

УДК 543:541.138.3

Ш.К. АМЕРХАНОВА, М.Ж. ЖУРИНОВ, Р.М. ШЛЯПОВ, А.С. УАЛИ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

В работе представлены результаты потенциометрического исследования процессов взаимодействия ионов серебра с цитратом натрия в присутствии поливинилового спирта. Показано, что наиболее стабильные комплексы образуются при 298 К. На основании температурной зависимости констант устойчивости были рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов ионов серебра. Синтезированы пленки, содержащие наночастицы серебра. Установлено, что пленки обладают люминесцентными свойствами.

К настоящему времени синтезировано большое количество органических люминофоров. Однако поиск новых веществ ведется непрерывно, поскольку для решения различных практических задач с помощью люминофоров нужны вещества, обладающие не только высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и комплексом других свойств (термо- и светостойкостью, определенным цветом люминесценции, растворимостью в требуемых растворителях, реакционной способностью или инертностью).

Один из путей практической реализации свойств люминофоров – это экспресс-анализ различных веществ, в частности, неметаллов [1], определение неорганических веществ [2]. Одной из разновидностей люминесценции является билюминесценция, которая может применяться в анализе экологических объектов на присутствие тех или иных организмов, обладающих люминесцирующими свойствами [3]. Другой немаловажной областью применения люминесцирующих веществ является медицина, для которой необходимо обладать информацией о процессах обмена веществ и развития болезнетворных бактерий [4].

Для изучения процессов комплексообразования были использованы растворы нитрата серебра «ч.д.а.» концентрацией  $10^{-3}$  М, свежеприготовленного цитрата натрия «х.ч.»  $10^{-4}$  М, 8 % ра-

створа поливинилового спирта (ПВС). Все растворы были приготовлены с использованием бидистиллированной воды. pH-метрические измерения проводились на pH-метре/иономере марки И-500 по методике [5]. Перемешивание растворов осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Для контроля температуры использовался термостат марки UTU/2. Расчет констант стабильности полимерметаллических комплексов проводили по методике [6].

Пленки поливинилового спирта были получены в результате смешения разбавленных растворов полимера и нитрата серебра (1:1 по объему соответственно) на магнитной мешалке при постепенном нагревании. В результате образуется гомогенная смесь. При достижении температуры 50 °C добавляется цитрат натрия, при этом продолжают перемешивание. Полученная смесь заливается в чашки Петри и высушивается при комнатной температуре в течение 1 недели. Спектры поглощения регистрировались на установке КСВУ-23, спектры флуоресценции измеряли на лабораторном спектрофлуориметре «Квант-6». Фотовозбуждение осуществлялось в максимуме полосы поглощения через монохроматор МС-80. Источником света служила галогеновая лампа<sup>3</sup>.

По данным исследований термодинамического равновесия в системе ПВС–Ag(I) ион–Cit (таблица 1), показано, что наиболее стабильный

<sup>1</sup> Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28, тел. 8-7212-341940

<sup>2</sup> АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, тел. 8-727-2915808.

<sup>3</sup> Исследование оптических свойств образцов были проведены под руководством д.ф.-м.н., профессора Н.Х. Ибраева)

Таблица 1. Термодинамические параметры системы ПВС–Ag(I)–ион–Cit

Параметры	298 К	308 К	318 К	328 К	338 К
$\lg \beta$	24,35	24,32	24,30	24,26	24,24
$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	5,31	5,29	5,27	5,25	5,23
$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль	139,0	143,4	147,9	152,4	156,9
$-\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	-448,5	-448,6	-448,6	-448,7	-448,7
$-\Delta S^\circ$ , кДж/моль	-133,65	-138,17	-142,66	-147,17	-151,66

