

УДК 541.64+678.744

Н.А. ДОЛЯ, Ж.Е. ИБРАЕВА, Е.А. БЕКТУРОВ, С.Е. КУДАЙБЕРГЕНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПРОТЕКТИРОВАННЫХ И ГИДРОГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ

Рассмотрены методы получения наночастиц металлов, пути их стабилизации гидрофильными полимерами и иммобилизации в матрицу гидрогелей. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и электронно-зондовой микроскопии определены средние размеры, распределение и валентное состояние наночастиц металлов. Показано, что путем иммобилизации полимер-протектированных наночастиц палладия в матрицу термочувствительного геля – поли-N-изопропилакриламида – удается контролировать размерами сетки и выходом активной фазы в окружающую среду.

Стабилизация наночастиц металлов водорастворимыми полимерами и последующая иммобилизация их в сетку гидрогелей представляет большой научно-практический интерес с точки зрения создания каталитических систем, моделирующих действие металлоферментов, разработки гетерогенизированных гомогенных катализаторов, способных ускорять реакции разложения, гидрирования, окисления, изомеризации и действующих в мягких условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении [1-5]. Необходимость протектирования и иммобилизации наночастиц металлов продиктована тем, что зачастую наночастицы, имеющие большую величину избыточной поверхностной энергии, могут мгновенно пассивироваться за счет адсорбционных процессов, либо коагуляции.

К настоящему времени известны два способа получения наночастиц металлов, стабилизованных полимерными веществами. Первый способ состоит в получении коллоидных частиц металлов путем кипячения солей благородных металлов и гидрофильных полимеров в водно-органической смеси. Однако, полученные таким путем коллоидные растворы неустойчивы и склонны к агрегации и осаждению при стоянии. Второй способ заключается в сорбции ионов благородных металлов, таких как золото, палладий, платина, родий гидрогелями, затем восстановлении их в объеме гидрогеля до нульвалентного состояния путем обработки водородом, борогидридом натрия или лития. Главным недостатком этого способа является свободная миграция на-

ночастиц в объеме геля и их вымывание в окружающую среду из-за больших размеров пор сетки.

В настоящей работе предлагается комбинировать преимущества этих двух методов, т.е. сначала стабилизировать наночастицы металлов гидрофильными полимерами, затем иммобилизовать их в матрицу гидрогелей с целью предотвращения миграции и вымывания. При использовании в качестве матрицы pH- и термочувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства в зависимости от внешних стимулирующих факторов, удается тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что в конечном итоге может привести к целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходных материалов

Мономеры – акриламид (АА), N-изопропилакриламид (НИПАА) и акрилат натрия (AKNa) фирмы «Aldrich Chemical Co.» (США), сивающий агент – N,N-метилен-бис-акриламид (МБАА) фирмы «Reanal» (Венгрия) и инициатор – персульфат аммония (ПСА) использовали без дополнительной очистки. Полиакриловая кислота (ПАК) с $M=2,5 \cdot 10^5$, полиэтиленимин (ПЭИ) с $M=2,5 \cdot 10^4$, поливиниловый спирт (ПВС) с $M=1,4 \cdot 10^5$, поли-N-винилпирролидон (ПВПД) с $M=4 \cdot 10^4$ являются коммерческими образцами фирмы «Polyscience» (США). H_2AuCl_4 , H_2PdCl_4 , $PdCl_2$ и $AgNO_3$ использовали марки «чда».

Методы исследования

Спектры пропускания коллоидных растворов

измеряли на дувулучевом спектрофотометре СФ-256 УВИ в интервале длин волн 190-1200 нм (ЛОМО, Россия). Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «SCD-050» фирмы «Hitachi S-4800» (Япония). Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) образцов получены на приборе ULVAC-PHI (Quantera SXM). Микрофотографии сухих образцов гидрогелей получены на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe 733 JEOL (Япония). Образцы перед исследованием обрабатывали, напыляя золото в вакууме на установке Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100 (JEOL, Япония).

