

УДК 544.41:544.342–145:544.774

Т. В. ПЛИСКО¹, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ¹, Г. А. БРАНИЦКИЙ² А. И. КУЛАК³

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 400

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси

²НИИ физико-химических проблем БГУ

³Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Разработка эффективных и воспроизводимых методов получения наночастиц серебра является важной задачей для создания композиционных материалов [1]. Широкий интерес к наночастицам металлов и, в частности, серебра вызван их уникальными физико-химическими свойствами (каталитическими, оптическими, электрическими), которые обусловлены большой удельной площадью поверхности и большой долей атомов на поверхности [2]. Серебро известно высокой антибактериальной активностью и низкой токсичностью для человека. Для ионов серебра характерно «олигодинамическое действие» (высокая эффективность в малых концентрациях). Для объяснения ингибирующего действия серебра было предложено три основных механизма: вмешательство в перенос электрона, связывание ДНК и взаимодействие с мембраной клетки [2, 3].

Введение наночастиц серебра в текстильные изделия, медицинские перевязочные материалы и синтетические полимеры позволяет создавать композиционные материалы с антибактериальными свойствами [4]. Модификация полимерных мембран для разделения жидких сред наночастицами серебра является эффективным способом снижения склонности их к биозагрязнению и улучшения транспортных свойств [5–7]. Существуют различные способы введения наночастиц серебра в полимеры, наиболее перспективным из которых представляется образование наночастиц в процессе получения материала [8].

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) широко используется в фармацевтической, косметической, микробиологической промышленности и медицине. ПЭГ также является эффективным порообразователем при получении мембран методом инверсии фаз [9, 10].

В ряде работ показано, что при взаимодействии нитрата серебра с ПЭГ возможно самопроизвольное формирование наночастиц серебра [4, 11–15]. При этом ПЭГ выполняет функции восстановителя ионов серебра и эффективного стабилизатора, препятствующего дальнейшей агрегации образовавшихся наночастиц. Механизм восстановления ионов серебра ПЭГ до конца не выяснен и, возможно, различается в зависимости от молекулярной массы ПЭГ и реакционной среды. Проведены исследования процесса образования наночастиц серебра в среде ПЭГ различных молекулярных масс ($M = 200\text{--}6000$ г·моль⁻¹) [11, 15], растворах ПЭГ ($M = 1000\text{--}100000$ г·моль⁻¹) в воде [4, 13] и N, N-диметилацетамиде (ДМАА) ($M = 1000\text{--}20000$ г·моль⁻¹) [14], при взаимодействии с триблоксополимером ПЭГ-полипропиленгликоль-ПЭГ (Pluronic P123) в воде [16]. Авторы [13, 14] предполагают, что в восстановлении сольватированных ионов серебра участвуют оксиэтильные группы мономерных звеньев ПЭГ и происходит разрыв цепи макромолекулы. Восстановлению предшествует координация ионов серебра с атомами кислорода оксиэтильных групп в полостях, структура которых подобна краун-эфирам. Данные полости образуются в результате принятия макромолекулами ПЭГ конформации «клубок» [13, 14]. По мнению авторов [14], подтверждением координации ионов серебра в полостях является тот факт, что образование наночастиц серебра не происходит при взаимодействии с полимерами, которые не способны к образованию структур, подобных краун-эфирам (политетраметиленгликоль).

Влияние реакционной среды при восстановлении Ag^+ ПЭГ определяется силой лиганда (ДМАА, вода, ацетонитрил) и прочностью образующегося комплекса Ag^+ – растворитель [14]. В воде восстановление ионов серебра происходит медленнее, чем в ДМАА, а в среде ацетонитрила при взаимодействии AgNO_3 с ПЭГ наночастицы серебра вообще не образуются [14]. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что эффективность образования наночастиц серебра при 80 °С и одинаковой молекулярной массе ПЭГ (2000 г·моль⁻¹) выше в чистом ПЭГ, чем в водном растворе ПЭГ [4, 15]. Авторами работ [11, 12] показано, что растворение AgNO_3 в низкомолекулярном ПЭГ ($M = 200$ г·моль⁻¹) приводит к образованию наночастиц серебра уже при 30 °С, в то время как в водном растворе ПЭГ даже при взаимодействии AgNO_3 с ПЭГ с $M = 2000$ г·моль⁻¹ при 80–100 °С количество образующихся наночастиц серебра очень мало [4].

