

УДК 541.64:539.2:546.23

**САМООРГАНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ
ПОЛИ-2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ
И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
НА НАНОЧАСТИЦАХ НУЛЬВАЛЕНТНОГО СЕЛЕНА**

© 2003 г. В. В. Копейкин, С. В. Валуева, А. И. Киппер, Н. А. Калинина,
И. Г. Силинская, Е. Н. Хлебосолова, Г. В. Шишкина, Л. Н. Боровикова

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 08.07.2002 г.

Принята в печать 19.02.2003 г.

С использованием комплекса оптических методов (статическое и динамическое рассеяние света, рассеяние поляризованного света и двойное лучепреломление в потоке) впервые изучены наноструктуры, образующиеся в результате восстановления ионного селена в присутствии анионного полизелектролита – 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и анионного ПАВ – додецилсульфата натрия. Установлено, что при восстановлении ионов селена в растворах полимера или ПАВ протекают два процесса: образование наночастиц селена с узким унимодальным распределением по размерам и адсорбция на них органических молекул. В результате этих процессов формируются наноструктуры с высокой молекулярной массой, компактной упаковкой и уникальной морфологией.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие пристальное внимание исследователей уделяется изучению процессов формирования частиц нульвалентных металлов с размерами 1–100 нм, которые в силу своей высокой поверхностной энергии обладают аномалиями физических свойств [1].

Безлигандные металлические наночастицы метастабильны, и в водных растворах происходит их быстрая агрегация. Агрегативно устойчивые наночастицы металлов могут быть получены путем восстановления ионов металлов в растворах полимеров или ПАВ. При этом органические молекулы выступают в роли стабилизаторов, позволяют контролировать размеры частиц и получать частицы с узким унимодальным распределением по размерам [2].

В связи с развитием биологической нанотехнологии такие частицы представляют интерес как активные ингредиенты лекарств [3, 4], а также как транспортные системы и адсорбционные матрицы для биологически активных веществ [5].

E-mail: silver@imc.macro.ru (Копейкин Виктор Васильевич).

Наночастицы аморфного Se в нулевой степени окисления (nano-a-Se⁰) с размерами 3–500 нм уже используются в качестве высокочувствительных биосенсоров для иммуноанализа [6] и хроматографически мобильных аффинных реагентов [7]. Даже при очень низких концентрациях селена в воде (0.005–0.1%) его частицы могут адсорбироваться на своей поверхности антигены и антитела.

Недавно установлено [8], что при восстановлении селенита натрия глютатионом в водном растворе бычьего сывороточного альбумина (БСА) образуется красный nano-a-Se⁰, который относительно малотоксичен и полностью сохраняет профиль биологической активности ионных форм селена. После центрифугирования такого раствора при 15000 g в супернатанте селен не обнаруживается, а селен, выделившийся в осадок, не содержит БСА и теряет свою биологическую активность. Это указывает на важную роль нековалентных адсорбционных взаимодействий макромолекул БСА с nano-a-Se⁰ в сохранении его биологической активности.

Как было показано нами ранее на модельной системе поливинилпирролидон–nano-a-Se⁰, определяющий вклад в связывание незаряженных макромолекул с поверхностью наночастиц вносят

гидрофобные взаимодействия боковых групп полимера, которые приводят к формированиюnano-структур (адсорбатов) с высокими ММ и аномальными оптическими свойствами [9].

Цель настоящей работы – выяснение возможного вклада электростатических взаимодействий в адсорбционные процессы. Для этого впервые изучается формирование nano-*a*-Se⁰ в присутствии сильной поликислоты и анионного ПАВ, а также исследуются морфологические характеристики образующихся адсорбатов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали наночастицы *a*-Se⁰, получаемые восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой. В отличие от наночастиц металлов *a*-Se⁰ представляет собой неорганический полимер, включающий в основную цепь фрагменты циклов Se₆ и Se₈, связанные ковалентными связями Se–Se [10]. Содержание основного вещества в реагентах – не менее 99.99%.

Кинетику восстановления изучали при концентрации селенистой кислоты 1.7 ммоль/л при 20°C на спектрофотометре "Specord M-40": изменение оптической плотности раствора регистрировали при длине волн 320 нм.

