

УДК 541.64:547.995:546.59

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Au, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ, С РЕГУЛИРУЕМЫМИ РАЗМЕРАМИ¹

© 2008 г. Н. О. Якимович*, Л. А. Смирнова*, Т. А. Грачева*,
К. С. Клычков*, Н. М. Битюрин**, А. П. Александров**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Институт прикладной физики Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.

Принята в печать 18.12.2007 г.

Наночастицы Au, стабилизированные хитозаном, получены при комбинированном ультрафиолетовом и термическом воздействии на его растворы, допированные HAuCl_4 . Методами абсорбционной спектрофотометрии и малоугловой рентгенографии показано, что использование хитозана с различной ММ позволяет контролировать как размеры формирующихся частиц Au, так и их агрегативную устойчивость в нанодисперсиях.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является получение композиционных материалов на основе полимеров, содержащих наноразмерные частицы благородных металлов, в частности золота. Повышенный интерес к формированию наноразмерных частиц, внедренных в полимерную матрицу, обусловлен наличием у них необычных химических и физических свойств: каталитических, электрических, оптических, магнитных, что позволяет использовать их в самых различных областях [1]. Наиболее распространенные методы получения подобных композитов – это введение металлосодержащих прекурсоров в раствор полимера или добавление их в процессе полимеризации с последующим восстановлением, а также полимеризация мономерных смесей с предварительно сформированными в них металлическими наночастицами. Восстановление чаще всего осуществляется термическим воздействием на со-

единения металлов или введением химических восстанавливающих агентов, таких как тетрагидроборат натрия, лимонная кислота и другие органические соединения [2].

Известно, что регулирование размеров и дисперсности формируемых наночастиц, а также устойчивость во времени структуры и свойств синтезируемых композитов может осуществляться варьированием природы стабилизатора – полимерной матрицы [3–5]. В последнее время повышенное внимание уделяют синтезу композитов, содержащих наночастицы металлов, например Au, Ag, Pt, Pd, стабилизированных дендримерами [6, 7]. Перспективным с точки зрения возможности практического применения нанокompозитов является их синтез с использованием природного полисахарида хитозана – поли(1,4-2-амино-2-дезоксид-β,D-глюкозы). Повторяющееся звено хитозана глюкозамин выполняет функцию восстановителя, что позволяет синтезировать наноразмерные частицы металлов, в частности, благородных, в отсутствие дополнительно вводимых восстановителей [8–10], а наличие в нем гидроксильных, amino- и эфирных групп, обуславливающих высокие хелатообразующие свойства, обеспечивает стабилизацию формирующихся частиц. Отсутствие токсичности, гипоаллергенность и биосовместимость этого полимера дают возможность использовать композиты на его основе в биотехнологии, а устойчивость к лазерно-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Образование” инновационной образовательной программы Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (2007-3-1.3-26-06-130) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-02-97031_p_поволжье_a и 06-02-17381-a).

E-mail: smirnova_la@mail.ru (Смирнова Лариса Александровна).

му излучению открывает перспективы для применения в фотонике. Кроме того, реакционно-способные группы в структуре хитозана обеспечивают возможность (при сохранении структуры основной цепи) получать на его основе разнообразные производные при модификации как путем полимераналогичных превращений, так и деполимеризацией с образованием олигомеров.

Цель работы – изучение влияния ММ хитозана на распределение по размерам и агрегативную устойчивость наночастиц золота в нанодисперсиях, полученных при УФ-воздействии на растворы хитозана, допированные HAuCl_4 . Исследования проводили методами малоугловой рентгенографии и абсорбционной спектрофотометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выполняли две серии экспериментов: в первой изучали влияние ММ хитозана на размеры образующихся наноразмерных частиц, во второй – влияние соотношения полимер–допант. В первой серии формирование наночастиц проводили в водных растворах хитозана, его олигомера, допированных золотохлористоводородной кислотой (HAuCl_4) с концентрацией 1 мас. %, а также в растворе, представляющем собой аликвотную смесь растворов хитозана и его олигомера. Использовали хитозан и его олигомер с $M_n = 7.8 \times 10^4$ и 4×10^3 соответственно и одинаковой степенью деацетилирования 80%. Во второй серии готовили растворы высокомолекулярного хитозана с постоянной концентрацией 3 мас. %, допированных HAuCl_4 с концентрацией 0.125–2.0 мас. % по отношению к хитозану.