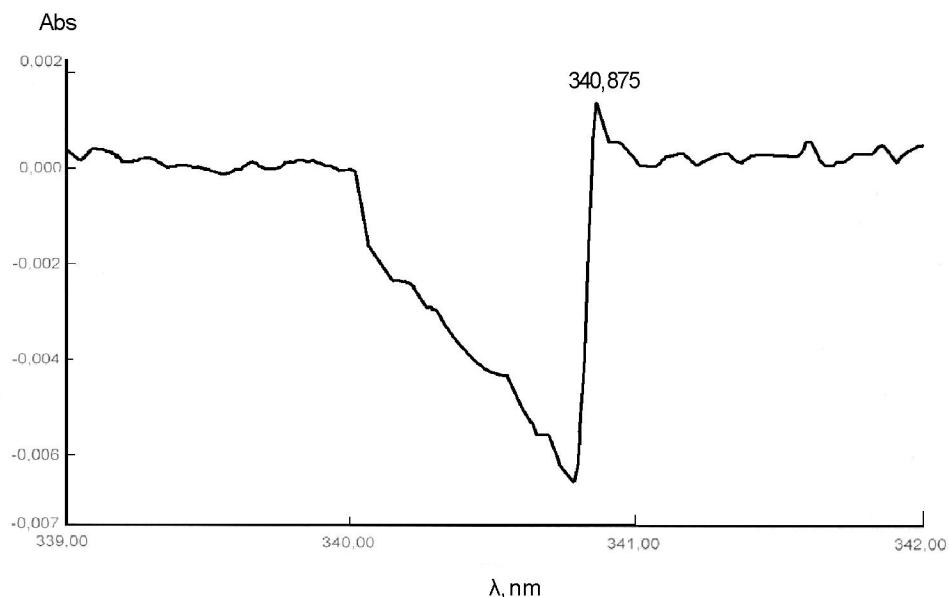


Рис. 1. УФ-спектры образцов пленок состава поливиниловый спирт – нитрат серебра – цитрат натрия

комплекс образуется при температуре (298 К), следовательно, повышение температуры является нежелательным воздействием, вызывающим конформационные изменения в структуре полимера, гидратацию ионов металлов и органического лиганда, вследствие чего в растворе увеличивается вероятность безызлучательных переходов. Также были рассчитаны термодинамические характеристики начальной стадии гелеобразования.

Данные показывают, что в изученном интервале температуры процесс связывания ионов серебра с поливиниловым спиртом и цитрат-ионами является экзотермическим процессом. Следовательно, количество энергии, выделяющейся при образовании связи между растворенными веществами превышает энергетические затраты, необходимые на разрушение кристаллической структуры и перестройку межмолекулярных связей растворителя. Повышение температуры не существенно влияет на изменение экзотермического эффекта этого процесса. Это может быть

обусловлено образованием достаточно прочных связей между молекулами поливинилового спирта и ионами серебра, которые также координированы с низкомолекулярным компонентом цитрат-ионами. В то же время высокие значения энергии Гиббса свидетельствуют о связывании полимером и органическим лигандом ионов серебра в хелатный комплекс, на что указывают и положительные значения энтропии.

Далее были рассчитаны изменения энталпийного и энтропийного вкладов в общую энергию реакций (таблица 1), показано, что величина энтропийной составляющей составляет основную часть от энергии Гиббса, т.е. комплекс в растворе стабилизирован низкомолекулярным органическим лигандом (цитрат-ионом). Также были сняты УФ-спектры образцов пленок содержащих поливиниловый спирт, нитрат серебра и цитрат натрия (рисунок 1). Анализ приведенных спектров показал, что пик, наблюдаемый в области 340,8 нм, соответствует образованию связи поливинилового спирта и цитрат иона с ионами