В качестве полимерного стабилизатора использовали натриевую соль поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (**ПАМС**)



с $M_w = 3 \times 10^6$ и характеристической вязкостью $[\eta]^{20} = 5.2$ дл/г, измеренной в водном растворе NaNO₃ с концентрацией 1 моль/л.

В результате реакции восстановления ионного селена получали нанокомпозиты ПАМС и элементарного селена с массовым соотношением 90 : 10 и концентрацией селена в растворе 0.01%.

Изменение эффективной вязкости раствора ПАМС во времени в ходе восстановления селенистой кислоты регистрировали на реовискосиметре "Brookfield" при скорости вращения ротора 12 об/мин. Относительную вязкость η , определяли на капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения воды 120 ± 0.2 с при 21°C.

Нанокомпозиты исследовали методами статического и динамического рассеяния света, а также методом ДЛП в потоке, которые подробно описаны нами ранее [9].

Структурные особенности нанокомпозитов изучали также методом рассеяния поляризованного света. Исследования проводили на приборе ФПС-3М с фотоэлектрической системой регистрации интенсивности света, рассеянного в интервале углов $\theta = 40^\circ$ – 140° (длина волны падающего света 578 нм). Калибровку осуществляли по бензолу; рэлеевское отношение для бензола составляло 13.1×10^{-6} см⁻¹.

Угловые зависимости вертикальной V_V и горизонтальной H_V поляризованных компонент рассеянного света измеряли по методике [11]. Параметры рассеивающей среды рассчитывали в рамках статистической теории Дебая–Бики [12]. Из угловой зависимости V_V определяли изотропные параметры структуры: средний квадрат флуктуаций поляризуемости рассеивающего микрообъема $\langle \eta^2 \rangle$ и радиус корреляции флуктуаций поляризуемости α_V ; из угловой зависимости H_V – средний квадрат плотности оптической анизотропии $\langle \delta^2 \rangle$ и радиус корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов объема α_H . Изотропные параметры структуры связаны с размерами макромолекул или ассоциатов α_V и с микрогетерогенностью как функцией флуктуаций плотности $\langle \eta^2 \rangle$ [13, 14]. Характер зависимости параметров анизотропной структуры от концентрации позволил определить упорядоченность системы и статистические размеры ориентированных областей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление селенистой кислоты аскорбиновой кислотой – реакция первого порядка по селенистой кислоте с константой скорости 1.56×10^{-3} с⁻¹. Для реакции в присутствии ПАМС эта константа снижалась до 0.36×10^{-3} с⁻¹.

В течение первых 10 мин реакции эффективная вязкость раствора изменялась со 165 до 55 сП, а затем в течение 2 суток плавно снижалась до 18 сП. Это свидетельствует об уменьшении общего числа частиц в объеме раствора за счет адсорбции макромолекул на поверхности образующихся наночастиц Se. Измерение характеристической вязкости водных растворов исходного ПАМС и

сформировавшегося адсорбата ПАМС–нано–Se⁰ показало, что в ходе восстановления величина $[\eta]$ уменьшилась от 70 до 12 дл/г (рис. 1). Однако по данным статического рассеяния света (рис. 2) M_w адсорбата равна 75×10^6 , что в 25 раз выше, чем M_w свободных макромолекул ПАМС.

Для свободных макромолекул ПАМС в водном растворе средний гидродинамический радиус R_h составляет 780 нм. Размер частиц адсорбата ПАМС–Se⁰, оцененный методами динамического и статического рассеяния света, гораздо меньше: средний радиус инерции $R_g = 90$ нм и средний гидродинамический радиус $R_h = 90$ нм (рис. 2). При этом параметр $\rho^* = R_g/R_h = 1$, что свидетельствует о практически идеальной сферической форме частиц образующегося адсорбата [15–18].

Второй вириальный коэффициент для этой системы очень мал (рис. 2) и составляет 0.2×10^{-4} см³ моль/г², характеризуя термодинамическое состояние раствора как близкое к идеальному.

Из данных оптических измерений следует, что в водных растворах макромолекула ПАМС представляет собой непротекаемый сильно асимметричный набухший клубок с асимметрией $p > 2$ [19].

Оптическая анизотропия ПАМС $[n] = \lim_{c, g \rightarrow 0} (\Delta n/g)/(\eta_0 c)$ (Δn – величина ДЛП, c – концентрация полимера, g – градиент скорости потока, η_0 – вязкость растворителя) снижалась при адсорбции на селене с 3000 (для $c = 0.01\%$) до 1300 см⁴ с²/г² (рис. 3). Это в первую очередь связано с изменением конформации макромолекул.