Синтез наночастиц палладия, золота и серебра, протектированных ПВПД, ПВС, ПЭИ и ПАК

Полимер-протектированные наночастицы палладия готовили по методике [3, 4]. Для этого 1,35 ммоль ПВПД (ПВС, ПАК) и соль металла $PdCl_2$ (0,033 ммоль) растворяли в смеси воды (25 мл) и этанола (25 мл) и нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 часов при температуре 49 °C до образования темно-коричневого раствора. Согласно литературным данным [3, 4] средний размер коллоидных частиц палладия лежит в пределах 5-10 нм. Приготовление коллоидного раствора палладия, стабилизированного ПВБПХ, описано в работе [6]. В водный раствор H_2PdCl_4 (20 мл, 5 ммоль/л) добавляли этиловый спирт (20 мл), дистиллированную воду (10 мл) и ПВБПХ (210 мг). Раствор

кипятили на водяной бане при 60 °C с обратным холодильником в течение 3 часов до образования темно-коричневого раствора.

Коллоидный раствор золота с АКНа готовили по методике, описанной в работе [7]. Водный раствор $HAuCl_4$ (2,5 мл 0,5 ммоль) кипятили в течение 5-10 минут с обратным холодильником. Затем в кипящий раствор добавляли 1,5 мл 40 ммоль раствора АКНа, температура которого поддерживалась при 50-60 °C и снова кипятили 30 минут. Полученный раствор окрашивался в малиновый цвет. Средний размер наночастиц золота, определенный методом просвечивающей микроскопии, составлял 11-17 нм. По аналогичной методике [7] готовили коллоидный раствор серебра с АКНа. Водный раствор $AgNO_3$ (25 мл 3 ммоль) кипятили в течение 5-10 минут с обратным холодильником. Затем в кипящий раствор приливали 12,5 мл 160 ммоль раствора АКНа, подогретого до 50-60 °C, и кипятили 30 минут. Получен раствор темно-зеленого цвета. Образец хранили без доступа лучей света. Наночастицы золота, протектированные ПЭИ готовили по методике, описанной Кетцом [8]. Водный раствор $HAuCl_4$ (1 мл 0,5 ммоль/л) смешали с 1 мл 1% раствора ПЭИ при комнатной температуре. Затем смесь нагревали до 100 °C в течение 10 минут до образования раствора ярко-красного цвета.

Иммобилизация наночастиц металлов в матрицу гидрогелей проводилась двумя путями (рис.1).

