

Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, І.З. Дзяман, Ю.В. Клим, В.Й. Скорохода  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

*О Семенюк Н.Б., Костів У.В., Дзяман І.З., Клим Ю.В., Скорохода В.Й., 2014*

Досліджено закономірності одержання наночастинок срібла реакцією відновлення його з солей полівінілпіролідонем без використання традиційних відновників, зокрема токсичних. Встановлений вплив природи солі аргентуму, середовища, молекулярної маси полівінілпіролідону на розмір наночастинок.

**Ключові слова:** полівінілпіролідон, наночастинок срібла, солі аргентуму, середній діаметр частинок.

The regularities of receiving the silver nanoparticles by reaction of silver restoring from salts with polyvinylpyrrolidone without using the conventional restoring agents, including toxic substances, were researched. The influence of silver salt nature, medium, polyvinylpyrrolidone molecular weight on the size of nanoparticles was determined.

**Key words:** polyvinylpyrrolidone, silver nanoparticles, silver salts, average diameter of particles.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Наночастинок срібла мають антисептичні властивості і ефективно використовуються у різних галузях техніки, промисловості косметики, побутової хімії, харчової промисловості, водопідготовки як консерванти різні функціональні добавки, антисептичні засоби, а також у медицині, ветеринарії, у фармацевтичній галузі – для виготовлення (гідро)гелів, плівок для лікування опіків та ран, композиційних імплантів, мазей, спреїв, просочень для серветок тощо [1, 2]. Одними з найважливіших вимог до таких частинок є нетоксичність, седиментаційна та хімічна стійкість. У зв'язку з цим розроблення нових способів одержання наночастинок срібла без використання токсичних реагентів є актуальним завданням. Перспективним з цього погляду вбачається використання як відновника біосумісного полівінілпіролідону (ПВП) [3], який одночасно виконував функцію стабілізатора наночастинок.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Повідомляється про спосіб одержання наночастинок срібла реакцією відновлення, який включає приготування розчинів солі аргентуму та відновника, змішування розчинів та витримання їх у темряві без перемішування [4]. Як солі аргентуму використовують аргентуму ацетат та аргентуму метакрилат, як відновники – третинні аміни, як розчинники – трихлористий метан, дихлоретилен, диметилформаїд. Інші автори отримали наночастинок срібла реакцією відновлення, який включає приготування розчинів стабілізатора наночастинок, солі аргентуму та відновника, змішування розчинів та витримання їх у темряві без перемішування [5]. Як сіль аргентуму використовують гомогенні розчини комплексу

водорозчинних солей аргентуму з алканоламінами (моноетаноламіном, діетаноламіном, триетаноламіном, дізопропаноламіном), як відновник – аскорбінову кислоту. Однак ці способи багатостадійні, передбачають використання токсичних амінів та розчинників, а отримані частинки срібла мають форму волокон або смужок великих розмірів (10...20 мкм) і не є седиментаційно стійкими у стані дисперсії у розчинниках.

**Мета роботи** – отримати наночастинки срібла з його солей реакцією відновлення полівінілпіролідом та дослідити вплив природи солі аргентуму, середовища, молекулярної маси ПВП на розмір наночастинок.

**Експериментальна частина.** Для досліджень використовували ПВП високого очищення торгової марки AppliChem GmbH з молекулярною масою  $1...3 \cdot 10^4$ , аргентуму нітрат та аргентуму ацетат марки *ч.д.а.* Електронно-мікроскопічні дослідження зразків дисперсій колоїдного срібла здійснювали з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEOL JEM 200 CX. Середній розмір часток срібла і стандартне відхилення розмірів частинок були визначені аналізом зображень мікрофотографій цих дисперсій із використанням для оброблення даних програми Atlas.

**Результати та їх обговорення.** Реакцію відновлення здійснювали у темряві у модельних водних і водно-спиртових середовищах. При цьому реакційна суміш перетворюється у дисперсію наночастинок срібла.