Более распространенной является точка зрения, что восстановление ионов серебра происходит в результате химического взаимодействия ионов серебра с концевыми гидроксильными группами ПЭГ с образованием альдегидных групп [11, 15, 16].

Установлено, что эффективность восстановления Ag^+ и концентрация наночастиц серебра как в среде ПЭГ [15], так и в водном растворе ПЭГ [4] возрастает при увеличении молекулярной массы полимера, в то время как в растворе ПЭГ в ДМАА – практически не изменяется [14].

Предполагается [4], что различия в активности ПЭГ разных молекулярных масс при образовании наночастиц серебра в водном растворе обусловлены конформацией цепей макромолекул. Как известно, для высокомолекулярных полимеров концентрация, при которой происходит ассоциация макромолекул в растворе и образуется флуктуационная сетка (сетка зацеплений) ниже, чем для низкомолекулярных полимеров. При образовании флуктуационной сетки происходит включение ионов серебра во взаимопроникающие клубки макромолекул, что способствует протеканию реакции восстановления Ag^+ и препятствует агрегации образующихся наночастиц [4]. Однако в литературе имеются данные о различной активности образцов ПЭГ с одинаковой молекулярной массой ($M = 200$ г·моль⁻¹), но разных производителей (Aldrich [15] и Merck-Schuchardt [11]) в процессах формирования наночастиц серебра.

Выявлено, что размер и форма образующихся наночастиц серебра при взаимодействии с ПЭГ зависит от температуры протекания реакции и концентрации прекурсора (AgNO_3) [11]. С целью уточнения причин различной активности ПЭГ в процессе формирования наночастиц серебра, нами выполнено сопоставление эффективности протекания данного процесса на четырех образцах ПЭГ одинаковой молекулярной массы (400 г·моль⁻¹), но различных производителей – Aldrich, BASF, BioChemica, Fluka (далее эти образцы будут обозначаться А, В, С, F соответственно).

Следует подчеркнуть, что полученные в данной работе результаты свидетельствуют лишь о различной реакционной способности данных ПЭГ по отношению к процессу восстановления ионов серебра и ни в коей мере не могут рассматриваться как данные, на основании которых можно сделать какие-либо выводы о различиях в качестве данных продуктов. Отметим, что качество всех образцов ПЭГ в полной мере соответствует установленным требованиям.

Экспериментальная часть. В табл. 1 представлены свойства различных образцов ПЭГ по данным производителей. Концентрация нитрата серебра (х. ч.) в ПЭГ составляла 1,2 г·л⁻¹. Электронные спектры поглощения растворов нитрата серебра в ПЭГ в области 200–1100 нм записывали на спектрофотометре 8453 UV-Vis (Agilent Technologies) с использованием кварцевых кювет объемом 3 мл. Спектры ЯМР образцов ПЭГ записывали на частоте 400 МГц на спектрометре Avance 400 (Bruker). Для записи спектра 25 мг ПЭГ растворяли в 0,4 мл дейтерохлороформа; число сканирований для накопления сигнала составляло 256.

Т а б л и ц а 1. Свойства образцов ПЭГ по данным производителей

Образец	Производитель	M , г·моль ⁻¹	ρ (20 °С), г·см ⁻³	η (99 °С), сSt	T_m , °С	c (H ₂ O), %	pH
А	Aldrich	380–420	1,128	7,3	4–8	≤ 0,5	4,5–7,5
В	BASF	380–420	1,124	7,4	4–8	0,2	4,5–7,5
С	BioChemica	380–420	1,130	7,4	4–8	≤ 2	5–7
F	Fluka	380–420	1,126	7,3	4–8	≤ 0,5	4,5–7,5

Молекулярно-массовое распределение образцов ПЭГ различных производителей определяли методом эксклюзионной хроматографии на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с колонкой PL aquagel-ОН 40 8 мкм с подвижной фазой, содержащей 3 г Na_2HPO_4 , 2,5 г KH_2PO_4 , 9,4 г NaCl , 0,2 г NaN_3 на 1 л бидистиллированной воды.

Статистическую обработку результатов осуществляли с помощью пакета программ OriginPro 8.6; расчетные параметры представлены в виде средней величины \pm среднеквадратичное отклонение; для процедуры аппроксимации приведены коэффициенты детерминации R^2 и p -значения.