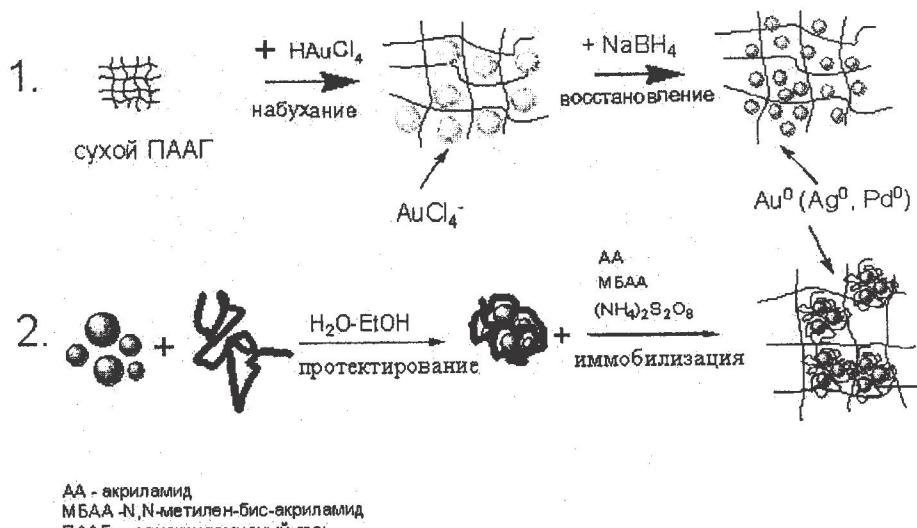


Рис.1. Схема иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей

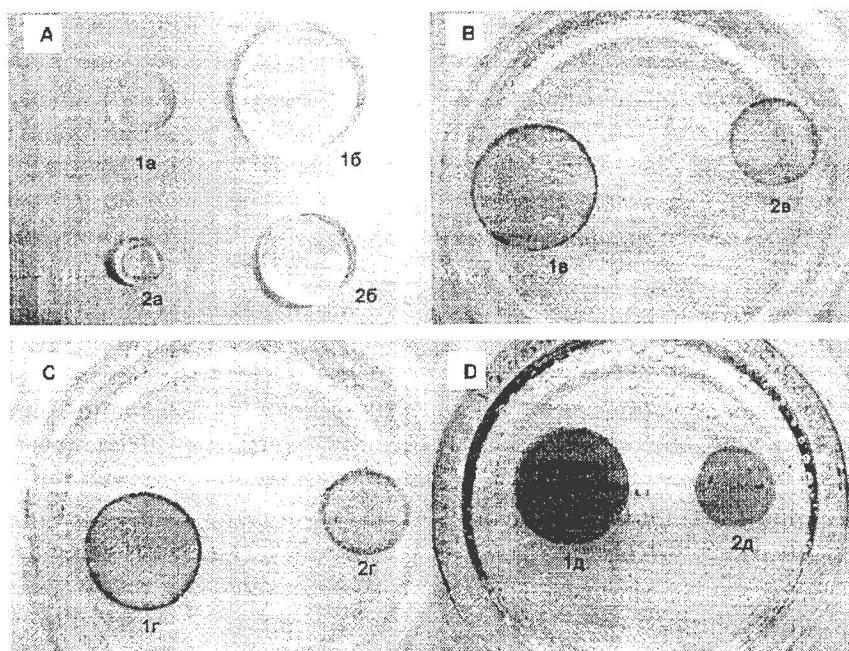


Рис.2. Восстановление HAuCl_4 раствором NaBH_4 в объеме ПААГ. Высушенные (1а, 2а) и набухшие в растворе HAuCl_4 (1б, 2б) образцы ПААГ (1а, 1б) и ПААГ/ПЭИ (2а, 2б). Образцы ПААГ (1в, 1г, 1д) и ПААГ/ПЭИ (2в, 2г, 2д), обработанные раствором NaBH_4 в течение 5 (1в, 2в), 15 (1г, 2г) и 30 мин (1д, 2д). $[\text{HAuCl}_4] = 0,5 \text{ ммоль/л}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,1 \text{ моль/л}$

В первом случае предварительно высушенные образцы полиакриламидного геля (ПААГ) набухали в водном растворе золотохлористоводородной и тетрахлорпалладиевой кислоты или нитрата серебра, затем адсорбированные в матрицу гидрогелей соединения металлов восстанавливали раствором борогидрида натрия (Рис.2).

Во втором случае предварительно растворенный в коллоидных растворах металлов мономер, сшивающий агент и инициатор полимеризовали при 70°C в течение 30 мин. Полученные монолитные образцы гидрогелей, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов,

периодически промывали дистиллированной водой в течение 1 недели для удаления золь фракций. Образцы гидрогелей, в объеме которых содержатся стабилизированные полимером наночастицы металлов, являются однородными и имеют характерную окраску, соответствующую полимер-протектированным наночастицам металлов (Рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогели, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, представляют собой сложные системы, где в порах и междуузельном пространстве находятся как линейные

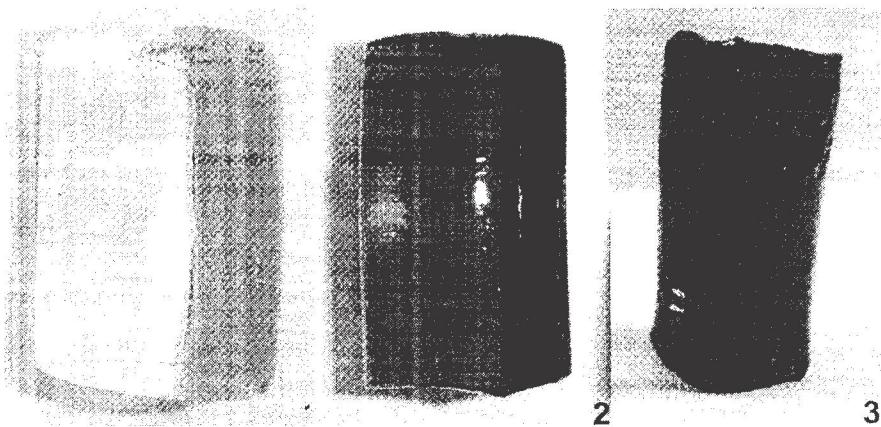


Рис. 3. Образцы ПААГ, содержащие наночастицы серебра (1), золота (2) и палладия (3)