Наночастицы золота получали при УФ-облучении и последующей термообработке при 80°C растворов, допированных HAuCl_4 ; зарождение и рост наноразмерных частиц золота контролировали по изменению экстинкции образцов в УФ- и видимой областях спектра. Спектры снимали на спектрофотометре УФ- и видимого диапазона UV-1650 (“Shimadzu”).

Размер и полидисперсность наноразмерных частиц оценивали методом малоугловой рентгенографии, который успешно применяют для изучения структуры высокодисперсных систем различной природы, если размеры рассеивающих не-

однородностей лежат в интервале от ~2 до 100 нм [11, 12]. Для получения малоугловых рентгенограмм использовали установку КРМ-1 с коллимацией первичного пучка по схеме Кратки, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), монохроматизированное с помощью Ni-фильтра; интенсивность рассеянного излучения регистрировали в угловом интервале $\theta = 5' - 160'$. Метод малоугловой рентгенографии, являясь неразрушающим, позволяет исследовать образцы в виде пленок, тонких пластинок или растворов. Развита к настоящему времени теория малоуглового рассеяния [11, 12] дает возможность рассчитать структурные характеристики высокодисперсных систем, в частности фактор формы рассеивающих неоднородностей f , характеризующий форму частиц, и функцию распределения по размерам – $p(l)$ [13, 14]. Для частицы произвольной формы f – отношение радиуса инерции частицы к радиусу инерции шара с тем же объемом. Чем больше степень анизотропии частиц (при постоянном объеме), тем больше радиус инерции и тем больше f отклоняется от единицы. Для полидисперсных систем, в которых форма частиц близка к сферической, значение фактора формы находится в интервале 0.5–1.0. Фактор формы и функции распределения рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$f = \frac{\pi A E}{16 Q^2}, \quad (1)$$

где $E = 2\pi \int_0^\infty s i(s) ds$, $Q = \int_0^\infty s^2 i(s) ds$, $A = \lim_{s \rightarrow \infty} s^4 i(s)$, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – модуль вектора обратного пространства; $i(s)$ – интенсивность рассеянного излучения;

$$p(l) = \int_0^\infty K(s, l) i(s) ds \quad (2)$$

($K(s, l)$ – оператор, содержащий Фурье-преобразование).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетику образования наноразмерных частиц золота контролировали спектрофотометрически по появлению полосы поглощения в видимой области спектра, соответствующей плазменному резонансу формирующихся наночастиц [15] и отсутствующей в исходных растворах хитозана, до-

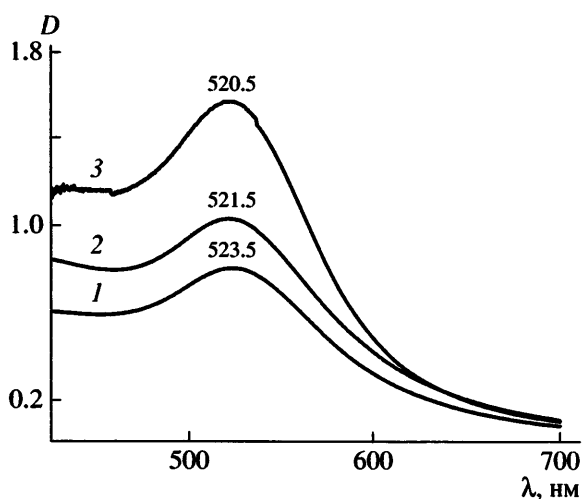


Рис. 1. Спектры поглощения нанодисперсий на основе хитозана (1), смеси растворов хитозана и его олигомера (2) и олигомера хитозана (3). Исходная концентрация HAuCl_4 1 мас. %.

