

УДК 541.18.05:541.651

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СТРОЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ «СИНЕГО СЕРЕБРА»

Л.И. Лопатина, В.Г. Сергеев

(кафедра коллоидной химии, кафедра высокомолекулярных соединений;
e-mail: larisa_iv@mail.ru)

Методами оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показано, что строение макромолекул и молекулярная масса полиакриловой кислоты оказывают существенное влияние на синтез и стабилизацию «синего серебра».

Ключевые слова: молекулярный вес, строение, полиакриловая кислота, «синее серебро».

При получении наночастиц металлов широко используют высокомолекулярные соединения, выступающие в качестве стабилизирующих добавок [1–3]. При этом макромолекулы полимера влияют на процесс роста частиц, контролируя их размер и форму [4]. Известно, что полиакриловая кислота эффективно связывает катионы серебра, формируя «микрореактор», в котором происходит их восстановление и стабилизация последовательно формирующихся кластеров и наночастиц металла [5]. При восстановлении катионов серебра в водных растворах полиакрилата формированию наночастиц предшествует образование стабильного комплекса кластеров серебра с полиакрилат-анионом – «синего серебра» [6–11]. Окрашенный в ярко-синий цвет комплекс формируется непосредственно в процессе химического восстановления при низких концентрациях восстановителя [12–13].

В настоящей работе методами оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние молекулярной массы и строения полиакриловой кислоты на синтез кластеров серебра, образующихся в слабощелочных водных растворах при восстановлении катионов серебра в условиях недостатка борогидрида натрия.

Экспериментальная часть

В работе использовали линейную полиакриловую кислоту (ПАК) молекулярной массы 450000, 250000, 100000, 15000 и 2000 («Aldrich Chemical Co.») и звездообразную ПАК с молекулярной массой 190000, 59000 и 33000, любезно предоставленную профессором А. Мюллером (Университет Байройта, Германия), AgNO_3 («х.ч.»), NaBH_4 (99%, «Aldrich Chemical

Co.»), NaOH («х.ч.»). Реакцию восстановления катионов серебра проводили на воздухе при комнатной температуре по следующей методике. В водный раствор, содержащий 2×10^{-3} М ПАК и $3,5 \times 10^{-4}$ М AgNO_3 (значение pH доведено до 9,0 с помощью 0,1 М раствора NaOH), при интенсивном перемешивании добавляли рассчитанное количество ледяного свежеприготовленного раствора NaBH_4 . Концентрация борогидрида натрия в реакционной смеси составляла 10^{-5} М. После введения восстановителя перемешивание продолжали в течение 1 ч. Во всех реакционных системах отношения концентраций карбоксилатных групп к ионам Ag^+ и катионов Ag^+ к борогидриду были постоянными и составляли $\text{COO}^-/\text{Ag}^+ = 5,7$ и $\text{Ag}^+/\text{BH}_4^- = 35$.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Perkin Elmer Lambda 19» (США), используя стеклянную кювету толщиной 1 см. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе «Zeiss SEM 902» (Германия). Образцы для ПЭМ готовили нанесением капли реакционной системы на медные сетки с углеродной подложкой при последующем высушивании на воздухе.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения реакционных систем, полученных по окончании восстановления катионов серебра борогидридом натрия в присутствии линейной ПАК различной молекулярной массы. Спектры зарегистрированы через 1 ч после добавления восстановителя в реакционную смесь. Видно, что в присутствии ПАК с молекулярной массой от

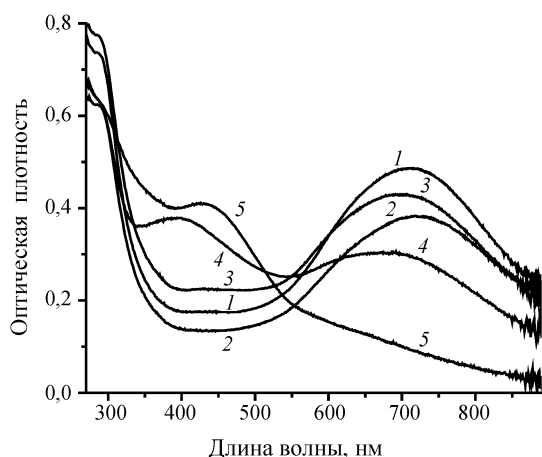


Рис. 1. Спектры поглощения систем, полученных при восстановлении катионов серебра в присутствии линейной ПАК различной молекулярной массы: 450000 (1), 250000 (2), 100000 (3), 15000 (4) и 2000 (5)




