

Термический синтез наночастиц серебра в карбоксиметилхитине

Thermal synthesis of silver nanoparticles in carboxymethyl chitin

Л.Н. ШИРОКОВА, В.А. АЛЕКСАНДРОВА, Г.Н. БОНДАРЕНКО

L.N. SHIROKOVA, V.A. ALEXANDROVA, G.N. BONDARENKO

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

shirokova@ips.ac.ru

Осуществлен синтез наночастиц серебра методом термохимического восстановления ионов серебра с использованием в качестве матрицы и стабилизатора 6-О-карбоксиметилхитина. На основе анализа данных УФ-ВИД-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии удалось подтвердить наличие наночастиц серебра в системе, а также определить их размер и форму. С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии показано, что карбоксильные группы 6-О-карбоксиметилхитина способны взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности частиц, обеспечивая их стабилизацию.

Ключевые слова: карбоксиметилхитин, наночастицы серебра, химическое восстановление, термический синтез, оптические свойства, ПЭМ, ИК-Фурье спектроскопия

The synthesis of silver nanoparticles was carried out by the method of thermochemical reduction of silver ions using 6-O-carboxymethyl chitin as a matrix and stabilizer. Based on the analysis of UV-VIS spectroscopy and transmission electron microscopy data, it was possible to confirm the presence of silver nanoparticles in the system, as well as to determine their size and shape. Using the FTIR spectroscopy, it was shown that the carboxyl groups of 6-O-carboxymethyl chitin are able to interact with positively charged clusters and atoms of the particle surface, ensuring their stabilization.

Keywords: carboxymethyl chitin, silver nanoparticles, chemical reduction, thermal synthesis, optical properties, TEM, FTIR

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-13-15

Введение

Одним из перспективных методов получения нанокомпозитов с наночастицами серебра является синтез наночастиц в растворе полимера. Полимер в таком процессе играет роль полимерной матрицы, которая принимает участие в формировании наночастиц серебра и их стабилизации. Ранее нами были исследованы различные методы получения наночастиц серебра в матрице 6-О-карбоксиметилхитина (КМХ), такие как радиационно-химический, микроволновый и микроволновый гидротермальный методы синтеза [1–3]. Однако для осуществления указанных процессов необходимо специальное дорогостоящее оборудование.

В настоящей работе было использовано термическое восстановление ионов серебра в матрице водорастворимого производного хитина – КМХ, который выступает как восстановитель ионов и стабилизатор наночастиц серебра. Известно, что КМХ характеризуется комплексом свойств, таких как нетоксичность, биodeградируемость, биосовместимость и др. К числу достоинств этих полимеров относится возможность получения на их основе пленок, волокон, гидрогелей и др. Это обуславливает целесообразность их применения для создания нанокомпозитных материалов, проявляющих выраженную бактерицидную активность.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы

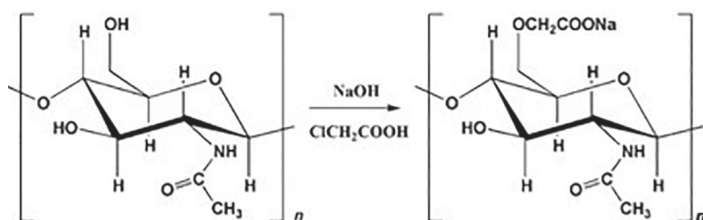
В работе использовали хитин производства ЗАО «Биопрогресс».

Все другие химические вещества (гидроксид натрия, монохлоруксусная кислота, изопропанол) были аналитической чистоты и использовались без дальнейшей очистки.

Синтез 6-О-карбоксиметилхитина

Водорастворимое производное хитина – КМХ с $M_w 80$ кДа и степенью карбоксиметилирования 1,0 получали из хитина в форме соли, как описано в [4]. В качестве карбоксилирующего агента использовали монохлоруксусную кислоту CH_2ClCOOH , которой обрабатывали предварительно активированный хитин в присутствии

избытка гидроксида натрия NaOH в водно-спиртовой среде при повышенной температуре 72°C .



Среднемассовую молекулярную массу карбоксиметилированного хитина оценивали с помощью метода седиментации на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 (MOM Hungarian Optical Works, Венгрия) оснащенной рефрактометрической оптической системой Philpot – Svenson. Скорость вращения ротора ультрацентрифуги 5000 об/мин.