Таблица. Средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами и иммобилизованными в матрицу ПААГ

Система	ПВПД-Pd(0)	ПЭИ-Au(0)	AKNa-Ag(0)	AKNa-Au(0)	ПЭИ-Pd(0)
Размер наночастиц, нм	60	10-50	20-30	10	10

макромолекулы в клубкообразном состоянии, так и наночастицы металлов [9]. При этом линейные макромолекулы играют роль стабилизаторов, предотвращающих агрегацию активных наночастиц металлов, а роль гидрогелевой матрицы заключается в ограничении диффузии полимер-протектированных наночастиц как внутри сетки, так и за ее пределы. Полимер-протектированные наночастицы металлов имеют характеристические полосы поглощения в видимой области спектра при $\lambda_{\text{макс.}} = 295$ (Pd⁰), 457 (Ag⁰), 600, 629 (Au⁰) нм. Они удовлетворительно совпадают с литературными данными [10] и отвечают за пики поверхностных плазмонов наночастиц металлов. Средние размеры наночастиц металлов, пределенные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены в Таблице [11].

Как видно из данных таблицы, средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами, составляют 10-60 нм. Тогда как размеры частиц золота, сформи-

рованные в матрице ПААГ путем предварительной адсорбции HAuCl₄ и последующего восстановления NaBH₄, лежат в пределах от 100 нм до 5 мкм (Рис. 4). Эти данные свидетельствуют о том, что наночастицы металлов, стабилизированные гидрофильными полимерами, имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу ПААГ методом адсорбции и восстановления.

Валентное состояние наночастиц палладия, протекированного ПВПД и иммобилизованного в матрицу ПААГ, изучено методом РФЭС. Результаты показали, что атом палладия находится в двух электронных конфигурациях 3d_{5/2} (Рис. 5). Согласно литературным источникам [12], пик с энергией связи 335 эВ соответствует нульвалентному состоянию атома палладия, тогда как пик около 336 эВ относится окисленной форме палладия PdO. Из рисунка 5 видно, что гидрогель ПААГ/ПЭИ-Pd(0) в большей части содержит окисленную форму палладия с учетом площади пиков.

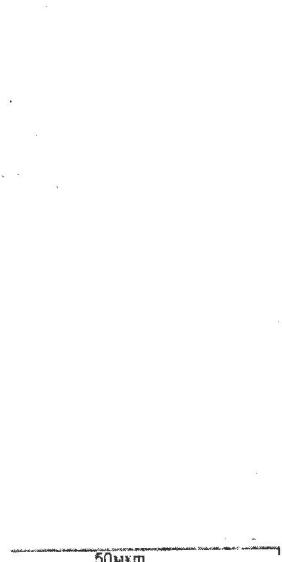


Рис.4. Результаты электронно-зондового микроскопа частиц золота, иммобилизованных в матрицу ПААГ

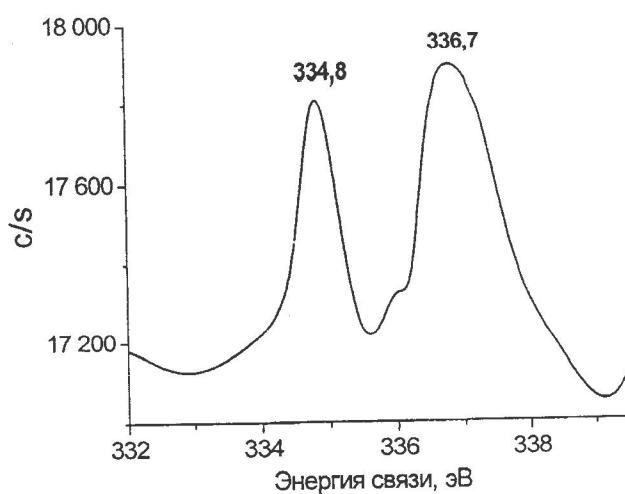


Рис.5. Рентгенофотоэлектронные спектры ПААГ/ПЭИ-Pd(0)