100000 до 450000 (рис. 1, кривые 1–3) в спектре появляются полосы поглощения при 270–290 нм, а также полоса поглощения в длинноволновой области при $\lambda > 650$ нм. Полученные оптические спектры являются характерными для «синего серебра». По литературным данным полосы поглощения в УФ-области можно отнести к продуктам димеризации частиц Ag_4^{2+} [7, 14, 15], а длинноволновое поглощение – к комплексам кластеров состава Ag_m^{n+} ($m \geq 8$, $n \leq 4$) с карбоксилатными группами полимерного лиганда ПАК [7, 15]. Спектральная картина значительно изменяется при использовании ПАК с молекулярной массой < 100000 . Как показано на рис. 1 (кривые 4, 5), уменьшение молекулярной массы ПАК приводит к значительным изменениям в оптических спектрах. В присутствии ПАК с молекулярной массой 15000 пропадает полоса в области 270–290 нм, появляется

новая полоса поглощения с максимумом в области 400 нм, а также наблюдаются коротковолновое смещение и уменьшение интенсивности длинноволнового поглощения. Такие изменения в спектре указывают на то, что в системе одновременно существуют кластеры, входящие в состав «синего серебра», и непосредственные предшественники наночастиц серебра – слабо заряженные или нейтральные кластеры [14]. Дальнейшее снижение молекулярной массы полимерного стабилизатора до 2000 приводит к тому, что в оптическом спектре наблюдается поглощение только в области 430 нм, которое можно отнести к наночастицам золы серебра с размерами 5–25 нм (рис. 1, кривая 5) [16]. Таким образом, совокупность приведенных спектральных данных указывает на то, что при низких концентрациях восстановителя «синее серебро» образуется в присутствии ПАК молекулярной массой, большей 15000. Основываясь на предположении [9, 10, 12, 17], что образование «синего серебра» связано с формированием непрерывной линейной последовательности положительно заряженных кластеров и катионов серебра на полимерной матрице, можно заключить, что, действительно, для образования такой последовательности макромолекулы ПАК должны обладать определенной молекулярной массой. Однако оказалось, что помимо молекулярной массы существуют и другие факторы, которые влияют на формирование «синего серебра».

Рассмотрим эволюцию спектров поглощения реакционных систем, полученных по окончании восстановления катионов серебра борогидридом натрия в присутствии звездообразных ПАК, характеристики которых приведены в таблице.

На рис. 2 приведены спектры поглощения систем, полученных при химическом восстановлении катионов

Характеристики звездообразных ПАК

Звездообразная ПАК, схематическое изображение	Степень полимеризации индивидуального луча	Количество лучей	Молекулярная масса
(ПАК ₁₂₅) ₂₁ 	125	21	190000
(ПАК ₁₀₀) ₈ 	100	8	59000
(ПАК ₉₀) ₅ 	90	5	33000

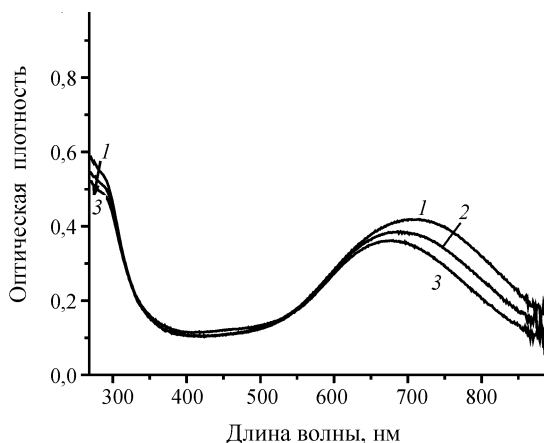


Рис. 2. Спектры поглощения систем, полученных при восстановлении катионов серебра в присутствии звездообразной ПАК различной молекулярной массы: 190000 (1), 59000 (2), 33000 (3)

серебра борогидридом натрия в присутствии звездообразных ПАК различной молекулярной массы. Видно, что независимо от молекулярной массы звездообразной ПАК во всех спектрах наблюдается длинноволновое поглощение в области $\lambda > 650$ нм и слабо выраженное плечо при 290 нм, что характерно для «синего серебра» (рис. 2, кривые 1–3). С увеличением молекулярной массы максимум поглощения полосы смещается в длинноволновую область от 680 к 715 нм при незначительном увеличении интенсивности поглощения. Смещение полосы может быть связано с увеличением длины кластерной цепочки [17], и в соответствии с этим небольшой рост интенсивности поглощения – с повышением концентрации кластеров, взаимодействующих с полимерным анионом в «синем серебре». Таким образом, в присутствии звездообраз-

ной ПАК, в отличие от линейной, удается синтезировать «синее серебро» при молекулярной массе гораздо меньше, чем 100000. По-видимому, молекулы звездообразных ПАК имеют более высокую локальную пространственную плотность карбоксилатных групп в макромолекулярном клубке, которая обеспечивает благоприятные условия для формирования «синего серебра».

