

С.М. Варваренко, Н.В. Пузько, Р.С. Тарас,
І.Т. Тарнавчик, Н.Г. Носова, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

© Варваренко С.М., Пузько Н.В., Тарас Р.С., Тарнавчик І.Т., Носова Н.Г., Воронов С.А., 2010

Розроблені методи синтезу гідрогелів на основі поліакриламідів та полі-N-гідроксиметилакриламідів, здатних забезпечувати відновлення іонів металів *in situ*. Досліджено основні закономірності відновлення іонів срібла та золота з утворенням наночастинок цих металів. Встановлені оптимальні умови синтезу наночастинок і формування наповнених наночастинами гідрогелів. Досліджено основні властивості наповнених гідрогелів, визначено розмір і підтверджено природу іммобілізованих наночастинок.

The methods of synthesis of polyacrylamide/poly-N-hydroxymethylacrylamide hydrogels which are able to provide *in situ* metal ions reduction are developed. The main peculiarities of silver and gold ions reduction with further nanoparticles formation have been investigated. The optimal conditions of nanoparticles synthesis and hydrogel filled by nanoparticles formation have been established. The main properties of filled hydrogels have been investigated, it has been determined the size and confirmed the nature of immobilized nanoparticles.

Постановка проблеми. Відомі методи створення гідрогелів, наповнених наночастинами металів, зазвичай, мають деякі недоліки, які істотно обмежують їх застосування, зокрема, у біомедичних цілях. Сьогодні практично не існує методів одержання наповнених наночастинами гідрогелів з формуванням наночастинок металу *in situ*, які б не вимагали введення токсичних відновлювальних агентів. Особливою проблемою більшості відомих методів є нерівномірний розподіл іммобілізованих наночастинок по об'єму гідрогелю. Тому розроблення принципово нових підходів і методів синтезу наночастинок металів у гідрогелях є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом велику увагу дослідників привертають гідрогелі, наповнені наночастинами металів [1-4]. Особливо актуальним є розроблення гідрогелевих композитів з наночастинами металічного срібла. Відомо, що металічне срібло проявляє потужну антимікробну дію до широкого спектра мікроорганізмів, тому введення наночастинок срібла в гідрогелі зумовлює велике зацікавлення для розроблення бактерицидних та бактериостатичних гелевих лікарських форм.

Відомі методи синтезу наночастинок металів іммобілізованих в гідрогелях передбачають приготування наночастинок та гідрогелів окремо і потім фізичне комбінування чи змішування наночастинок з гелеутворювальною композицією з подальшим гелеутворенням [2-4]. Другим, технологічнішим методом синтезу є одержання наночастинок *in situ* [5-7]. Проте недоліком, що істотно обмежує його застосування, є складність рівномірного відновлення іонів по об'єму гідрогелю. Це зумовлено тим, що, під час оброблення розчином відновника гідрогелю, насиченого реагентом срібла (солі, комплексні сполуки срібла), іони Ag^+ дифундують назовні, а відновник всередину, що часто приводить до градієнтного відновлення Ag^+ [8]. Цей недолік особливо відчутний під час приготування наповнених гідрогелів великих розмірів.

Мета роботи. Розроблення методики відновлення іонів срібла в гідрогелях без застосування додаткових відновлювальних агентів, оптимізація умов одержання наночастинок металічного срібла іммобілізованих у гідрогелі на основі поліакриламід та полі-N-гідроксиметилакриламід, та дослідження властивостей гідрогелів, наповнених наночастинами срібла.

Експериментальна частина. Для синтезу полімерної матриці гідрогелю були використані гелеутворювальні полімери: поліакриламід ($MM=780 \cdot 10^3$) та полі-N-гідроксиметилакриламід ($MM=1100 \cdot 10^3$). Гідрогелі одержували у разі взаємодії гелеутворювальних полімерів в умовах кислотного каталізу при температурі 70°C , відповідно до рис. 1.