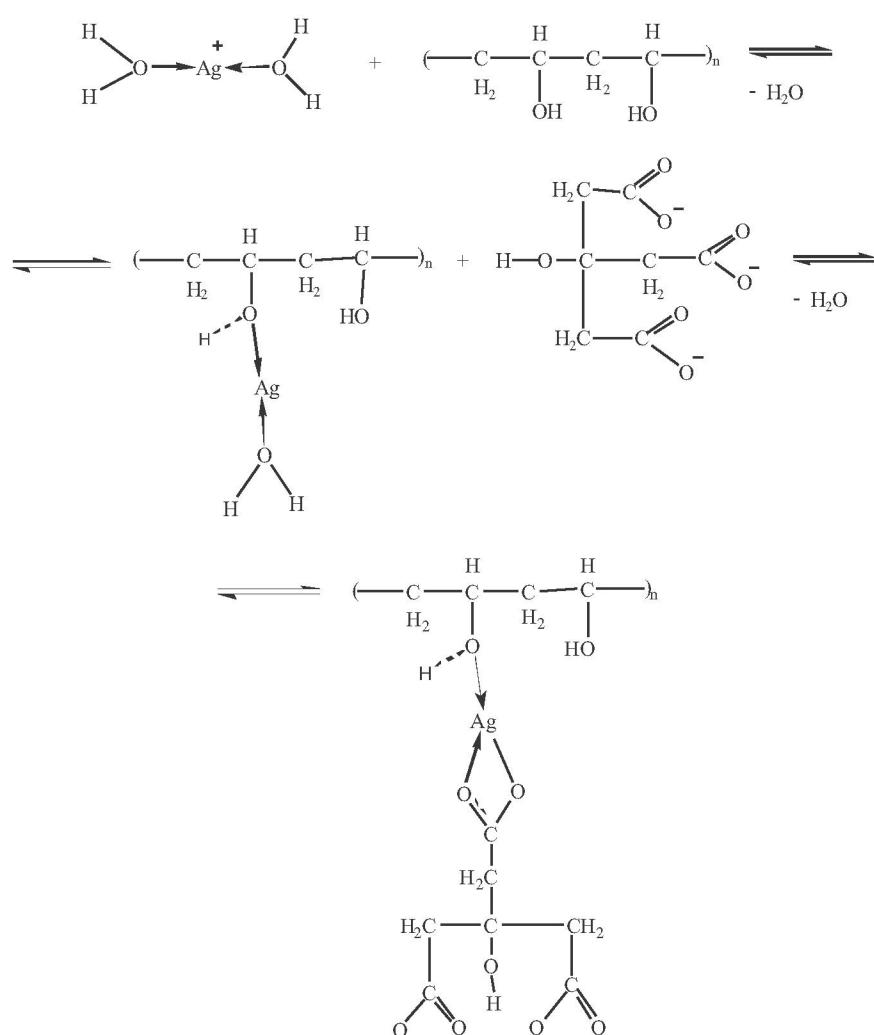


Рис. 2. Процесс связывания ионов серебра

серебра. Предполагаемый механизм образования смешаннолигандного комплекса серебра, приведен ниже (рисунок 2).

Как известно, электрохимический потенциал пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  равен 0,799 В, тогда как для комплексов ионов серебра с некоторыми органическими лигандами он снижается, что существенно ускоряет процесс восстановления металлов, особенно при высоких температурах [7]. Другим фактором, оказывающим влияние на устойчивость комплексов, является присутствие полярного или неполярного растворителя, в первом случае растворитель снижает стабильность комплексов, вследствие ион-дипольного взаимодействия, а во втором, наоборот, увеличивает, поскольку в данном случае отсутствует поляризующее влияние растворителя. Поэтому замена полярного растворителя либо удаление его будет способствовать увеличению прочности комплексов металлов.

В то же время особого внимания заслуживают исследования, направленные на получение новых полимерных материалов, не путем изменения химического состава исходных веществ, а их модифицированием, т.е. создание композитов. Одним из новых направлений, является использование наночастиц в качестве наполнителя для композитов. В связи с этим ключевым вопросом в этой области является синтез наполнителей, т.е. наночастиц. Уже разработан ряд способов получения наночастиц золота, наиболее известный из них цитратный метод [8]. Согласно литературным источникам, исследований направленных на получение модифицированных полимерных материалов проявляющих оптическую активность ранее не проводилось.