пированных HAuCl_4 . На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов наноконкомпозитов. Видно, что максимум поглощения смещается в более длинноволновую область при переходе от раствора олигомера (520.5 нм) к раствору высокомолекулярного хитозана (523.5 нм). Известно [15, 16], что положение максимума поглощения смещается в сторону больших значений длины волн при увеличении среднего размера частиц, что позволяет сделать вывод о формировании в растворе высокомолекулярного хитозана более крупных по сравнению с раствором олигомера наночастиц.

Было изучено влияние соотношения полимер-допант (HAuCl_4) на размеры образующихся наночастиц золота. Растворы наноконкомпозитов характеризовались появлением полосы поглощения в видимой области спектра. Длина волн максимумов поглощения и соответствующие им средние диаметры сформировавшихся частиц представлены в таблице. Для определения размеров наночастиц был использован калибровочный график (рис. 2), построенный по данным работы [16], в которой представлены результаты комплексного исследования серии растворов, содержащих наноразмерные частицы золота, методами просвечивающей электронной микроскопии (размеры частиц) и абсорбционной спектрофотометрии (соответствующие значения длины волн максимумов поглощения).

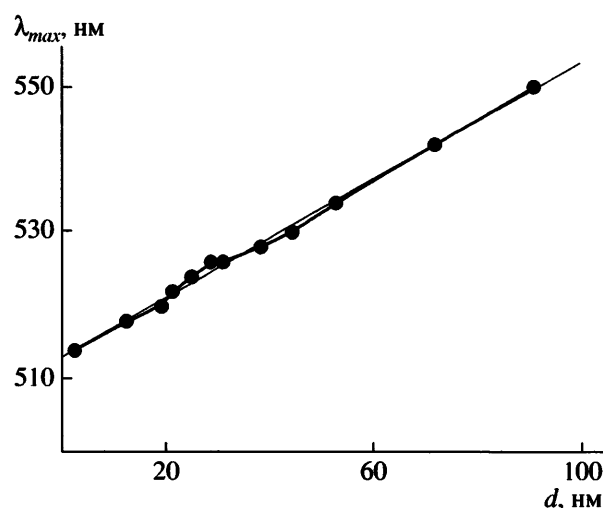


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума поглощения нанодисперсий, содержащих Au, от среднего диаметра частиц.

Из данных таблицы следует, что с увеличением исходной концентрации допанта максимум поглощения смещается в более длинноволновую область спектра (от 516.0 до 522.5 нм), а средний размер сформировавшихся частиц возрастает соответственно с 7.2 до 23.5 нм.

Таким образом, варьирование соотношения полимер-допант позволяет получать частицы различной дисперсности.

Полученные нанодисперсии Au в растворах хитозана исследовали также методом малоугловой рентгенографии. Типичные кривые малоуглового рассеяния растворов хитозана (образец 1), его олигомера (образец 3), допированных HAuCl_4 с концентрацией 1 мас. %, а также раствора, представляющего собой аликвотную смесь растворов

Влияние мольного соотношения $v_1 : v_2$ допант(HAuCl_4)-полимер (осново-моль хитозана) на размер формирующихся наночастиц золота

Длина волны, нм	$[\text{HAuCl}_4]$, мас. %	$[v_1 : v_2] \times 10^3$	$[\text{Au}]$, мас. %	Средний размер частиц, нм
516.0	0.125	0.59	0.07	7.2
519.5	0.25	1.18	0.14	16.0
520.0	0.5	2.36	0.28	17.2
521.5	1.0	4.72	0.57	21.0
522.0	1.5	7.08	0.87	22.2
522.5	2.0	9.44	1.16	23.5

