

## СИНТЕЗ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МИЦЕЛЛАХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© О. И. Кропачева<sup>1</sup>, Е. В. Николайчикова<sup>1</sup>, Д. А. Жеребцов<sup>2</sup>, С. Е. Працкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Челябинский государственный университет,  
454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, д. 129

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный (научно-исследовательский) университет,  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76  
E-mail: koi@csu.ru

Поступила в Редакцию 5 сентября 2022 г.

После доработки 12 января 2023 г.

Принята к публикации 5 февраля 2023 г.

*Изучено стабилизирующее действие сополимера на основе блока поливинилацетата, полученного контролируемой радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи, и поли-N-винилпирролидона в отношении частиц серебра в водно-органических средах. Показано, что мицеллы, образованные блок-сополимером, могут выступать в качестве реакторов для синтеза частиц серебра путем восстановления ранее внедренной в них соли. Определены размеры мицелл, полученных на их основе частиц золя серебра и размеры частиц металла после удаления полимера на подложке из графита. Выявлены условия получения сферических частиц серебра диаметром не более 100 нм однородного дисперсного состава. Установлена каталитическая активность композитов, формируемых на основе изученных систем на поверхности терморасширенного графита, в реакции окисления красителя пирокатехинового фиолетового.*

Ключевые слова: поливинилацетат; блок-сополимер; мицеллы; серебро; каталитическая активность  
DOI: 10.31857/S0044461822100036; EDN: ACEXXV

Особенностью амфифильных привитых и блок-сополимеров является способность химически различных блоков к микрофазному разделению, что в селективных растворителях приводит к формированию мицеллоподобных структур по типу ядро–оболочка, пригодных для введения в них ионов металлов с дальнейшим формированием упорядоченных структур [1, 2]. Как правило, блок полимера, образующего «ядро» мицелл, содержит функциональные группы или гетероатом, способствующий их координации с ионом металла [3–5].

Упорядоченные структуры наночастиц металлов, сформированные на подложках различной природы с участием блок-сополимеров, обладают оптическими, каталитическими, магнитными и другими свойствами, которые зависят от состава, размеров частиц, а также от расстояния между ними. Такие наноструктурированные системы могут быть использованы в

качестве рабочих элементов при создании твердотельных химических и биологических сенсоров, каталитических систем и других устройств [6, 7].

В последние годы были разработаны методы синтеза сополимеров блочной структуры, которые позволяют получать полимеры с заданной архитектурой и мономерным составом, отличающиеся однородным дисперсным составом. Одним из таких методов является контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи [8, 9]. Интерес представляет синтез сополимеров на основе поливинилацетата, характеризующегося хорошей пленкообразующей способностью и растворимостью во многих полярных растворителях, для получения клеев, пропиток, загустителей и стабилизаторов, используемых в водно-органических средах.

Цель работы — изучение стабилизирующего действия блок-сополимера амфифильного строения

(поливинилацетат-*b*-поливинилпирролидон) в отношении частиц золь серебра в водно-органических средах с последующим их нанесением на твердую поверхность и оценка каталитической активности полученных композитов в реакциях окисления органических молекул.

### Экспериментальная часть

Используемый в работе сополимер получали путем радикальной полимеризации *N*-винилпирролидона (99%, Alfa Aesar, кат. номер L04893) в присутствии инициатора 2,2'-диазоизобутиронитрила (х.ч., ООО «Кемикал Лайн») и полимерного агента обратимой передачи цепи, синтезированного методом контролируемой радикальной полимеризации винилацетата (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер V1503) по методике [10] с использованием дибензилтретиокарбоната, при температуре 60°C в течение 8 ч. Дибензилтретиокарбонат синтезировали по методике [11] с использованием Na<sub>2</sub>S (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), трибутилметиламмония хлорида (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 70444) и сероуглерода (99.9%, Acros Organics, кат. номер 16771) с последующим добавлением бензилхлорида (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 185558). Идентификацию дибензилтретиокарбоната проводили методом <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии с использованием спектрометра Bruker DRX-400, растворитель — дейтерированный диметилсульфоксид (Sigma-Aldrich, кат. номер 492272), рабочая частота — 100 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан (99.9%, Sigma-Aldrich, кат. номер T24007). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 40.45 (—CH<sub>2</sub>—), 127.99, 128.60, 129.22, 130.17 (C<sub>Ar</sub>), 222.56 (=C=S).

С целью сравнения полученного блок-сополимера и гомополимера поли-*N*-винилпирролидон синтезировали одновременно с сополимером в аналогичных условиях, но без добавления поливинилацетата.