Получение наночастиц серебра в матрице 6-О-карбоксиметилхитина

Синтез наночастиц серебра проводили в водном растворе КМХ (0,5 мас.%), в который добавляли водный раствор AgNO_3 до достижения концентрации 3,5 или 7,0 ммоль/л в растворе КМХ. Полученный раствор, содержащий КМХ и AgNO_3 , подвергали термической обработке на установке, позволяющей контролировать температуру рабочего раствора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 85°C в течение 30 мин.

Методы исследования

Электронные спектры регистрировали на УФ-ВИД спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм при 20°C , раствор сравнения – бидистиллированная вода. Микрофотографии получали на электронном микроскопе Leo ab Omega (Carl Zeiss, Германия).

Образцы полимерных систем исследовали на ИК-Фурье-спектрофотометре IFS/66V (Bruker, Германия) пленочным методом на

чипе и по методике отражения с поверхности образца в диапазоне 4000–400 см^{-1} при 20°C.

Результаты и их обсуждение

В результате термохимического восстановления ионов серебра в матрице КМХ были получены коллоидные растворы, содержащие наночастицы серебра, что подтверждают данные спектрофотометрических измерений. На рис. 1 представлены электронные спектры КМХ с наночастицами серебра (с максимумом полосы поглощения 0,60 и 1,65 при длине волны 420–440 нм), полученные на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4 согласно изотермической сорбции ионов серебра в растворе солевой формы КМХ [5].

Поглощение, отн. ед.

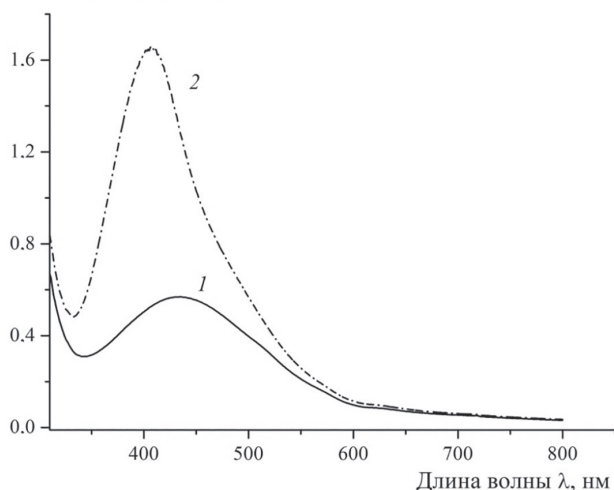


Рис. 1. Электронные спектры коллоидного раствора, полученного при термическом синтезе наночастиц серебра в матрице КМХ при степени заполнения ионами серебра КМХ 0,2 (1) и 0,4 (2).

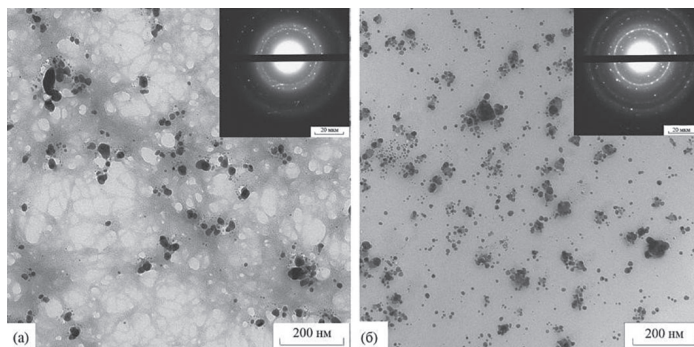


Рис. 2. Электронные микрофотографии и соответствующие им дифракционные картины пленок из водных коллоидных систем КМХ – наночастицы серебра при степенях заполнения 0,2 (а) и 0,4 (б).

Интенсивность

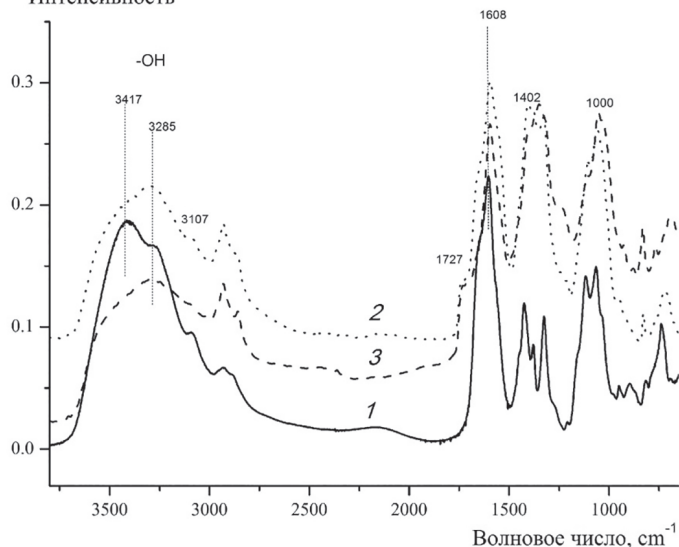


Рис. 3. ИК-спектры КМХ (1) и коллоидного раствора, полученного при термическом синтезе наночастиц серебра в матрице КМХ при степени заполнения ионами серебра КМХ 0,2 (2) и 0,4 (3).