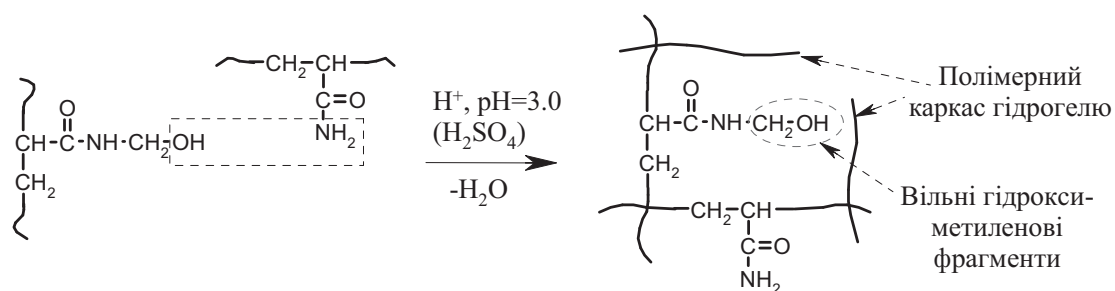


Рис. 1. Утворення полімерного каркасу гідрогелю через взаємодію фрагментів поліакриламід та полі-N-гідроксиметилакриламід

Насичення гідрогелю реагентом срібла проводили в такому порядку: гідрогелі, промиті у воді при 20°C насичували розчином реагента (2 доби). Після насичення гідрогелю, його закривали в герметичній кюветі та прогрівали при 60°C . Схематично, процес одержання гідрогелів, наповнених наночастинами срібла, можна відобразити так:

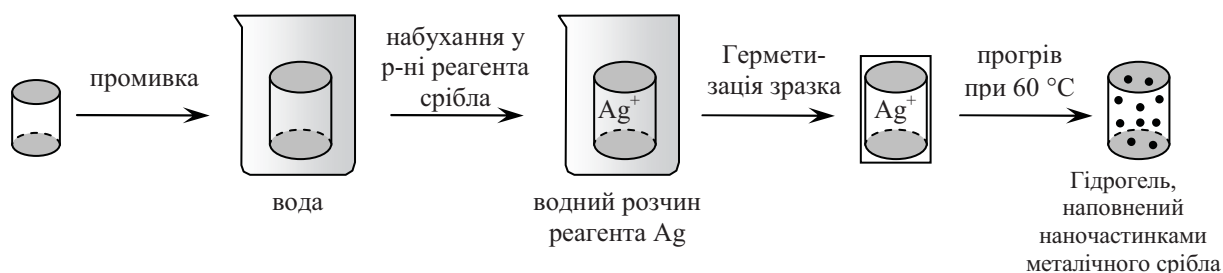


Рис. 2. Одержання частинок металічного срібла іммобілізованих у гідрогелі

Для дослідження композитів методом УФ спектроскопії зразки наповненого гідрогелю руйнували з використанням лабораторного блендера при 20000 об/хв і диспергували у воді так, щоб забезпечити достатню для вимірювання адсорбцію. Як зразок для порівняння був використаний промитий водою гідрогель, зруйнований і диспергований аналогічно.

Результати і обговорення. У цій роботі гідрогелі наповнені наночастинами срібла були одержані в дві стадії. На першій стадії отримували полімерні гідрогелі на основі поліакриламід та полі-N-гідроксиметилакриламід. Синтез таких гідрогелів здійснювали за конденсаційним механізмом формування полімерного каркасу в умовах кислотного каталізу при $\text{pH } 3.0$ (H_2SO_4). На другій стадії гідрогелі насичували розчином реагента срібла та здійснювали відновлення іонів Ag^+ до Ag^0 . Для того, щоб усунути вплив залишків каталізатора, який був використаний на першій стадії (формування полімерного каркасу гідрогелю), та можливих низькомолекулярних домішок, гідрогелі перед насиченням були ретельно промиті водою.

Особливою відмінністю гідрогелів цього типу, порівняно з існуючими аналогами, є те, що відновлення Ag^+ до Ag^0 відбувається за відсутності додаткового відновлювального агента, тобто,

відновлення іонів відбувається за участі фрагментів полімерного каркасу гідрогелю. Бокові фрагменти ланцюгів у складі полімерної сітки гелю містять амідні та гідроксиметиленові функціональні групи. З літературних даних відомо, що гідроксиметиленові групи можуть брати участь в окисно-відновних реакціях, зокрема, взаємодіяти з окисниками з утворенням карбоксильних груп [9]. З іншого боку, відновлення срібла у гідрогелях поліакриламід, структурованих N,N' -метилен-біс-акриламідом не відбувається [8]. Тому, необхідно вважати, що відновлення іонів срібла здійснюється саме за участі гідроксиметиленових фрагментів ланцюгів у складі полімерного каркасу гідрогелів (рис. 3).