На рис. 3 представлены электронные микрофотографии «синего серебра», полученного в присутствии линейной ($M_w = 250000$) (а) и звездообразной ($M_w = 190000$) (б) ПАК. Видно, что в обоих образцах присутствуют главным образом изолированные частицы. Сравнение микрофотографий (рис. 3) показывает, что в образцах, стабилизированных звездообразной ПАК, частицы имеют меньшие размеры (в среднем 40 нм), чем в системах с линейной (в среднем 100–200 нм). При этом на оптических спектрах этих же систем отсутствуют пики поглощения в области 400 нм, характерные для наночастиц. Размеры частиц, определенные по электронным микрофотографиям, могут быть завышены из-за формирования агрегатов при взаимодействии положительно заряженных кластеров серебра с несколькими полимерными цепями в процессе приготовления образцов [12]. По-видимому, именно этим объясняется различие спектроскопических и электронномикроскопических данных.

Таким образом, по совокупности приведенных данных можно заключить, что при получении «синего серебра» не только молекулярная масса, но и строение макромолекул стабилизатора играют существенную роль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкой академии наук проект SFB 481 (подпроект В7).

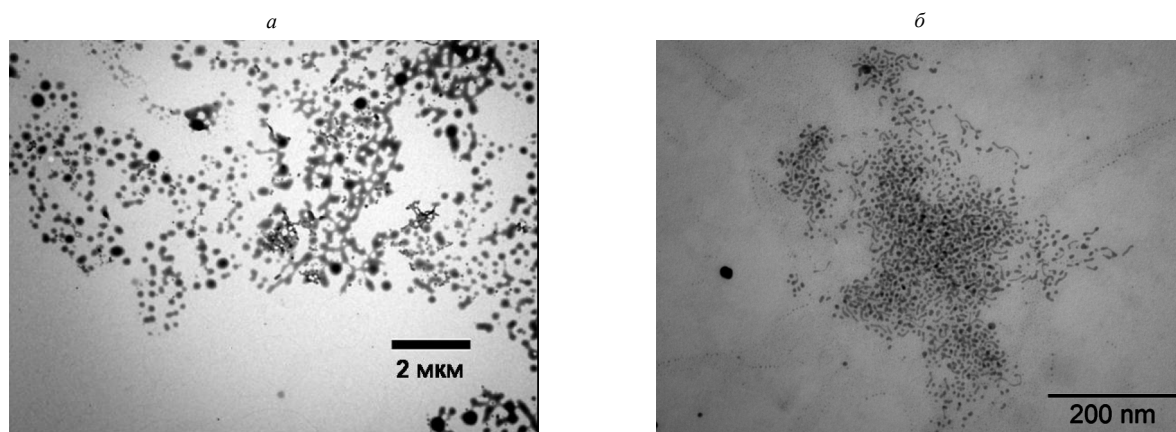


Рис. 3. Электронные микрофотографии систем, полученных при восстановлении катионов серебра в присутствии линейной ПАК молекулярной массы 250000 (а) и звездообразной ПАК молекулярной массы 190000 (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henner D.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимера-ми. М., 1986.
2. *Помогайло А.Д.* Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
3. *Fendler J.H.* // Chem.Mater. 1996. **8**. P. 1616.
4. *Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. **39**. С. 323.
5. *Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. **42**. С. 1069.
6. *Mostafavi M., Keghouche N., Delcourt M.-O.* // Chem. Phys. Lett. 1990. **169**. P. 81.
7. *Belloni J., Mostafavi M., Remita H. et al.* // New J. Chem. 1998. **22**. P.1239.
8. *Ершов Б.Г., Карташев Н.И.* // Изв. РАН. Сер.хим. 1995. № 1. С. 35.
9. *Ershov B.G., Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1998. **102**. P. 10663.
10. *Ershov B.G., Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1998. **102**. P. 10667.
11. *Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 129.
12. *Сергеев Б.М., Лопатина Л.И., Прусов А.Н., Сергеев Г.Б.* // Коллоид. журн. 2005. **67**. С. 79.
13. *Сергеев Б.М., Лопатина Л.И., Прусов А.Н., Сергеев Г.Б.* // Коллоид. журн. 2005. **67**. С. 243.
14. *Ершов Б.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 1.
15. *Remita S., Orts J.M., Feliu J.M. et. al.* // Chem. Phys. Lett. 1994. **218**. P. 115.
16. *Карпов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск, 2003.
17. *Ершов Б.Г., Сухов Н.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1429.

Поступила в редакцию 19.10.09

THE EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT AND STRUCTURE OF POLYACRYLIC ACID ON THE FORMATION OF “BLUE SILVER”

L.I. Lopatina, V.G. Sergeyev

(Division of Colloid Chemistry)

By UV-spectroscopy it was shown that the molecular weight and structure of polyacrylic acid significantly influence on the formation and stabilization of “blue silver”.

Key words: *molecular weight, structure, polyacrylic acid, “blue silver”.*

Сведения об авторах: *Лопатина Лариса Ивановна* – доцент кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (larisa_iv@mail.ru); *Сергеев Владимир Глебович* – вед. науч. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sergeyev@libro.genebee.msu.su).