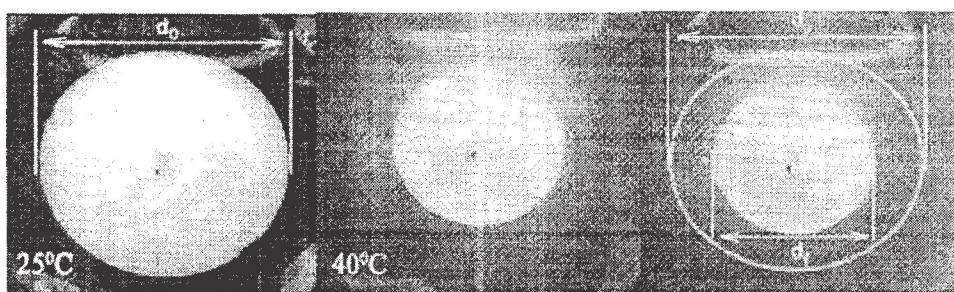


Рис. 6. Изменение размера образца ПНИПААГ/ПВПД- Pd(0) при 25 и 40 °C

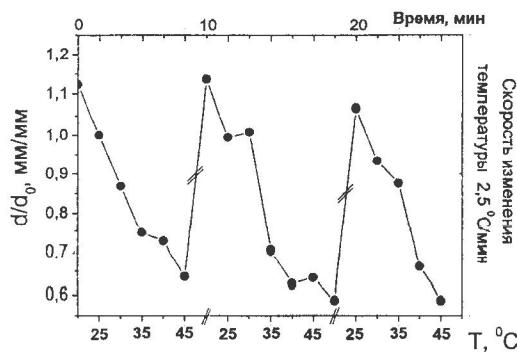


Рис.7. Циклическое изменение размеров сетки ПНИПААГ/ПВПД-Рd(0) в зависимости от температуры

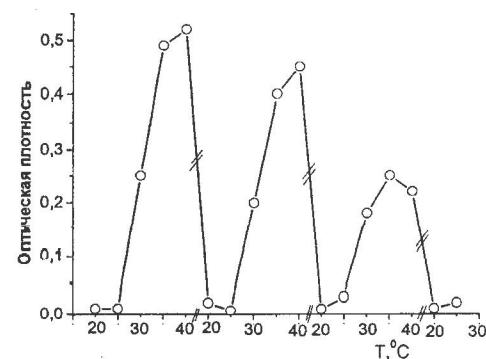


Рис.8. Периодическое изменение оптической плотности окружающего гидрогель водного раствора от температуры

Образцы ПНИПААГ/ПВПД-Рd(0) обладают ярко выраженной термочувствительностью в интервале температур 25–40 °C, причем при повышении температуры до 40 °C наблюдается сжатие гидрогеля и выход иммобилизованного полимер-протектированного палладия ПВПД-Рd(0) во внешнюю среду, сопровождаемый резким помутнением окружающего гидрогель водного раствора [13–15] (Рис. 6). При понижении температуры до 25 °C образец набухает, а окружающий гидрогель водный раствор становится прозрачным, что связано с обратным поглощением ПВПД-Рd(0) гидрогелевой матрицей.

Процесс десорбции ПВПД-Рd(0) из гидрогелевой матрицы ПНИПААГ и обратной сорбции ПВПД-Рd(0) в сетку может происходить циклически при резком периодическом увеличении и уменьшении температуры. Это видно из графиков зависимости отношения диаметров образцов от температуры (Рис. 7) и оптической плотности окружающего гидрогель раствора от температуры (Рис. 8). Полученные результаты представляют интерес для создания каталитических систем с регулируемой активностью.