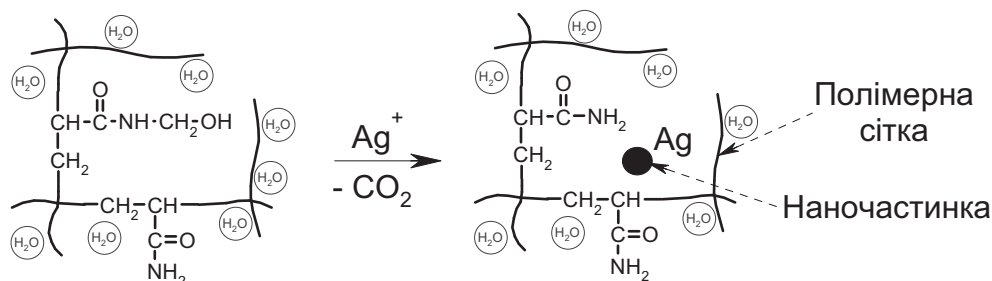


Рис. 3. Відновлення іонів Ag^+ за участі гідроксиметиленових фрагментів полімерного каркасу гідрогелю

Було виявлено, що різні реагенти срібла проявляють різну активність під час відновлення. Так, найактивнішим для відновлення реагентом срібла в цій системі виявився аміакат гідроксиду срібла ($Ag(NH_3)_2OH$). Відновлення Ag^+ у разі використання цього реагенту відбувається вже під час його сорбції. Проте висока активність цієї сполуки не дозволяє забезпечити рівномірне введення і відновлення срібла в об'ємі гідрогелю. При контакті гідрогелю з водним аміакату гідроксиду срібла відбувається доволі швидке відновлення іонів срібла з утворенням наночастинок на поверхні зразка. Тобто утворення частинок металічного срібла з використанням $Ag(NH_3)_2OH$ лімітується його дифузією в об'єм гідрогелю.

$AgNO_3$ виявився значно менш активним реагентом для відновлення в гідрогелях поліакриламід-полі- N -гідроксиметилакриламід. Так, використовуючи $AgNO_3$, відновити іони срібла до його металу, без застосування додаткових відновлювальних агентів не вдавалось.

Проведені дослідження з використанням $Ag(NH_3)_2NO_3$ як джерела іонів срібла показали, що набухання гідрогелів поліакриламід-полі- N -(гідроксиметил)акриламід у водному розчині цього аміакату при кімнатній температурі не супроводжується його відновленням до металічного срібла. Проте, відновлення Ag^+ до Ag^0 забезпечується при підвищенні температури до $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Утворення наночастинок срібла в гідрогелях супроводжується виникненням жовто-коричневого забарвлення гідрогелів, що пов'язано з явищем поверхневого плазмонного резонансу наночастинок Ag . Відомо, що положення смуги поглинання у видимій області спектра дозволяє відслідковувати формування наночастинок срібла та передбачати їхню агломерацію. На рис. 4 наведені УФ спектри гідрогелів, наповнених наночастинами срібла.

Як видно зі спектрів, наночастинки срібла, іммобілізовані в гідрогелях, проявляють характерну смугу поглинання з максимумом в області $400\text{--}430\text{ нм}$. Рис. 4, а ілюструє поглинання світла зразками композитів, які були одержанні при різних концентраціях абсорбованого розчину $Ag(NH_3)_2NO_3$. Видно, що початкова концентрація прекурсору в гідрогелі впливає на положення максимуму поглинання. Максимум поглинання зміщується від 400 до 420 нм під час збільшення концентрації прекурсора в чотири рази (від $0,0073$ до $0,029\%$). Відомо, що положення максимуму поглинання корелюється з розміром синтезованих наночастинок [10, 11]. Тому таке зміщення, потрібно вважати наслідком одержання наночастинок різного розміру. Рис. 4, б ілюструє відновлення іонів Ag^+ в матриці гідрогелю при різному часі прогрівання. З цього рисунка видно, що зі збільшенням часу прогрівання до 48 год, збільшується інтенсивність поглинання (спектри були зняті в порівняльних умовах). Прогрівання гідрогелів з абсорбованим розчином прекурсору більше 48 год не приводить до збільшення абсорбції світла. Тому, на нашу думку, для відновлення прекурсору $Ag(NH_3)_2NO_3$ достатньо прогрівати гідрогелі з абсорбованим розчином протягом 48 год.