Результаты и их обсуждение. По результатам предварительного исследования было установлено, что активность использовавшихся образцов ПЭГ в процессе образования наночастиц серебра кардинально различается – при растворении нитрата серебра в С он остается бесцветным и прозрачным в течение длительного времени, в то время как F быстро приобретает интенсивный желто-коричневый цвет.

Следует отметить, что по данным эксклюзионной хроматографии молекулярно-массовое распределение указанных ПЭГ различается несущественно: значения молекулярной массы (M) изменяются в пределах 440–450 г·моль⁻¹ для разных образцов F и 445–457 г·моль⁻¹ для образцов В.

Результат взаимодействия нитрата серебра с ПЭГ удобно детектировать по изменению спектров оптического поглощения и прежде всего по появлению полос плазмонного поглощения наночастицами серебра в области 400–450 нм [11–16] (рис. 1). Как следует из оптических спектров поглощения образцов F (рис. 1, а), в которые была введена добавка нитрата серебра, при увеличении времени реакции от 3 до 10 мин оптическая плотность (D), связанная с плазмонным поглощением частиц серебра, возрастает в 8 раз. При дальнейшем увеличении времени реакции измерение оптической плотности в этой спектральной области становится затруднительным ввиду ее чрезмерно высоких значений (коэффициент пропускания ниже 0,01 %). Применение для этих целей традиционных подходов, таких как разбавление оптической среды либо применение тонкослойных ячеек и кювет, может существенным образом повлиять на кинетику процесса формирования наночастиц серебра. В данной ситуации представляется более обоснованным получение расчетных значений оптической плотности в максимуме плазмонного поглощения путем математического моделирования пика поглощения, исходя из экспериментальных данных по спектральному распределению оптического поглощения за пределами пика, т. е. с использованием длинно- и коротковолновых хвостов спектра. В рамках такого подхода полный спектр плазмонного поглощения можно реконструировать, принимая во внимание спектральный профиль пика поглощения, установленный для относительно небольших (подлежащих экспериментальному определению) значений оптической плотности и экспериментальных данных, характеризующих длинно- и коротковолновые края спектра.

По данным, приведенным на рис. 1, а, установлено, что пики плазмонного поглощения частиц серебра, образовавшихся в F за время от 3 до 10 мин, с достаточно высокой степенью точности (коэффициент корреляции $R^2 = 0,995$) описываются лоренцевой кривой. Моделируя лоренцевыми кривыми спектры поглощения частиц серебра, полученных при более длительном времени их взаимодействия с ПЭГ, были построены соответствующие пики плазмонного поглощения и определены максимальные значения оптической плотности.

Данный подход к реконструированию спектров плазмонного поглощения частиц серебра также был применен для образцов А и В с высокой реакционной способностью, большое количество образующегося серебра в которых и соответственно чрезмерно высокая оптическая плотность в максимуме поглощения не позволили осуществить непосредственную регистрацию пика поглощения. В то же время такие затруднения отсутствовали при анализе спектров частиц серебра, образующихся в С, поскольку реакционная активность данного ПЭГ является настолько низкой, что даже при длительных временах взаимодействия (до суток) пиковые значения оптической плотности не превышают 0,2–0,3 (рис. 1, б).

На основании пиковых значений оптической плотности, определенных как из реконструированных спектров плазмонного поглощения (для А, В, F), так и из непосредственно измеренных (для С), построены кинетические кривые, характеризующие в первом приближении динамику изменения количества образующегося серебра во времени (рис. 2, а, б). Для получения более общей информации о кинетических особенностях процесса формирования частиц серебра в сре-