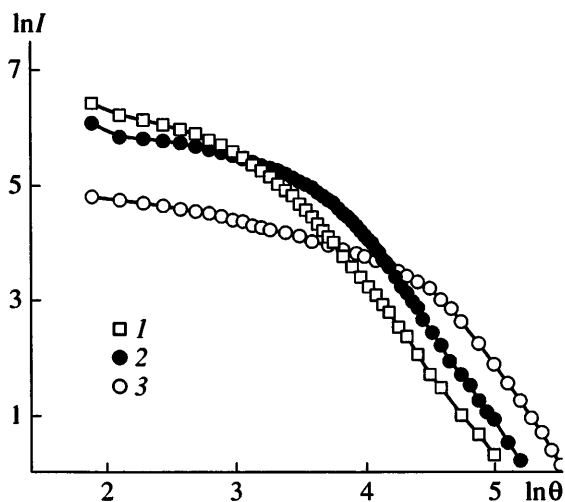


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния образцов 1–3.

хитозана и его олигомера (образец 2) в координатах $\ln I - \ln \theta$, приведены на рис. 3. Значительные изменения формы кривых рассеяния свидетельствуют о том, что ММ стабилизатора является одним из основных факторов, определяющих размерные характеристики формирующихся наночастиц золота. Чем быстрее спадает кривая зависимости $I - \theta$, т.е. чем меньше угловая протяженность кривых малоуглового рассеяния, тем больше размеры рассеивающих неоднородностей. На рис. 4 для тех же образцов представлены нормированные функции распределения частиц по размерам $p(l)$. Полученные данные показывают, что средний размер и распределение частиц по размерам в нанодисперсиях меняются при переходе от образца 1 к образцу 3. Средние размеры частиц золота последовательно увеличиваются в ряду олигохитозан (образец 3) → смесь (образец 2) → хитозан (образец 1) и составляют 3, 5 и 7 нм соответственно. Также был вычислен фактор формы частиц. Близость его значения к единице свидетельствует о сферической форме образующихся наноразмерных частиц.

Увеличение размеров наночастиц может быть объяснено различием ММ полимерных матриц. Вопрос стабилизации и распределения по размерам частиц, формирующихся в полимерных системах, подробно проанализирован авторами работ [3–5]. Наночастицы металлов, образующиеся в полимерных растворах, авторы рассматривали как комплексы полимер–частица, стабилизация наноразмерных частиц в которых в общем случае

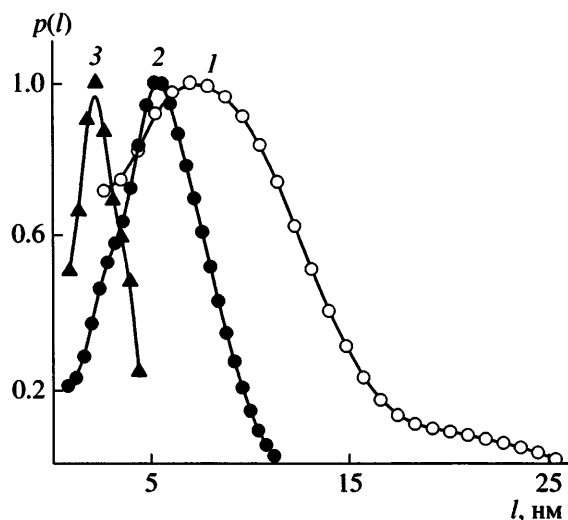


Рис. 4. Нормированные функции распределения частиц по размерам образцов 1–3.

