku syntezy *in situ* nanocząstek Ag w roztworach liniowego PAA i rozgałęzionego polimeru D-g-PAA uzyskano trwałe koloidy Ag. Wielkość i morfologia nanocząstek Ag zależały od struktury makromolekularnej matrycy polimerowych. Pochodne anionowe PAA i D-g-PAA są mniej efektywne w syntezie nanocząstek Ag od matrycy z polimerów niejonowych, ale gdy wymagane jest stosowanie matrycy polielektrolitowych, to korzystniejsze są polimery rozgałęzione.

Matryce z pochodnych anionowych liniowego PAA i rozgałęzionego D-g-PAA zastosowano do otrzymania nanokatalizatora Pd. Efektywne katalizatory heterogeniczne z nanowymiarowymi cząstkami Pd rozproszonymi na powierzchni nośników katalizatora uzyskiwano tylko wtedy, gdy stosowano matryce z polimeru rozgałęzionego.

Podziękowania

Praca finansowana była z grantu NATO CB. NUKR. CLG 98424. Autorzy pragną podziękować A. Rameau z Institute Charles Sadron (Strasbourg, Francja) za wykonanie analiz SEC, A. Kotko z Instytutu Problemów Materiałoznawstwa im. I. Francwicza (Kijów, Ukraina) za przeprowadzenie doświadczeń TEM oraz A. Zharmagambetovej z Instytutu Elektrochemii im. D. Sokolowskiego (Alma Ata, Kazachstan) za przeprowadzenie doświadczeń z katalizy.

Literatura

1. Krutyakov, Yu.A.; Kudrinskiy, A.A.; Olenin, A.Yu.; Lisichkin, G.V.: *Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects*. Russ. Chem. Rev. 2008, **77**, 233-257.
2. Nair, L.S.; Laurencin, C.T.: *Silver Nanoparticles: Synthesis and Therapeutic Applications*. J. Biomed. Nanotechnol. 2007, **3**, 301-316.
3. Fabrega, J.; Luoma, S.N.; Tyler, C.R.; Galloway, T.S.; Lead, J.R.: *Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment*. Environmental International 2011, **37**, 517-531.
4. Panyala, N.R.; Pena-Mendez, E.M.; Havel J.J.: *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?* Appl. Biomed. 2008, **6**, 117-129.
5. Lu, Y.; Spyra, P.; Mei, Yu; Ballauff, M.; Pich A.: *In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation*. Macromol. Chem. Phys. 2007, **208**, 254-259.
6. Sokolskii, D.V.; Anisimova, N.V.; Zharmagambetova, A.K.; Mukhamedzhanova, S.G.; Edygenova, L.N.: *Poly(vinylpyridine) complexes of palladium as hydrogenation catalysts*. Effect of polymeric ligand structure. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 1987, **33**, 387-392.

7. Sharma, G.; Mei, Y.; Lu, Y.; Ballauf, M.; Irrgang, T.; Proch, S.; Kempe, R.: *Spherical Polyelectrolyte brushes as carriers for platinum nanoparticles in heterogeneous hydrogenation reactions*. Journal of Catalysis 2007, **246**, 10-14.
8. Mundagri, R.C.; Patil, SA; Aminabhavi, T.M.: *Evaluation of acrylamide-grafted-xanthan copolymer matrix tablets for oral controlled delivery of antihypertensive drugs*. Carbohydrate Polymers 2007, **69**, 130-141.
9. Daniel, M.-C.; Astruc, D.: *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications towards Biology, Catalysis, and Nanotechnology*. Chem. Rev. 2004, **104**, 293-346.
10. Kutsevol, N.; Guenet, J.-M.; Melnik, N.; Sarazin, D.; Rochas C.: *Solution properties of dextran-polyacrylamide graft copolymers*. Polymer 2006, **47**, 2061-2068.
11. Kutsevol, N.; Bezuglyi, M.; Melnyk, N.: *Light scattering and viscometry study of star-like dextran graft-polyacrylamide*. Chem. and Chem. Techn. 2009, **4**, 263-268.
12. Pottenger, C.R.; Johnson, D.C.: *Mechanism of cerium(IV) oxidation of glucose and cellulose*. J. Polym. Sci. 1970, **3 - 2**, 301-318.

Dr Mykola BEZUGLY – ukończył Wydział Chemii na Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki (2006). W 2011 r. uzyskał tytuł doktora na Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki. Obecnie pracuje w Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki w Kijowie. Zainteresowania naukowe: polimery rozgałęzione rozpuszczalne w wodzie: synteza, właściwości. Autor 8 artykułów i współautor 23 referatów, komunikatów i posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

e-mail: nikolay_bezugly@ukr.net

Telefon: +38 044 239 20 82; faks: +38 044 239 31 00

Dr Natalia KUTSEVOL – starszy pracownik naukowy. Ukończyła Wydział Chemii na Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki (1983). W 2002 r. uzyskała tytuł doktora na Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki. Obecnie pracuje w Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki w Kijowie. Zainteresowania naukowe: polimery rozgałęzione rozpuszczalne w wodzie: synteza, właściwości; polikompleksy między- i wewnątrzcząsteczkowe. Autorka/współautorka 42 artykułów w czasopismach recenzowanych i 72 referatów/komunikatów na konferencjach.

e-mail: kutsevol@ukr.net

telefon: +38 044 239 20 82; faks: +38 044 239 31 00

Dr Michel RAWISO – dyrektor naukowy CNRS, Institut Charles Sadron w Strasburgu. Praca doktorska w 1979 r. na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie (Paris 6), praca habilitacyjna (doctorat d'etat) w 1987 r. na Uniwersytecie im. Ludwika Pasteura w Strasburgu. Zainteresowania naukowe: fizyka układów polimerowych i mieszanych; metody rozpraszania promieni na miękkiej materii; polielektrolity i układy wielofunkcyjne. Autor/współautor 44 artykułów w czasopismach recenzowanych; referatów/komunikatów na konferencjach naukowych: 15 wykładów proznych; 49 komunikatów ustnych, w tym 31 na konferencjach międzynarodowych; 28 posterów, w tym 22 na konferencjach międzynarodowych; 24 seminariów.

e-mail: michel.rawiso@ics-cnrs.unistra.fr

telefon: 33 (0)3 88 41 40 94; faks: 33 (0)3 88 41 40 99

Dr Tetiana BEZUGLA – starszy pracownik naukowy, ukończyła Wydział Chemii na Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki (1978). W 2000 r. uzyskała tytuł doktora na Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki. Obecnie pracuje w Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki w Kijowie. Zainteresowania naukowe: chemia fizyczna polimerów i koloidów, wpływ budowy polimeru na właściwości roztworów. Autorka 34 artykułów w czasopismach naukowych i współautorka 65 komunikatów i posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

e-mail: 2006bezugla@ukr.net

telefon: +38 044 239 20 82; faks: +38 044 239 31 00