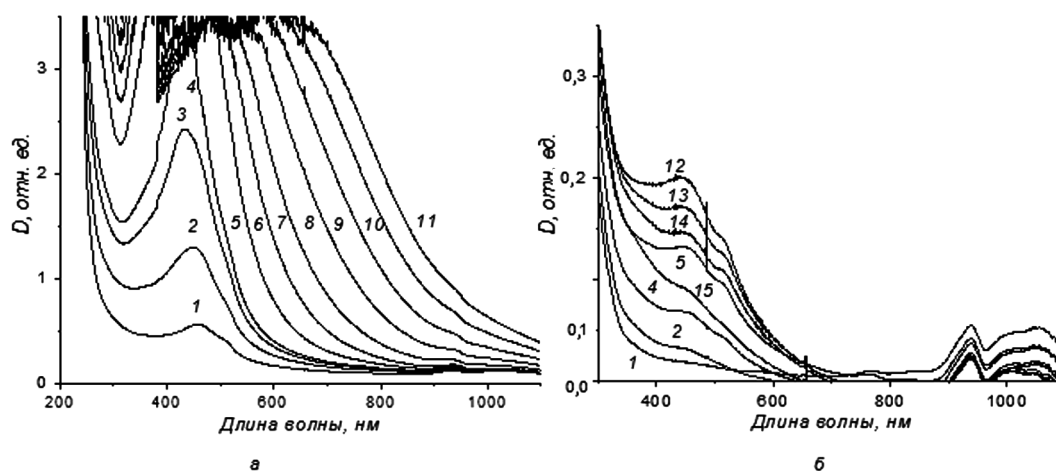


Рис. 1. Спектры оптического поглощения F (а) и С (б) с добавкой AgNO_3 при комнатной температуре. Длительность взаимодействия ПЭГ с ионами серебра, мин: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8,5; 4 – 10,5; 5 – 22; 6 – 32; 7 – 40; 8 – 50; 9 – 60; 10 – 70; 11 – 80; 12 – 180; 13 – 270; 14 – 360; 15 – 24 ч

де ПЭГ также были построены кинетические кривые, характеризующие изменения оптической плотности при различных длинах волн (рис. 2, в). Такие «парциальные» кинетические кривые содержат информацию в основном о качественных особенностях кинетики процесса, отображаемых в характерной форме кривой. Для получения количественных данных из таких кривых необходимо не только учет функции распределения образующихся частиц серебра по размерам, но и количественной зависимости оптических параметров частиц от их размеров.

Характерно, что на начальных участках кинетических кривых, полученных для различных ПЭГ, имеет место близкая к линейной зависимость максимальной оптической плотности (соответственно и количества наночастиц серебра) от времени (рис. 3). Наклон этих кривых можно использовать как параметр, характеризующий начальную скорость процесса. Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2, следует, что начальная скорость взаимодействия А с ионами серебра в 61 раз выше, чем для С, в 2,7 раза выше, чем для В и в 1,5 раза выше, чем для F. В целом (за пределами начального линейного участка) кинетические кривые имеют характерный сигмоидный вид с индукционным периодом для А, В и F и без индукционного периода, близкие по форме к кинетическим кривым для реакции первого порядка для С (рис. 2).

Сопоставление различных уравнений для описания кинетических кривых показало, что для аппроксимации кинетических кривых для А, В и F наилучшие результаты (максимальные значения R^2 – см. табл. 2) достигаются при использовании сигмоидальной функции Больцмана:

$$D = D_1 + \frac{D_2 - D_1}{1 + \exp \frac{t - \theta}{dt}}, \quad (1)$$

где D_1 и D_2 наименьшее и наибольшее значения оптической плотности, Θ – точка перегиба на кинетической кривой, t – время; θ – характерный период процесса.

Наилучшая аппроксимация кинетических кривых для С достигается при использовании уравнения обратного экспоненциального роста:

$$D = D_2 \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\theta} \right) \right]. \quad (2)$$

С учетом параметров аппроксимации, представленных в табл. 2, по уравнениям (1) и (2) экстраполяцией на бесконечную длительность процесса определены предельно достижимые степени восстановления ионов серебра в ПЭГ. Эти значения, характеризуемые D_{sat} (плотность насыщения) равны $D_1 + D_2$ при подгонке кинетических кривых уравнением (1) и D_2 при использовании (2).