осуществляется посредством кооперативных систем нековалентных связей между макромолекулами и поверхностью частиц металла. Стабилизация наноразмерных частиц хитозаном, который является полиоснованием, будет дополнительно осуществляться за счет взаимодействия частиц с полярными аминогруппами. Так, известно [1] о стабилизации наноразмерных частиц Au (3-аминопропил)триметоксисилановыми производными в аминосиликатных матрицах, полученных по золь-гель-технологии. Хитозан, являясь β -полисахаридом, имеет противоположно пространственно ориентированные аминогруппы двух соседних пиранозных колец, одни из которых будут обращены к наночастицам, а другие – в сторону дисперсионной среды. Это приводит к дополнительной стабилизации частиц за счет образования вокруг них двойного электрического слоя.

Последнее будет определяющим в случае олигомера хитозана, когда вклад нековалентных связей в стабилизацию наночастиц, по-видимому, минимален. Поскольку цепь хитозана является полужесткой (длина сегмента Куна составляет ~ 22 нм [17]), а число звеньев в молекуле олигомера невелико – 25, структурно-механический фактор стабилизации частиц в полной мере не проявляется. Таким образом, изменение длины цепи макромолекулы полиэлектролита при использовании полимеров различной ММ, вплоть до олигомеров, может влиять как на размеры частиц, так и на их полидисперсность.

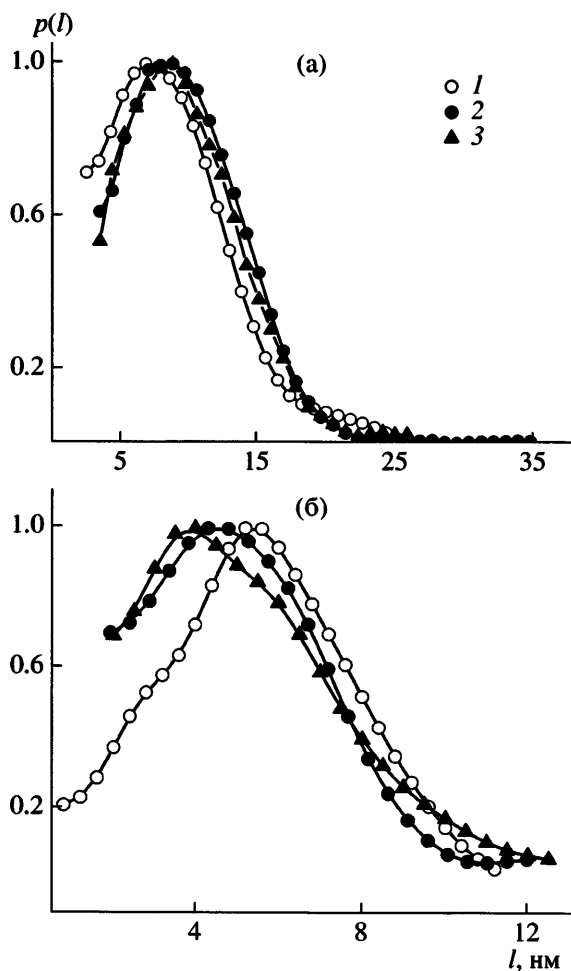


Рис. 5. Изменение во времени функций распределения частиц по размерам в нанодисперсии на основе хитозана (образец 1) (а) и на основе смеси растворов хитозана и его олигомера (образец 2) (б): 1 – 0, 2 – 120, 3 – 160 дней.

Была исследована устойчивость растворов в течение 5 месяцев. На рис. 5 представлено распределение $p(l)$ для образцов 1 и 2 соответственно. Видно, что в растворах высокомолекулярного хитозана наноразмерные частицы являются агрегативно устойчивыми в течение 160 дней. Нанодисперсии, стабилизированные смесью растворов олигомера и высокомолекулярного хитозана, оказались менее устойчивыми: уже после 120 дней в системе наблюдались изменения (рис. 5б, 6). Из рис. 5б следует, что после четырех месяцев хранения в растворе начинается агрегация и укрупнение частиц золота, сопровождающееся частичным выпадением их в осадок. Количество наноразмерных частиц и их средний размер уменьшаются. Оценка значений инварианта Порода [14] показала, что концентрация на-