На электронных микрофотографиях этих систем (рис. 2) видно, что для КМХ при степенях заполнения 0,2 (рис. 2а) и 0,4 (рис. 2б) образуются наночастицы серебра размером 20–30 нм (для степени заполнения 0,2) и 10–15 нм (для степени заполнения 0,4) сферической формы. На микродифрактограммах (рис. 2а и 2б) присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической решетке металлического серебра.

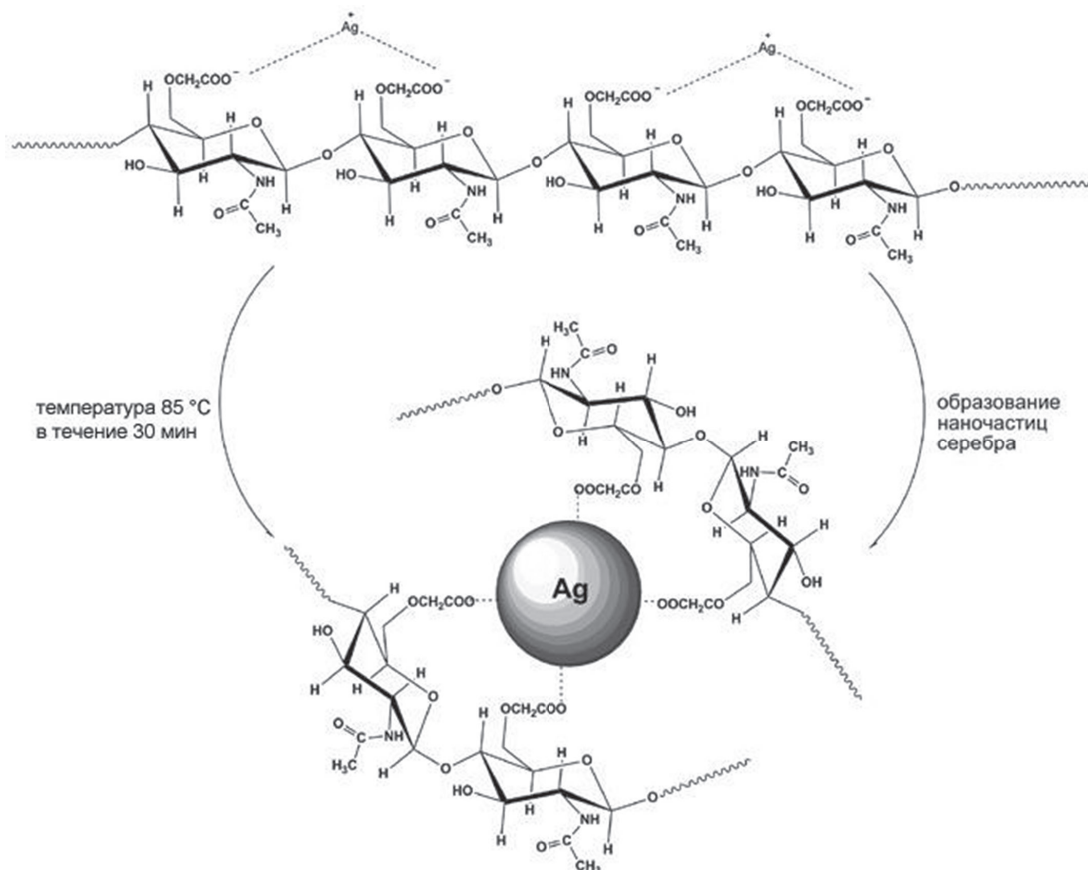
На рис. 3 представлены ИК-Фурье-спектры КМХ (рис. 3-1) и коллоидные растворы КМХ с наночастицами серебра, полученные на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 (рис. 3-2) и 0,4 (рис. 3-3). Полоса от валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилат-ионе 1608 см^{-1} незначительно сдвинута в спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4, но остается самой интенсивной полосой в спектре.