Якісним підтвердженням одержання наночастинок срібла є забарвлення розчинів у кольори від сірого до темно-коричневого залежно від кількості утворених наночастинок, їх розмірів та форми, що свідчить про утворення стабільних колоїдів срібла. За візуальним аналізом оптичних характеристик отриманих дисперсних срібних колоїдів можна говорити про істотний вплив молекулярної маси ПВП на реакцію відновлення срібла, зокрема у присутності ПВП ММ  $3 \cdot 10^4$  утворюється оптично непрозора дисперсія темно-коричневого кольору, а у разі осадження у присутності ПВП ММ  $10^4$  – дисперсія срібно-сірого кольору. Із підвищенням молекулярної маси ПВП забарвлення розчинів інтенсивніше, що непрямо свідчить про більшу активність ПВП вищої молекулярної маси у реакції відновлення.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень показують, що з аргентуму нітрату утворюються колоїдні розчини, які складаються з наночастинок різних форм та розмірів, причому значну частку становлять частинки поліедричної (округлої або псевдосферичної) форми, у вигляді трикутних призм, а також у формі багатогранників різного розміру (рис. 1). Дуже важливим є те, що частинки у колоїді не утворюють агрегатів, а залишаються відокремленими протягом тривалого часу навіть за відсутності додаткових стабілізаторів.

Підтвердженням утворення срібла за цією реакцією є наявність в УФ-спектрі поглинання характерного піка з максимумом в області  $\approx 430...440$  нм (рис. 2).

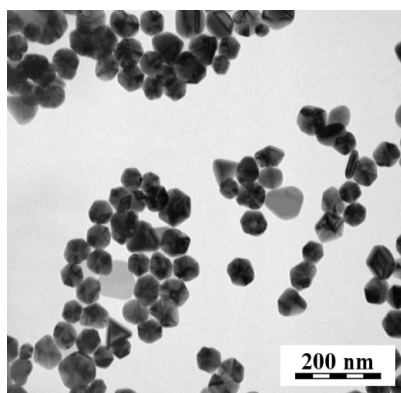


Рис. 1. ТЕМ фотографії наночастинок срібла.  
 $[AgNO_3]:[PVP]:[H_2O] = 1:10:50$  мас.ч.,  $M_{PVP} = 10^4$ ,  
 $T = 348$  К, тривалість реакції – 1 год

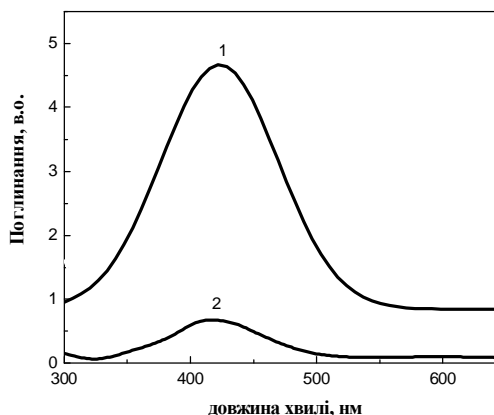


Рис. 2. Фрагмент УФ- спектрів розчину продуктів взаємодії  $AgNO_3$  з ПВП.  $M_{PVP}$ :  
1 –  $3 \cdot 10^4$ ; 2 –  $10^4$

Відомо, що електричні, термодинамічні та хімічні властивості наносистем залежать від розмірних характеристик наночастинок. Тому контроль їхньої морфології та розмірів є важливим завданням. Умови синтезу і хімічна природа реагентів безпосередньо впливають на розмір, форму наночастинок та їхню полідисперсність. Результати електронно-мікроскопічних досліджень показують, що на відміну від аргентуму нітрату у випадку використання аргентуму ацетату утворені наночастинки мають переважно сферичну форму (рис. 3).