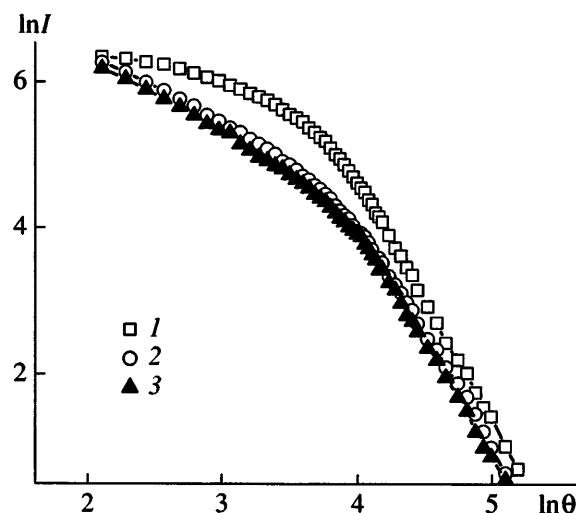


Рис. 6. Изменение кривых малоуглового рассеяния образца 2 со временем: 1 – 0, 2 – 120, 3 – 160 дней.

норазмерных частиц золота в образце, хранившемся 120 дней, уменьшается в 2 раза по сравнению с исходной.

Более высокая агрегативная устойчивость систем, стабилизированных хитозаном с высокой ММ, может быть обусловлена двумя факторами. Во-первых, устойчивость комплекса полимер–частица быстро растет с увеличением размера частиц, которые изначально формируются в нем более крупными и обладают меньшей удельной поверхностью и соответственно меньшим значением поверхностной энергии, чем частицы меньших размеров, образующиеся в растворах олигомера. Во-вторых, с ростом длины цепи макромолекулы повышается роль структурно-механического фактора.

Таким образом, на примере исследованных систем показана возможность регулирования дисперсности и средних размеров металлических наночастиц в водных растворах хитозана как изменением соотношения полимер–допант, так и варьированием ММ полимера. Существенным является то, что система частиц Au в нанодисперсиях сохраняет агрегативную устойчивость в течение по крайней мере полугода, что позволяет прогнозировать возможность практического применения полученных композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel M.-C., Austruc D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
3. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.
4. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloid Surf. A. 1999. V. 151. P. 399.
5. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
6. Endo T., Yoshimura T., Esumi K. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 602.
7. Endo T., Fukunaga T., Yoshimura T., Esumi K. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 302. P. 516.
8. Huang H., Yang X. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 2340.
9. Huang H., Yang X. // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 2627.
10. Huang H., Yuan Q., Yang X. // Colloid Surf. B. 2004. V. 39. P. 31.
11. Гинье А. // Рентгенография кристаллов / Под ред. Н.В. Белова М.: Физматгиз, 1961.
12. Mering J., Tchoubar D. // J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. P. 153.
13. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
14. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 485.
15. Link S., El-Sayed M. // Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 8410.
16. Brown K., Walter D., Natan M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 306.
17. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Худьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.

Synthesis of Chitosan-Stabilized Au Nanoparticles with Controllable Sizes

N. O. Yakimovich^a, L. A. Smirnova^a, T. A. Gracheva^a, K. S. Klychkov^a,
N. M. Bityurin^b, and A. P. Aleksandrov^b

^a Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia;

^b Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

e-mail: smirnova_la@mail.ru

Abstract—Au nanoparticles stabilized by chitosan have been prepared under the combined action of ultraviolet radiation and thermal exposure of its solutions doped with H₂AuCl₄. With the use of absorption spectrophotometry and small-angle X-ray scattering, it has been shown that the use of chitosan of different molecular masses allows one to control both the sizes of Au particles and their aggregative stability in nanodispersions.