Полосы в области 1400 и 1000 см^{-1} , характеризующие угловые колебания в карбоксилат-ионе $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, резко увеличиваются по интенсивности и незначительно сдвигаются по сравнению со спектром натриевой соли КМХ. Все указанные изменения в спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4, могут происходить за счет несколько другой поляризации связей в карбоксилат-ионе. Усиление поляризации (увеличение зарядов на атомах С и О) должно приводить к резкому увеличению интенсивностей полос в ИК-спектре, а сдвиги максимумов полос являются следствием изменения величины валентных углов в карбоксилат-ионе. Именно это явление можно наблюдать в спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра при степенях заполнения 0,2 и 0,4 по сравнению со спектром натриевой соли КМХ в области поглощения валентных колебаний (1600 см^{-1}) и деформационных колебаний (1000 см^{-1}) и частично (1400 см^{-1}), которые могут происходить за счет взаимодействия КМХ с поверхностью наночастиц серебра (Схема). Карбоксильные группы поликислот способны также взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности частиц, обеспечивая их стабилизацию [6].

Широкие полосы валентных колебаний связей $-\text{OH}$ в спектрах коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4 (3286 см^{-1}), сдвинуты в область длинных волн по сравнению с максимумом полосы в спектре натриевой соли КМХ (3417 см^{-1}), хотя в этом спектре в области 3286 см^{-1} проявляется плечо. Такое поведение полос в области поглощения связей $-\text{OH}$ можно объяснить следующим образом. В солевой форме КМХ существуют $-\text{OH}$ группы двух или даже трех типов по степени ассоциации. Наиболее ассоциированные (самые сильные водородные связи) дают очень слабую полосу (плечо) в области 3025 см^{-1} . Таких связей немного и приблизительно одинаковое количество во всех трех образцах. Группы $-\text{OH}$ менее ассоциированные (водородные связи средней силы) дают полосу 3285 см^{-1} , и они преимущественно существуют в образцах коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4. Самые слабо ассоциированные связи $-\text{OH}$ (полоса 3417 см^{-1}) проявляются больше всего в спектре солевой формы КМХ, в спектрах коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра при степенях заполнения 0,2 и 0,4 в этой области только слабый перегиб. Можно заключить, что в образцах коллоидных растворов при степенях заполнения 0,2 и 0,4 общая степень ассоциации возрастает в сравнении с образцом исходного КМХ. Это может происходить, если в этих образцах возрастает отрицательный заряд на атомах кислорода, тогда водородные связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ в системе усиливаются, связь $-\text{O}-\text{H}$ ослабевает (растягивается), и полоса от нее в ИК-спектре смещается в длинноволновую область. В спектрах образцов коллоидных растворов КМХ с наночастицами серебра, полученных на основе КМХ при степенях заполнения 0,2 и 0,4, проявляется полоса 1725 см^{-1} от свободной карбоксилатной группы ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), в спектре исходного КМХ такая полоса отсутствует.

Выводы

Таким образом, показано, что термическое воздействие на раствор КМХ, содержащий ионы серебра, приводит к образованию наночастиц серебра, размер которых можно регулировать путем



изменения степени заполнения макромолекулы КМХ ионами серебра. Поскольку при проведении термического синтеза наночастиц серебра используют экологически безопасные вещества, этот метод относится к зеленой химии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИХХС РАН по теме 3 «Материалы, нанокompозиты и адгезивы на основе полимеров: синтез, модификация, структура, свойства, создание функциональных материалов на их основе» (номер государственной регистрации 075-00660-21-00).

Литература

1. Shirokova L.N., Alexandrova V.A. Radiation-chemical synthesis of silver nanoparticles in carboxymethyl chitin // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 464. №2. P. 234–237.
2. Широкова Л.Н., Бондаренко Г.Н., Бессонов И.В. Микроволновый синтез наночастиц серебра в матрице карбоксиметилхитина в присутствии глюкозы // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. №1–3. С. 107–109.
3. Alexandrova V.A., Shirokova L.N., Sadykova V.S., Baranchikov A.E. Antimicrobial activity of silver nanoparticles in a carboxymethyl chitin matrix obtained by the microwave hydrothermal method // Appl. Biochem. Microbiol. 2018. V. 54. №5. P. 496.
4. Wongpanti P., Sanchavanakit N., Supaphol P., Tokura S., Rujiravanit R. Preparation and characterization of microwave-treated carboxymethyl chitin and carboxymethyl chitosan films for potential use in wound care application // Macromol. Biosci. 2005. V. 5. №10. P. 1001–1012.
5. Aleksandrova V.A., Shirokova L.N. Radiation-chemical reduction of silver ions in polyelectrolyte matrix–carboxymethyl chitin// Polym. Sci., Ser. B. 2018. V. 60, №6, P. 727.
6. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. №5. С. 308–314.