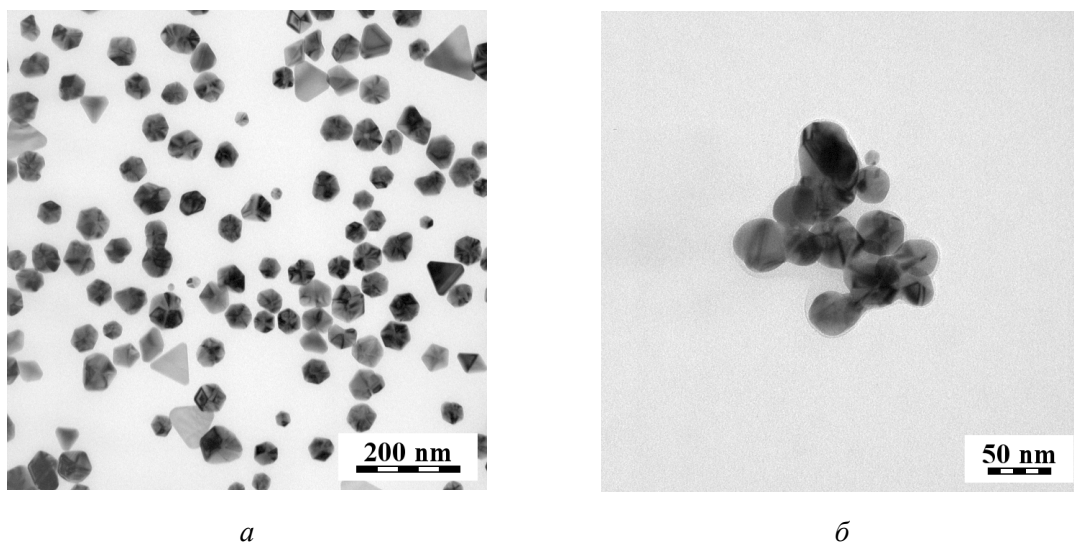


Рис. 3. ТЕМ фотографії колоїду з наночастинками срібла, отримані з аргентуму нітрату (а) і аргентуму ацетату (б) у розчині ПВП:  $[AgNO_3]:[PVP]:[H_2O] = 1:10:10$  мас.ч.,  $M_{PVP} = 10^4$ ,  $T = 348$  К, тривалість реакції – 1 год

Результати досліджень впливу ММ ПВП на гранулометричний склад частинок срібла графічно подані у вигляді кривих розподілення, що показує частку окремих фракцій у матеріалі (рис. 4). Фракцію показано на графіках значенням, що відповідає середньому діаметру частинок у ній.

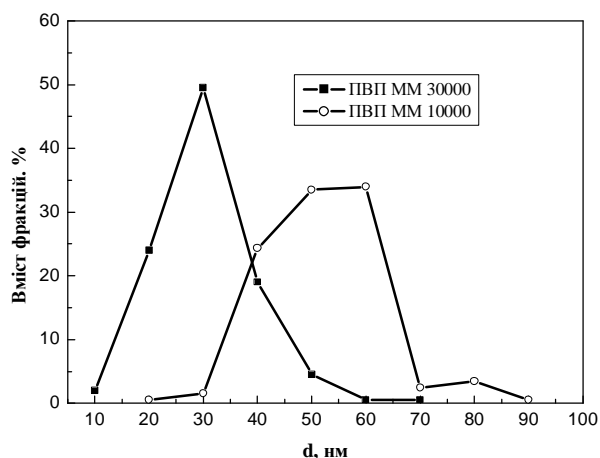


Рис. 4. Гранулометричні криві наночастинок срібла залежно від молекулярної маси ПВП

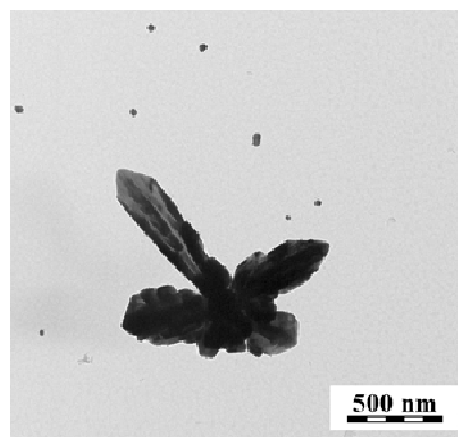


Рис. 5. ТЕМ фотографії наночастинок і нанокристала срібла:  $[AgNO_3]:[PVP] = 5:10$  мас.ч.;  $M_{PVP} = 3 \cdot 10^4$

Частинки більшого діаметра формуються у випадку використання ПВП ММ  $10^4$ , а вузьке розподілення за розмірами спостерігається для ПВП ММ  $3 \cdot 10^4$ . У разі застосування ПВП вищої молекулярної маси можна стверджувати, що він, окрім як відновник наночастинок срібла, відіграє роль стабілізатора, який створює структурно-механічний бар'єр, що запобігає агрегації частинок та сприяє їхній кращій стабілізації.

Частинки малих розмірів, але з широким розподіленням за розмірами, утворюються за співвідношення (ПВП ММ  $3 \cdot 10^4$ ): $(AgNO_3) = 20:1$  мас.ч. Зі зменшенням цього співвідношення

стабілізація наночастинок послаблюється, що спричиняє їхню агрегацію і утворення нанокристалів з розміром у кілька сотень нанометрів (рис. 5).