На основании результатов исследований процессов комплексообразования ионов серебра с цитрат-ионом в присутствии поливинилового

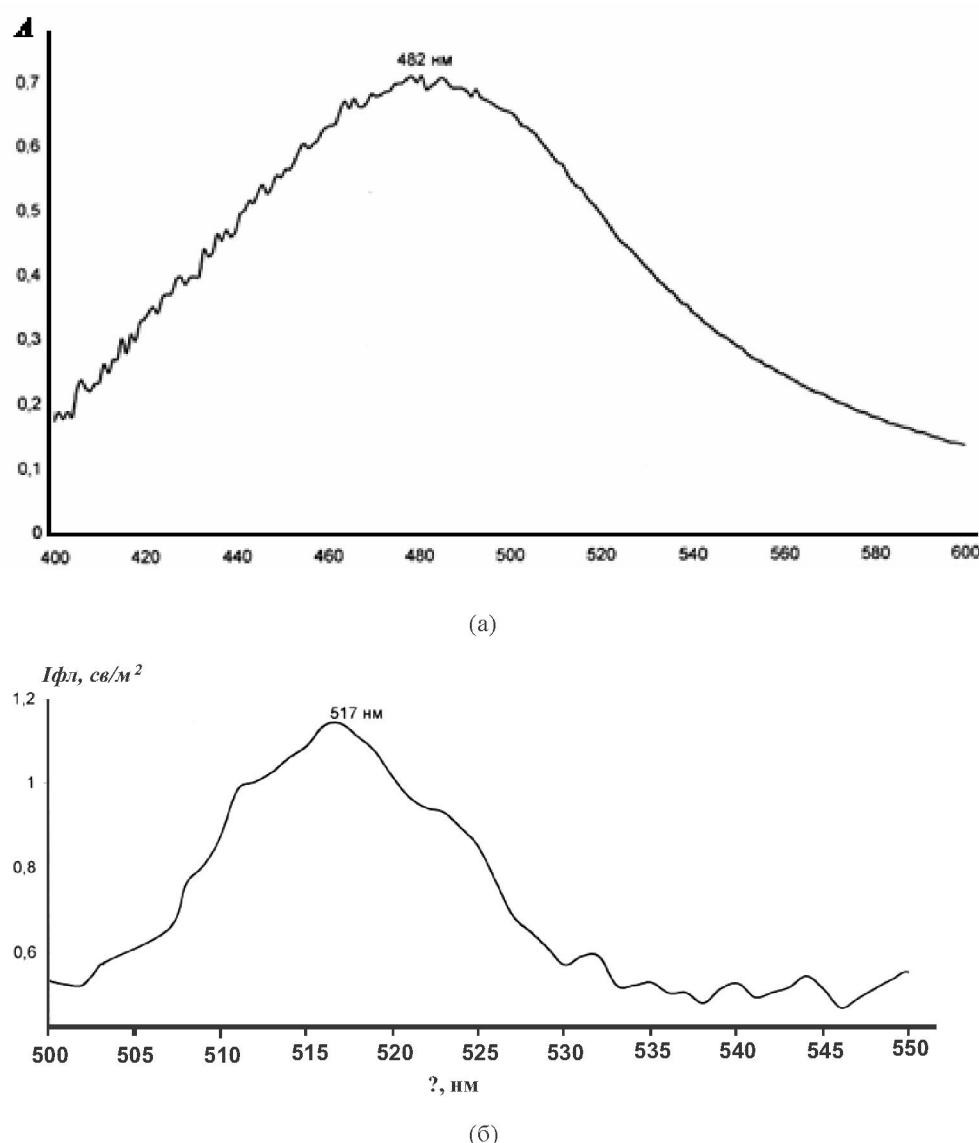


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) наночастиц серебра в полимерной матрице

спирта были получены пленки и сняты спектры поглощения и люминесценции (рисунок 3).