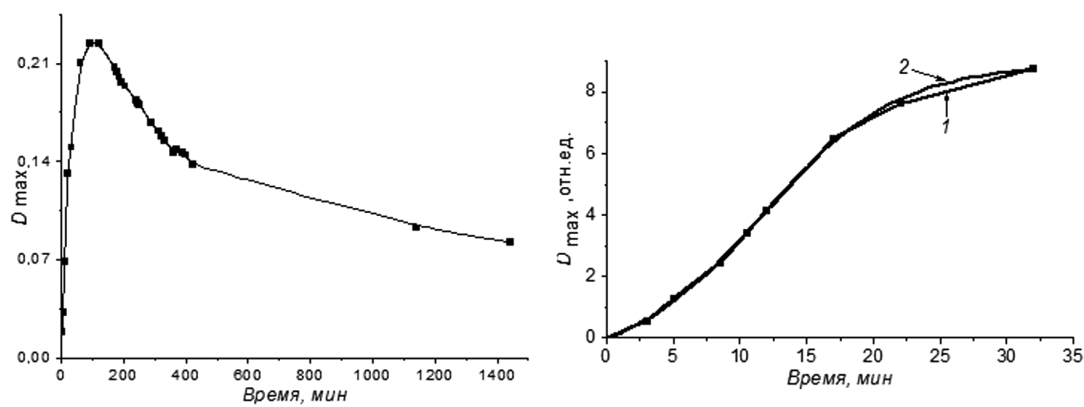


Рис. 2. Кинетические кривые изменения пиковых (а, б) и парциальных значений оптической плотности частиц серебра при разных длинах волн (в) для С (а) и F (б, в); цифрами на парциальных кривых (б) обозначены значения длин волн; 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимация экспериментальной кривой уравнением (1)

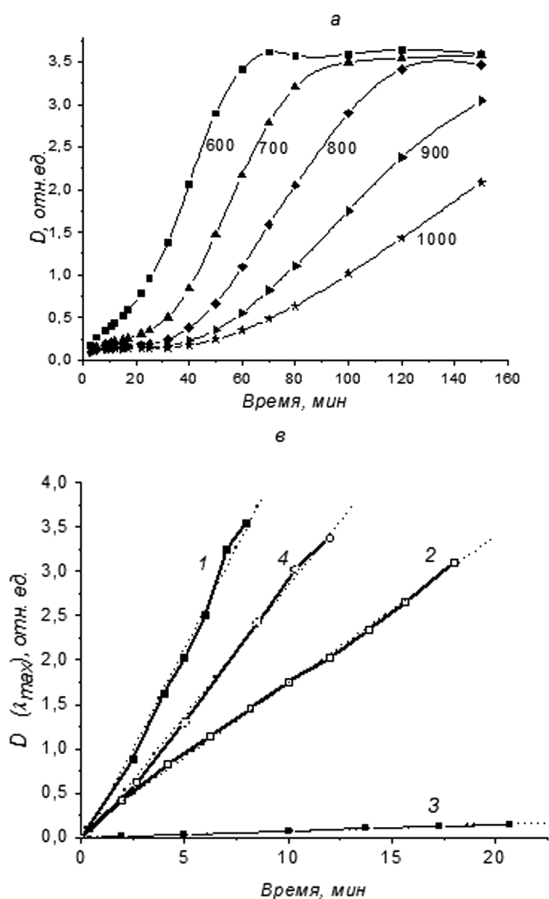


Рис. 3. Начальные участки кинетических кривых изменения оптической плотности частиц серебра, полученных в А (1), В (2), С (3), F (4). Линии пунктиром – аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью

Таблица 2. Эффективная скорость процесса восстановления ионов серебра в ПЭГ на начальной стадии процесса (dD/dt), параметры аппроксимации полной кинетической кривой и соответствующие коэффициенты корреляции (R^2)

Образец	Линейный участок кривой		Полная кинетическая кривая				
	dD/dt , мин ⁻¹	R^2	уравнение	D_1	θ	D_1+D_2	R^2
A	$0,45 \pm 0,02$	0,9947	(1)	4,543	4,610	5,159	0,9983
B	$0,17 \pm 0,01$	0,9992	(1)	3,250	4,556	4,079	0,9994
C	$0,0074 \pm 0,0002$	0,9971	(2)	0,234	24,67	0,234	0,9969
F	$0,29 \pm 0,01$	0,9983	(1)	8,897	11,69	9,778	0,9992

На основании анализа кинетических кривых можно сделать вывод, что процесс восстановления ионов серебра, растворенных в А, В и F, является автокаталитическим. Причины автокатализа пока не ясны; однако можно предположить, что основной первичный процесс взаимодей-

ствия ПЭГ с ионами серебра – это окисление концевых гидроксильных групп с образованием альдегидных групп [14, 15], которые в свою очередь могут выступать в роли восстановительного агента по отношению к ионам серебра. Кроме того, альдегидные группы могут образовываться и в результате более глубоких окислительных процессов, прежде всего окислительной фрагментации полимерной цепи. Очевидно, что реальный механизм взаимодействия ионов серебра с ПЭГ может быть намного сложнее. Следует учитывать возможность протекания реакции с примесями, содержащимися в ПЭГ.