Істотно впливає на кінетику відновлення і розмір наночастинок срібла природа середовища (рис. 6).

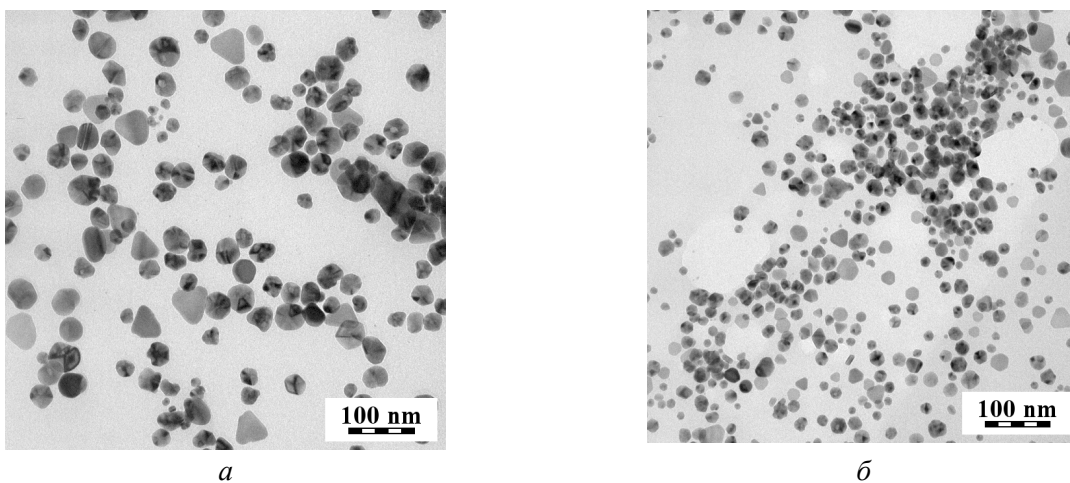


Рис. 6. ТЕМ фотографії наночастинок срібла, отриманих:  
а – у воді; б – у водно-етанольній суміші

У воді отримали частинки значно більшого розміру, ніж у випадку водних розчинів етанолу. Найоднорідніші за розмірами наночастинок срібла одержані за масового співвідношення вода:ПВП:AgNO<sub>3</sub> = 50:10:1 (рис. 7).

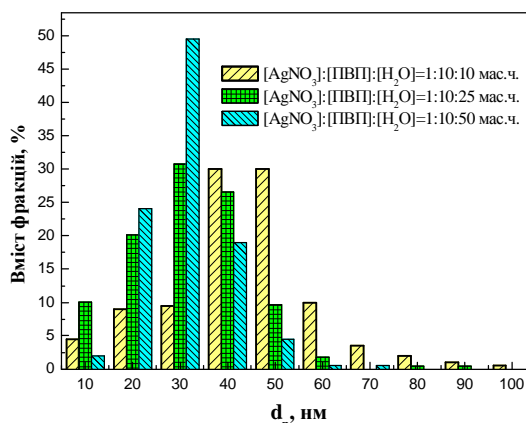


Рис. 7. Вплив кількості води на розподілення частинок срібла за фракціями

Отже, підбором природи реагентів і середовища можна направлено змінювати розміри наночастинок срібла, що утворюються.

**Висновок.** Виконані дослідження дали змогу встановити основні закономірності одержання наночастинок срібла відновленням його з солей за допомогою полівінілпіролідону без використання токсичних відновників у водних і водно-спиртових розчинах і визначити вплив природи та співвідношення вихідних компонентів на розмір наночастинок.

1. Murali Y., Vimala K. Controlling of silver nanoparticles structure by hydrogel network // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2010. – Vol.342. – P.73–82. 2. Kan-Sen Ch., Chiong-Yuh R. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method // *Materials Chemistry and Physics.* – 2000. – Vol. 64.– P.241–246. 3. Skorokhoda V., Semenyuk N., Kostiv U. Suberlyak O. Peculiarities of filled porous hydrogels production and properties // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2013. – V.7, N1. – P.95–99. 4. Гресь О.В., Лебедев Є.В., Климчук В.О., Матюшов В.Ф., Головань С.В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла // *Укр. хім. журнал*, 2009. - Т.75, №5. - С.55–59. 5. Howard D. Glicksman. Process for making finely divided, dense packing, spherical shaped silver particles // *Пат. США 5389122 А. Заявл. 25.01.94. Опубл. 14.02.95.*