Экспериментальная величина $[n]$ в нашем случае (когда инкремент показателя преломления раствора $dn/dc = 0.222 \neq 0$) складывается из трех эффектов: $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$, где $[n]_e$ – собственная анизотропия, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, $[n]_f$ – эффект макроформы [20]. При этом величина полной сегментной анизотропии $[n]_e + [n]_{fs}$ определяется равновесной жесткостью полимерной цепи и структурой элементарного звена поли-

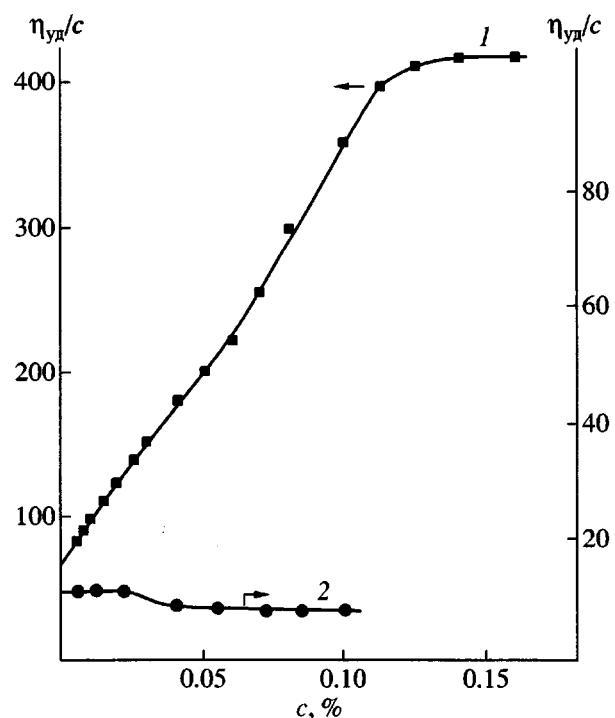


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{η}/c для систем ПАМС–H₂O (1) и ПАМС–Se⁰–H₂O (2).

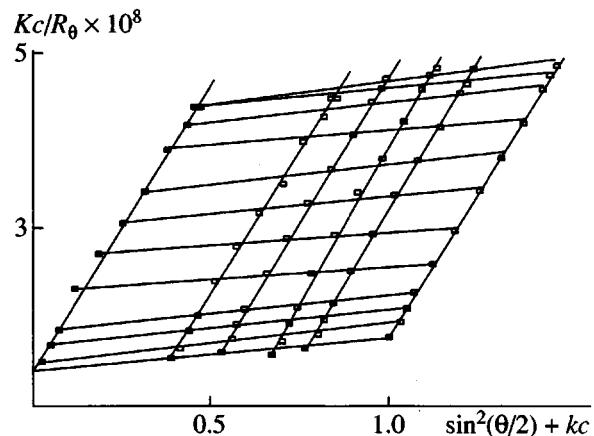


Рис. 2. Диаграмма Зимма для системы ПАМС–Se⁰–H₂O.

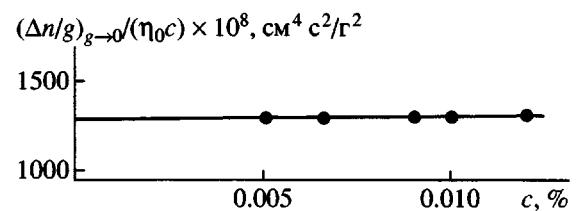


Рис. 3. Зависимость $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/(\eta_0 c)$ от концентрации полимера c для системы ПАМС–Se⁰–H₂O.