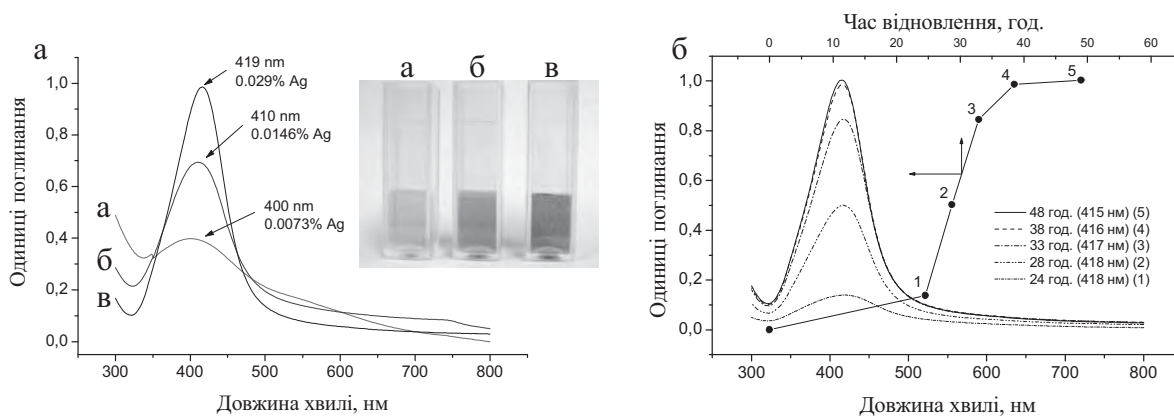


Рис. 4. УФ-спектри гідрогелів, наповнених наночастинками металічного срібла; а – при різних початкових концентраціях джерела іонів Ag^+ ; б – при різному часі відновлення

Крім того, було встановлено, що при збільшенні вмісту фрагментів полі-N-гідроксиметилакриламід у полімерному каркасі гідрогелю положення максимуму поглинання зміщується у бік меншої довжини хвилі. Це, відповідно, вказує на зменшення розміру частинок. Такий ефект можна пояснити збільшенням кількості центрів відновлення частинок.

Відсутність смуг поглинання в усіх наведених спектрах в області 335 і 560 нм означає повну відсутність агрегатів наночастинок Ag та кластерів Ag_n у наповнених гідрогелях [12, 13].

На рис. 5 наведені мікрофотографії скануючої (а) та трансмісійної (б) електронної мікроскопії.

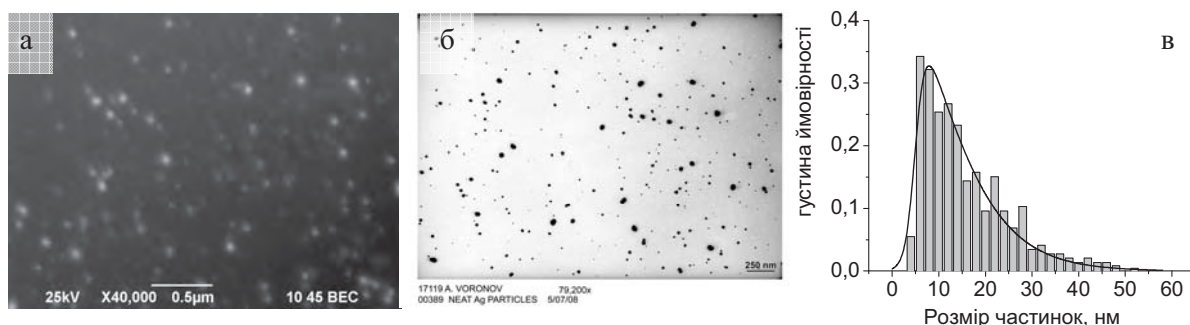


Рис. 5. Дослідження зневоднених наноконкомпозитів методом мікроскопії: а – СЕМ; б – ТЕМ; в – розподіл частинок за розміром

Дані мікрофотографії підтверджують наявність наночастинок металічного срібла в полімерній матриці гідрогелю. Аналіз мікрофотографії 5, б показує, що синтезовані наночастинки мають діаметр від 6 до 50 нм. Розподіл частинок за розміром, побудований вимірюванням діаметра частинок з конкретної фотографії наведений на рис. 5, в. Середньочислове значення діаметра наночастинок, що відповідає наведеному розподілу, становить 15 нм.

Утворення наночастинок срібла було підтверджено рентгеноструктурним аналізом композиту. У рентгенограмі (рис. 6) наноконкомпозиту спостерігаються піки: 38.02° , 44.22° , 64.42° , та 77.37° , які належить до відбиття через (111), (200), (220), та (311) грані наночастинок срібла, відповідно [14, 15]. Гідрогель поліакриламід-полі-N-(гідроксиметил)акриламід не проявляє таких піків.

Дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують відновлення іонів Ag^+ до наночастинок металічного срібла, а також відсутність оксиду срібла, який важко відрізнити від металічного срібла за даними електронної мікроскопії.

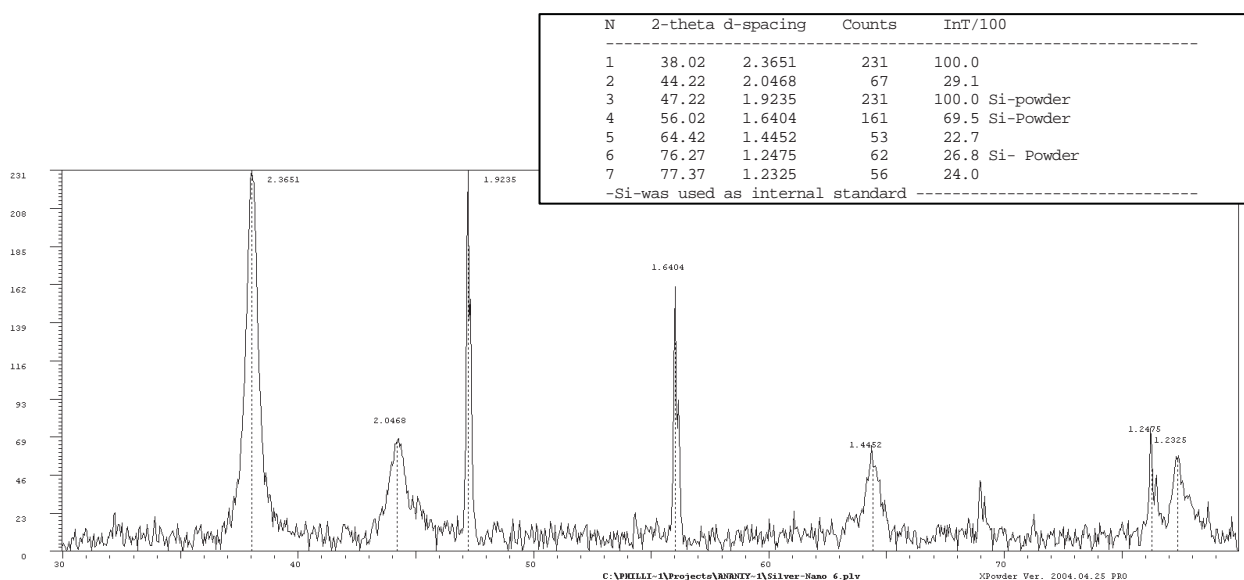


Рис. 6. Рентгенограма зневодненого гідрогелю з іммобілізованими наночастинками срібла

Отже, в роботі розроблено принципово новий спосіб одержання гідрогелів, наповнених наночастинками металічного срібла. Цей метод є технологічним і не вимагає введення відновлювальних агентів, які, зазвичай, проявляють високу токсичність. Підбрано джерело іонів срібла, що дозволяє ввести іони Ag^+ у гідрогелеву матрицю і в певних умовах здійснити відновлення з формуванням наночастинок. Досліджено властивості гідрогелів, наповнених наночастинками срібла, і вивчено основні закономірності їх формування. Встановлено, що найвагомішими факторами впливу на розмір наночастинок, іммобілізованих у матриці гідрогелю, є концентрація іонів срібла в гідрогелі до початку відновлення та вміст фрагментів полі-N-(гідроксиметил)акриламід у полімерному каркасі гідрогелю. Крім того, перевагою розробленого методу є можливість контрольованого відновлення іонів з формуванням наночастинок срібла, рівномірно іммобілізованих в об'ємі гідрогелю.

1. Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Ульберг З.Р. Гидрогелевые нанореакторы медицинского назначения // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2007. – № 2. – С. 146–150.
2. Lee Y.-J., Braun P.V. Tunable Inverse Oral Hydrogel Ph Sensors // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – P. 563–566.
3. Sershen S.R., Westcott S.L., Halas N.J., West J.L. Temperature-sensitive polymer-nanoshell composites for photothermally modulated drug delivery // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 51. – P. 293–298.
4. Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I. Control of the Electronic Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) and Au-Nano-particle/Poly(N-isopropylacrylamide) Composite Hydrogels upon Phase Transition // *Advanced Functional Materials*. – 2002. – Vol. 12. – P. 27–32.
5. Murthy P.S.K., Y. Murali Mohan, Varaprasad K., Sreedhar B., K. Mohana Raju First successful design of semi-IPN hydrogel–silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 318. – P. 217–224.
6. Endoa T., Ikedab R., Yanagidaa Y., Hatsuzawaa T. Stimuli-responsive hydrogel–silver nanoparticles composite for development of localized surface plasmon resonance-based optical biosensor *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Vol. 611. – P. 205–211.
7. Tarnavchyk I., Voronov A., Kohut A., Nosova N., Varvarenko S., Samaryk V., Voronov S. Reactive Hydrogel Networks for the Fabrication of Metal–Polymer Nanocomposites // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2009. – Vol. 30. – P. 1564–1569.
8. Saravanan P., M. Padmanabha Raju, Alam S. A study on synthesis and properties of Ag nanoparticles immobilized polyacrylamide hydrogel composites // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103. – P. 278–282.
9. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
10. Fornasiero D., Grieser F. The kinetics of electrolyte induced aggregation of Carey Lea Silver colloids // *J. Colloid Interface Sci.* – 1991. – Vol. 141. – P. 168–179.
11. Link S., El-Sayed M.A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold

nanoparticles *J. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 103. – P. 4212–4217. 12. Mostafavi M., Keghouche N., Delcourt M.O., Belloni J. Ultra-slow aggregation process for silver clusters of a few atoms in solution // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. Vol. 167. – P. 193–197. 13. Gutierrez M., Henglein A. Formation of colloidal silver by "push-pull" reduction of silver(I+) // *J. Phys. Chem. B* 97 (1993) 11368–11370. 14. Thomasa V., Murali Mohan Yallapub, Sreedharc B., Bajpai S.K. A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – Vol. 315. – P. 389–395. 15. Mohan Y.M., Premkumar T., Lee K., Geckeler K.E. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – Vol. 27. – P. 1346–1354.

УДК 678: 541.64

В.Я. Самарик

Національний університет „Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МОЛЕКУЛЯРНА МАСА ТА МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ КОПОЛІМЕРІВ N-[(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)МЕТИЛ]АКРИЛАМІДУ З ВИЩИМИ ЕСТЕРАМИ (МЕТ)АКРИЛОВОГО РЯДУ

© Самарик В.Я., 2010

Наведено дослідження молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу пероксидовмісних модифікаторів поверхні, що отримані при кополімеризації N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід з вищими естерами (мет)акрилового ряду.

Molecular weight and molecular-weight distributing study of the peroxide-containing surface modifiers are described. These modifiers were obtained via polymerization of N-[(tert-butylperoxy)methyl]acrylamide with higher (met)acrylate esters.

Постановка проблеми. У деяких дослідженнях [1, 2] показано, що гетерофункційні поліперокси, які утворюються шляхом кополімеризації пероксидовмісних мономерів з мономерами акрилового та вінілового ряду, можуть бути ефективно використані для пероксидації полімерних поверхонь. Основна маса досліджень виконана з використанням кополімерів на основі 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін (ВЕП) та 2-гідроперокси-2-метил-5-гексен-3-ін (ВЕГ). Автори цих досліджень показали, що молекулярна маса (ММ) та молекулярно-масовий розподіл (ММР) модифікатора поверхні є важливим параметром, що визначає ефективність пероксидації поверхні. В останні роки було створено новий пероксидовмісний мономер [3] – N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) та низку ефективних модифікаторів мінеральної та полімерної поверхні на його основі [4,5]. Питання оптимізації умов використання цих модифікаторів поверхні спричинили необхідність у дослідженні їхньої молекулярної маси та молекулярно-масових розподілів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У літературі [6, 7] неодноразово повідомляли, що кополімеризація пероксидовмісних мономерів алкеналкінного ряду (зокрема ВЕП та ВЕГ) перебігає в режимі слабого інгібування, що супроводжується першим порядком реакції полімеризації по пероксидовмісному мономеру та антибатною залежністю молекулярної маси кополімеру від вмісту в полімеризаті пероксидовмісного мономера. Разом з тим для N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) в роботі [8] показано, що порядок реакції полімеризації попероксидовмісного мономера становить 0.71, який істотно відрізняється від одиниці. Це відхилення пов'язано з тим, що слабоінгібований механізм полімеризації для ПА реалізується значно меншою мірою, ніж для пероксидовмісних мономерів алкеналкінного ряду.