Значительных различий между образцами ПЭГ не выявляется в спектрах ЯМР при сопоставлении сигналов, присущих основным линиям ЯМР, однако на примесном уровне эти различия достаточно четко просматриваются. В частности, в ЯМР спектре А выражен синглет при 8,0 м. д., триплет при 4,2 м. д., а также ряд линий при 3,9–4,1 м. д., обусловленных наличием эфирных, альдегидных, ацетальных и полуацетальных групп. Несколько слабее выражены эти линии для F и B, а для C линия при 8,0 м. д. вообще отсутствует. Характерно, что эти же линии также появляются в спектрах ЯМР ПЭГ, подвергнутого частичной термической деградации на воздухе [17].

Таким образом, проведено исследование кинетических особенностей образования наночастиц серебра при взаимодействии нитрата серебра с ПЭГ-400 различных производителей (Aldrich, BASF, BioChemica и Fluka), поведение образцов которого существенно различается в данном процессе. Выявлены существенные отличия в начальной скорости процесса взаимодействия ПЭГ различных производителей с ионами серебра. Установлено, что для аппроксимации кинетических кривых для ПЭГ производства Aldrich, BASF и Fluka наилучшие результаты достигаются при использовании сигмоидальной функции Больцмана, а для ПЭГ производства BioChemica – уравнения обратного экспоненциального роста.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику химического факультета Белорусского государственного университета Н. В. Масалову за помощь в исследовании ПЭГ методом ЯМР спектроскопии.

Литература

1. Moritz M., Geszke-Moritz M. // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 228. P. 596–613.
2. Shamel K., Ahmad M. B., Jazayeri S. D. // *International Journal of Molecular Science*. 2012. Vol. 13. P. 6639–6650.
3. Щербачев А. Б. // *Фармацевт. журн.* 2006. № 5. С. 45–57.
4. Nam S., Parikh D. V., Condon B. D., Zhao Q., Tarver M. Y. // *J. of Nanoparticle Research*. 2011. Vol. 13. P. 3755–3764.
5. Mollahosseini A., Rahimpour A., Jahamshahi M. // *Desalination*. 2012. Vol. 306. P. 41–50.
6. Sile-Yuksel M., Tas B., Koseoglu-Imer D. Y., Koyuncu I. // *Desalination*. 2014. Vol. 347. P. 120–130.
7. Taurozzi J. S., Arul H., Bozak V. Z. // *J. of Membrane Science*. 2008. Vol. 325. P. 58–68.
8. Помогайло А. Д. // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 8. С. 750–785.
9. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. // *J. of Membrane Science*. 2008. Vol. 309. P. 209–221.
10. Ohya H., Shiki S., Kawakami H. // *J. of Membrane Science*. 2009. Vol. 326. P. 293–302.
11. Popa M., Pradell T., Crespo D., Calderon-Moreno J. M. // *Colloids and Surfaces A: Psicochem. Eng. Asp.* 2007. Vol. 303. P. 184–190.
12. Jekar M., Rahman R. A., Ibrahim N. A., Abdullah L. C., Ping T. C. // *J. of Nano Research*. 2010. Vol. 10. P. 29–37.
13. Longenberger L., Mills G. // *J. of Physical Chemistry*. 1995. Vol. 99. P. 475–478.
14. Chen D. H., Huang Y. W. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2002. P. 255. P. 299–304.
15. Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y., Wang Y. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 288. P. 444–448.
16. Andersson M., Alfredsson V., Kjellin P., Palmqvist A. E. C. // *Nano Letters*. 2002. Vol. 2. P. 1403–1407.
17. Han S., Kim C., Kwon D. // *Polymer*. 1997. Vol. 38. P. 317–323.

T. V. PLISKO, A. V. BILDUKEVICH, G. A. BRANITSKI, A. I. KULAK

KINETICS OF SILVER NANOPARTICLE FORMATION IN (POLY)ETHYLENE GLYCOL 400

Summary

Kinetics of silver nanoparticle formation in the reaction between silver nitrate and (poly)ethylene glycol 400 produced by Aldrich, BASF, BioChemica and Fluka has been studied. It has been found that different polyethylene glycol samples show significant variations of behavior in this process. The initial rate of (poly)ethylene glycol reaction with silver ions has been found to vary broadly when (poly)ethylene glycol samples of different manufacturers are used. It has been shown that kinetic curves of the (poly)ethylene glycols produced by Aldrich, BASF and Fluka can be fitted by Boltzmann sigma function while the kinetic curve of (poly)ethylene glycol produced by BioChemica can be fitted by reversed exponential growth equation.