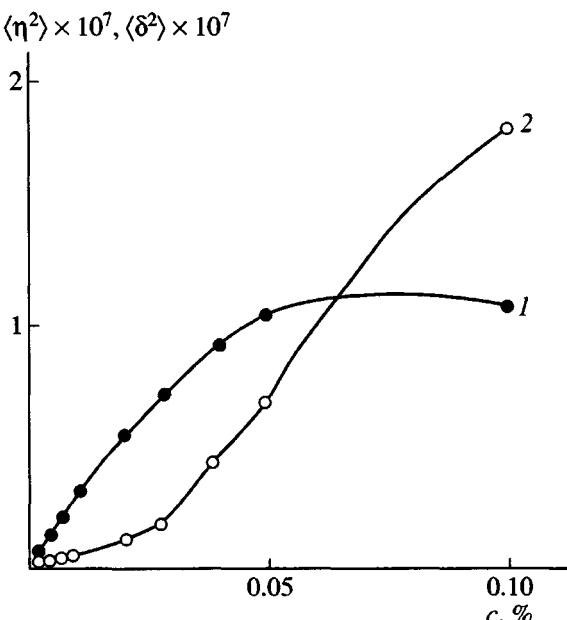


Рис. 4. Концентрационные зависимости среднего квадрата флюктуаций поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$ (1) и среднего квадрата плотности оптической анизотропии $\langle \delta^2 \rangle$ (2) для системы ПАМС–Se⁰–H₂O.

мера, а величина $[n]$, связана с асимметрией формы макромолекулы (частицы) p соотношением

$$\begin{aligned} [n]_f &= \\ &= ((n_s^2 + 2)/3)^2 (M_w (dn/dc)^2 f(p)) / (30\pi R T n_s) = (1) \\ &= \text{const} M_w (dn/dc)^2 f(p) \end{aligned}$$

Здесь M_w – молекулярная масса макромолекулы (адсорбата), n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p)$ – табулированная функция отношения осей жесткого (непротекаемого для растворителя) эллипсоида, аппроксимирующую частицу [20]. Для высокомолекулярных гибкоцепных полимеров, характеризующихся незначительными величинами оптической анизотропии и ММ элементарного звена, выполняется приближение $[n] \sim [n]_f$, что позволяет непосредственно определять параметр p из экспериментальных данных по ДЛП [20].

Для системы ПАМС–Se⁰–H₂O расчет дает $p = 1.5$. Это показывает, что наноструктура имеет конформацию, приближающуюся к сферической.

По-видимому, образование адсорбатов полимеров на наночастицах металлов с формой, близкой к сферической, является универсальным явлением. Для различных по морфологии наноструктур в области насыщения адсорбционной емкости экспериментально обнаружены частицы практически сферической формы [21, 22].

В предположении сферической конформации наноструктуры был определен ее коэффициент упаковки k [23]

$$k = \left(NM_w^* \sum_i \Delta V_i \right) / (V^* M_0) \quad (2)$$

Здесь $\sum_i \Delta V_i$ – собственный объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов звена; M_w^* – ММ частицы; N – число молекул полимера в адсорбированном состоянии; M_0 – ММ повторяющегося звена полимера; V^* – объем адсорбата, равный $(4\pi/3)(R^*)^3$.

Величина R^* представляет собой среднеквадратичный радиус инерции или гидродинамический радиус адсорбата (которые в данном эксперименте совпадают).

Значение k составило 0.5. Оно близко к соответствующей величине для глобулярных белков, где $k = 0.6$ –0.8. Таким образом, адсорбат представляет собой компактно упакованную структуру, форма которой приближается к сферической.

Для количественной оценки упорядоченности и микрогетерогенности раствора при концентрациях наночастиц 0.0001–0.01% был использован метод рассеяния поляризованного света.

По сравнению с раствором ПАМС в воде, для которого параметр $\langle \delta^2 \rangle$ вообще не определяется (отсутствует анизотропное рассеяние), для системы ПАМС–Se⁰–H₂O он достигает величины $\sim 1.5 \times 10^{-7}$, характерной скорее для твердых тел (рис. 4).

Для этой же системы наблюдается резкое возрастание параметра $\langle \eta^2 \rangle$ в области концентраций полимера $c < 0.05\%$ (рис. 4), что свидетельствует о возрастании микрогетерогенности раствора за счет увеличения количества рассеивающих центров в единице объема. При этом статистические размеры оптически плотных областей α_V остаются

ся неизменными во всем исследованном диапазоне концентраций (рис. 5).