Показано, что в результате реакций восстановления ионов серебра в полимерной матрице были получены наночастицы серебра. Анализ спектров показал, что образцы поглощают свет в области длин волн 482 нм, отвечающим плазменному пику серебра. Это свидетельствует о металлической природе частиц. Поэтому, используя уравнение Бугера–Ламберта–Бера, принимая, что толщина образцов равна 0,1 – 0,3 мм, а концентрация ионов серебра равна  $10^{-3}$  моль/л, были рассчитаны значения молярного коэффициента

поглощения комплексов серебра с цитрат-ионом  $7,2 \cdot 10^4$  –  $2,4 \cdot 10^4$  М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [3]. Согласно принципу Франка–Кондона [4] наиболее вероятному межъядерному расстоянию для молекулы с нулевой колебательной энергией соответствует молярный коэффициент поглощения, равный  $10^3$ ... $10^5$  М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. С другой точки зрения данные молярного коэффициента поглощения позволяют судить о наличии в молекуле p – p\* переходов, которые обусловливают ее флуоресценцию.

Рассматривая особенности строения молекул, для которых характерны синглет–синглетные переходы, можно прийти к выводу, что молеку-

лы, имеющие в своем составе систему двойных связей, могут люминесцировать. В свою очередь, сравнительный анализ спектров на рисунке 3 (а, б), показал, что максимум люминесцентного излучения наблюдается при 517 нм, т.е. сдвинут в область более длинных волн, которое не противоречит правилу Стокса–Ломмеля [4].

Как указывалось ранее, в нашем случае имеет место  $r - r^*$  переход, причем, чем длиннее цепь сопряженных связей, тем меньше энергия, необходимая для синглет-синглетного перехода, и соответственно дальше в длинноволновую область смещаются спектры поглощения и люминесценции, что и указывает на присутствие цитрат-иона, обладающего системой сопряженных связей [4]. Однако, наличие лишь системы сопряженных связей является не достаточным условием проявления, так называемого батохромного сдвига, который обусловлен присутствием электронодонорных или электроноакцепторных групп, с учетом того, что одна из них обладает способностью образовывать водородные связи, как внутри-, так и межмолекулярные, в данном случае карбоксильные группы.

Выводы: установлено, что процесс комплексообразования ионов серебра с цитрат-ионом и поливиниловым спиртом является экзотермическим, предложен механизм связывания ионов серебра (I) поливиниловым спиртом в присутствии цитрат-ионов. Получены спектры поглощения и люминесценции образцов серебросодержащих пленок, показано, что результатом восстановления ионов серебра является образование наночастиц, а также стабилизация структуры (вследствие формирования водородных связей между карбоксильными группами цитрат-иона и поливинилового спирта).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Полянский Б. А., Бородин Ю. И., Хрячков В. В. Люминесцентные исследования органов и систем. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-е, 1983. 171 с.
- Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
- Щербов Д. Б. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. - М.: Недра, 1965. 260 с.
- Гришаева Т. И. Методы люминесцентного анализа. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. 226 с.
- Амерханова Ш. К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика/Монограф. Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002. 141 с.
- Белеванцев В. И., Рыжих А. П. Подходы к изучению и описанию связывания катионов металлов на функциональных фрагментах высокомолекулярного вещества в водных системах. Известия академии наук. Серия химическая. 2005. № 2. С. 275-289.
- Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.
- Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии. Т.77. № 3. 2008. - С. 242-269.

#### Резюме

Поливинил спиртінің ерітіндісінде күміс иондарының натрий цитратымен әрекеттесу реакциялары потенциометрлік зерттеу нәтижелері көлтірілген. Тұрактылығы жоғары комплекстер 298 К температурада түзілетін анықталды. Тұрактылық константаларының температуралық тәуелділігі негізінде күміс иондары түзетін комплекстердің түзілу реакцияларының термодинамикалық сипаттамалары есептелді. Күміс нанобөлшектерінен тұратын қабықшалар синтезі жүргізіліп, қабықшалар люминесценциялық қасиеттерге ие болатыны анықталды.

#### Summary

The results of potentiometric investigation of the interaction processes of the silver ions with sodium citrate in the polyvinyl alcohol solution were presented in this work. It is shown that the most stable complexes were formed at 298 K. The thermodynamic characteristics of formation reaction of silver ions complex were calculated on the base of temperature dependence of stability constants. The films containing of silver nanoparticles were synthesized. It is established that films have the luminescent properties.

Карагандинский государственный  
университет им. академика Е.А. Букетова,  
г. Караганда

Поступила 18.10.2010 г.