Таким образом, описаны методы иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей полиакриламида и поли-N-изопропилакриламида. Показано, что наночастицы металлов, стабилизированные гидрофильными полимерами, распределяются в объеме гидрогелей равномерно и имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу гидрогелей методом адсорбции и восстановления. Иммобилизация полимер-протектированных наночастиц палладия в матрицу термочувствительного геля – поли-N-изопропилакриламида позволяет контролировать выход активной фазы во внешнюю среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металло-комплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 302 с.
2. Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. Catalysis by Polymers. – Heidelberg: Huthig and Wepf Verlag Zug, 1996. – 153 p.
3. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. Preparation of colloidal rhodium in poly(vinyl alcohol) by reduction with methanol //J. Macromol. Sci.- Chem. – 1978. – V. A12. – P. 1117–1141.

4. Hirai H. Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid //J. Macromol. Sci. – Chem. – 1979. – V. A13. – P.633-649.
5. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y-S., Caraway J.W. Poly(N-isopropylacrylamide) soluble polymer supports in catalysis and synthesis// Macromolecules. – 1998. – V.31. – P.6053-6062.
6. Mayer A. B. R., Mark J. E. Comparisons between cationic polyelectrolytes and nonionic polymers for the protection of palladium and platinum nanocatalysts //J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1997. – №15. – P.3151-3160.
7. Hussain I., Brust M., Papworth A.J., Cooper A.I. Preparation of acrylate-stabilized gold and silver hydrosols and gold-polymer composite films //Langmuir. – 2003. – V.19. – P.4831-4835.
8. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 105 p.
9. Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G., Ibraeva Zh. E., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Bimendina L.A. Semi-interpenetrating polymer networks of polyelectrolytes // Eurasian Chemical Technological Journal. – 2007. – V.9, №3. – P.177-192.
10. Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы//Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – С. 242-270.
11. Доля Н.А. Физико-химические и катализитические свойства полимер-протектированных и гель-иммобилизованных наночастиц металлов. Автореф. дис. канд. хим. наук. Алматы, 2009, 18 с.
12. Liz-Marzan L. M. Nanometals: formation and color. // Materials Today. -2004. -V.2. –P.26-31.
13. Kudaibergenov S. E., Ibraeva Zh. E., Dolya N. A., Musabaeva B.Kh., Zharmagambetova A.K., Koetz J. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles // Macromolecular Symposia. – 2008. – V. 274, – P. 11-21.
14. Доля Н.А., Светличный Д.С., Калиаскарова Б.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарова М.Г., Жармагамбетова А.К., Кетү И., Кудайбергенов С.Е. Полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов // Доклады НАН РК. – 2008. – №3. – С.67-75.
15. Доля Н.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е. Синтез, свойства и катализитическая активность наночастиц палладия, иммобилизованных в матрицу поли-N-изопропилакриламидного гидрогеля // Химический журнал Казахстана. Спец. выпуск. – 2008. – №21. – С.139-146.

Резюме

Металдардың нанобөлшектерін алу, оларды гидрофильді полимерлермен тұрактандыру жолы және гидрогельдер матрицасына иммобилизациялау әдістері қарастырылды. Металл нанобөлшектерінің валенттік күйі, таралуы және орташа өлшемі сканерлеуші электронды микроскопия, рентгенофотоэлектронды спектроскопия, электрондың-зондты микроскопия әдістерімен анықталды. Поли-N-изопропилакриламид термосезімтал гель матрицасына полимермен корғалған палладий нанобөлшегін иммобилизациялау арқылы тор өлшемін және белсенді фазаның коршаган ортага босап шығуын бақылауға болатындығы көрсетілді.

Summary

Preparation methods of nanoparticles of metals and the ways of their stabilization by hydrophilic polymers and immobilization within hydrogel matrix have been considered. The average size, distribution and valent state of nanoparticles have been determined by scanning electron microscope, X-ray photoelectronic spectroscopy and electron-sond microscopy. It is shown that immobilization of polymer-protected nanoparticles of palladium within the matrix of thermosensitive gel – poly(N-isopropylacrylamide) allows to control the release of active phase into environment.

Лаборатория инженерного профиля

КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Институт полимерных материалов и технологий,

г. Алматы

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

КН МОН РК, г.Алматы

Поступила 18.05.09