Отличительная особенность системы ПАМС– $\text{Se}^0\text{--H}_2\text{O}$ в области концентраций полимера 0.05–0.1 мас. % – отрицательный (аномальный) наклон угловой зависимости H_V –компоненты рассеяния, что может быть следствием неслучайных флуктуаций плотности анизотропии для данной системы. Статистическая обработка данных по анизотропному рассеянию в углах 40°–80° дала возможность определить размеры ориентированных областей ($\alpha_H \sim 20$ нм) внутри этой системы (рис. 5). Дополнительным подтверждением высокой степени упорядоченности наноструктуры служит то, что фактор локального порядка F_V , определяемый соотношением

$$F_V = 1/3(1 + 2\exp(-\alpha_V/\alpha_H)), \quad (3)$$

достигает величины 0.7, которая находится между значениями, соответствующими изотропному состоянию макромолекул (0.33) и кристаллическим структурам (1.0).

Поскольку ПАМС в структурном отношении является N-замещенным аналогом полиакриламида, который не адсорбируется на наночастицах селена [9], основной вклад в эффект связывания ПАМС сnano- $\text{a-}\text{Se}^0$ могут вносить гидрофобные фрагменты и сульфогруппы боковых звеньев полимера.

Недавно с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что при восстановлении ионов палладия в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН) формируются наночастицы Pd, на которых происходит адсорбция ДСН с образованием высокоупорядоченной трехмерной суперрешеточной наноструктуры типа “сфера вокруг сферы” [24]. Формирование такой наноструктуры на металлическом ядре сопровождается фазовым переходом от мицеллярной фазы к ламеллярной, причем связывание ДСН с поверхностью наночастиц происходит за счет его сульфогрупп с последующим формированием ЖК-матрицы вокруг частиц палладия [24].

Учитывая этот факт, в данной работе была изучена кинетика восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в растворе ДСН при его концентрации 8.2×10^{-3} моль/л и мольном

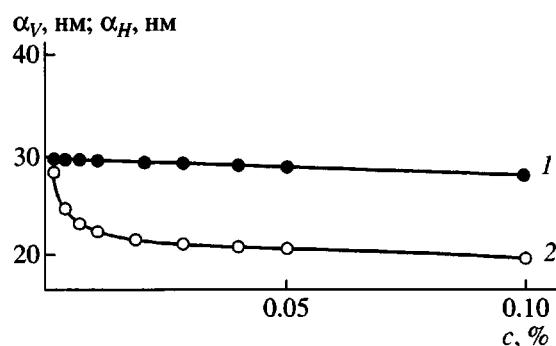


Рис. 5. Концентрационные зависимости радиуса корреляции флуктуации поляризуемости α_V (1) и радиуса корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов α_H (2) для системы ПАМС– $\text{Se}^0\text{--H}_2\text{O}$.

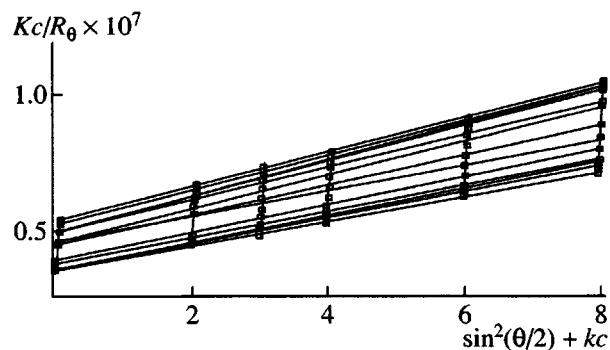


Рис. 6. Диаграмма Зимма для системы ДСН– $\text{Se}^0\text{--H}_2\text{O}$.

соотношении ДСН : Se = 100 : 1. Установлено, что в таких условиях процесс восстановления замедляется по сравнению с реакцией в отсутствие стабилизаторов в 2 раза, и его константа скорости составляет 0.7×10^{-3} с⁻¹.

Гидродинамический радиус мицелл ДСН в воде равен 2–4 нм, а среднеквадратичный радиус инерции и гидродинамический радиус образующегося адсорбата практически совпадают ($r^* = 1$) и составляют 40 нм. При этом, по данным ДЛП, адсорбат имеет сферическую конформацию ($r = 1$). Второй вириальный коэффициент для этой системы, согласно данным светорассеяния (рис. 6), равен 0.2×10^{-4} см³ моль/г² и совпадает с таковым для систем ПАМС– $\text{Se}^0\text{--H}_2\text{O}$ и поливинилпирролидон– $\text{Se}^0\text{--H}_2\text{O}$. Это указывает на отсутствие влияния структурно-морфологических особенностей нанокомпозитов на их термодинамическое состояние в воде.

Известно [25], что мицелла ДСН состоит из 60 молекул, т.е. ММ масса такого ассоциата не превышает 18×10^3 . Молекулярная масса образующегося адсорбата, оцененная методом статического светорассеяния, составила 29×10^6 , что соответствует связыванию с наночастицей Se более 1000 молекул ДСН. Это указывает на то, что, как и в случае адсорбции ДСН на наночастицах палладия [24], на поверхности наночастиц селена происходит фазовый переход от мицеллярной фазы к ламелярной.

С целью определения размеров и степени полидисперсности наночастиц селена в ядре адсорбатов ПАМС–Se⁰ и ДСН–Se⁰ их водные растворы подвергали лиофильной сушке, полученные образцы в виде таблеток исследовали методом рентгеновской дифракции. Установлено, что аморфные частицы нано–Se⁰ сферической формы имеют унимодальное распределение по размерам. В системах ПАМС–Se⁰–H₂O и ДСН–Se⁰–H₂O средний радиус наночастиц составляет соответственно 15 ± 2 и 30 ± 4 нм. Это свидетельствует о том, что в водном растворе вокруг частиц нано–Se⁰ формируется сателлитная оболочка ПАМС толщиной 75 нм, что соответствует двадцатикратному уменьшению гидродинамического радиуса макромолекул ПАМС при их адсорбции на нано–Se⁰. В случае системы ДСН–Se⁰ толщина сателлитной оболочки ДСН составляет 10 нм.

Таким образом, при адсорбции на нано–Se⁰ высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ, содержащих сульфогруппы, происходит формирование высокоорганизованныхnanoструктур, которые могут представлять интерес как новые материалы с уникальными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Наука, 1999.
- Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
- Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2001. Т. 243. № 2. С. 497.
- Balogh L., Swanson D.R., Tomalia D.A., Hagnauer G.L., McManus A.T. // Nano Letters. 2001. V. 1. № 1. P. 18.
- Connelly S., Fitzmaurice D. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 14. P. 1202.
- Yost D.A., Russell J.C., Yang H. Pat. 4954452 USA. 1990.
- Ching Sh., Billing P., Gordon J. Pat. 5120643 USA. 1992.
- Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
- Копейкин В.В., Валуева С.В., Куннер А.И., Боровикова Л.Н., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
- Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Lide D.R. Claveland: Chapman and Hill CRC, 2001.
- Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
- Stein P. // Polymer Blends / Ed. by Poul D.P., Newman S. New York; San Francisko; London: Acad. Press, 1978.
- Калинина Н.А., Каллистов О.В., Кузнецов Н.П., Батракова Т.В., Ромашкова К.А., Гусинская В.А., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 695.
- Каллистов О.В., Кривобоков В.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Кутузов Ю.И., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
- Meewes M., Ricka J., De Silva M., Nuffengger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
- Nishio I., Shao Thang Sun, Swislow G., Tanaka T. // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
- Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
- Burchard B.W. Laser Light Scattering in Biochemistry / Ed. by Harding S.E., Satelle D.B., Bloomfield V.A. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992.
- Валуева С.В., Куннер А.И. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 9. С. 1513.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Storhoff J.J., Lazaorides A.A., Masic R.C., Mirkin C.A., Letsinger R.L., Schatz G.C. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 19. P. 4640.
- Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Antonietti M. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1847.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
- Lee Ch.-L., Wan Ch.-Ch., Wang Y.-Y. // Adv. Functional Mater. 2001. V. 11. № 5. P. 344.
- Lianos P., Zana R. // J. Colloid Interf. Sci. 1982. V. 84. № 1. P. 100.

Self-Organization of Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) and Sodium Dodecyl Sulfate on Zero-Valence Selenium Nanoparticles**V. V. Kopeikin, S. V. Valueva, A. I. Kipper, N. A. Kalinina, I. G. Silinskaya, E. N. Khlebosolova, G. V. Shishkina, and L. N. Borovikova***Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Nanostructures arising from the reduction of an ionic selenium in the presence of an anionic polyelectrolyte, poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid), and an anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate, were first studied using a set of optical methods (static and dynamic light scattering, polarized light scattering, flow birefringence). It was shown that the reduction of selenium ions in polymer or surfactant solutions includes two processes, namely, the formation of selenium nanoparticles with a narrow unimodal size distribution and the adsorption of organic molecules on these particles. These processes afford nanostructures characterized by high molecular mass, compact packing, and unique morphology.