ИК-спектры продукта сополимеризации, поли-*N*-винилпирролидона и поливинилацетата регистрировали на ИК-спектрометре Nicolett FTIR (Agilent) в режиме пропускания в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, количество сканов — 64. Молекулярные массы полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии на оригинальной колонке (стеклянная трубка 400 × 15 мм, заполненная стирагелем марки Полисорб-1 (ООО «НПО «ЭкоХимАналит»)), элюент — диоксан (ч.д.а., АО «Вектон»), очищенный от примесей по методике [12], скорость элюирования 0.5 мл·мин<sup>-1</sup>, спектрофотометрическое детектирование при длине волны

274 нм. Калибровку колонки проводили по узкодисперсным стандартам полистирола (Alfa Aesar, кат. номера 41930–41932, 43152).

Мицеллы получали путем добавления в растворы сополимера в органическом растворителе — ацетоне, ацетонитриле, этаноле (все растворители ч.д.а., АО «Вектон») — дистиллированной воды (аквадистиллятор ДЭ-4ТЗМОИ, ОАО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов») до устойчивого помутнения в объемных соотношениях 1:1, 1:3. Концентрация сополимера не превышала 1 г/100 мл, что обусловлено его растворимостью в используемых растворителях. В мицеллы вводили AgNO<sub>3</sub> (х.ч., АО «Вектон») в количестве 0.2 и 0.02 М и через 1 сут добавляли гидразин гидрат (98%, АО «Вектон») в стехиометрических количествах при температуре 60°C и постоянном перемешивании в течение 30 мин.

Размеры мицелл сополимера и золь серебра определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Microtrack Nanotrac 253 Ultra (Microtrack Inc.) с мощностью лазерного луча 3 мВт, длина волны 780 нм. Расчет проводили с использованием программного комплекса MicroFLEX 5.4.

Измерения ζ-потенциала полимерных частиц проводили в 0.01 М растворах KCl (х.ч., АО «Вектон») в водно-органических смесях при температуре 20°C с использованием прибора Photocor Compact-Z (ООО «Фотокор»).

Композиты готовили осаждением серебра из исходного и разбавленного в 10 раз смесью вода-растворитель золь на частицы терморасширенного графита в соотношении 10 мл золя/0.1 г графита с последующей выдержкой без доступа света в течение 3 сут. Далее композиты отделяли от раствора фильтрованием, промывали водой и удаляли полимер прокаливанием при температуре 500°C в течение 30 мин.

Терморасширенный графит готовили интеркалированием графита марки ТГ-1 (ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат») олеумом (20%, х.ч., АО «Челябинский цинковый завод») с последующим расширением при температуре 850–900°C в течение 2 мин.

Размеры частиц серебра на поверхности графита определяли методом сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM 7100F). Концентрацию нанесенных на твердую поверхность частиц рассчитывали по разности исходной концентрации серебра и после извлечения графита, которую определяли титриметрически методом Фольгарда с роданидом калия (ч.д.а., АО «Вектон»).

Каталитическую активность полученных композиций в реакции окисления красителя пирокатехинового фиолетового определяли методом спектрофотометрии (ПЭ-5300 ВИ, ООО «Экохим»), непрерывно измеряя оптическую плотность аликвоты 4.5 мл раствора, содержащего пирокатехиновый фиолетовый (ч.д.а., «АО Вектон»),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ч.д.а., «АО Вектон») и  $\text{HNO}_3$  (х.ч., АО «Вектон»), в присутствии  $3.5 \pm 0.5$  мг серебросодержащего композита при длине волны 340 нм в течение 2 ч. Раствор красителя готовили смешением 0.5 мл 0.001 М раствора пирокатехинового фиолетового, 1.0 мл 0.01 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 4.0 мл 0.01 М раствора  $\text{HNO}_3$ , разбавляя водой до метки 25 мл [13].

Процессы, протекающие в растворах пирокатехинового фиолетового, рассматривали как реакции первого порядка. Эффективные константы их скоростей на каждой из двух стадий рассчитывали из соответствующего кинетического уравнения, исходя из начальной и текущей концентрации красителя в растворе.

### Обсуждение результатов

Доказательство блочного строения сополимера, полученного методом радикальной полимеризации

N-винилпирролидона с использованием поливинилацетата в качестве агента обратимой передачи цепи, проводили методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре сополимера регистрируются полосы поглощения как поливинилацетата, так и поли-N-винилпирролидона (рис. 1).

После кипячения средняя молекулярная масса поливинилацетата уменьшилась от 60 000 до 20 000 г·моль<sup>-1</sup> (рис. 2), что является доказательством наличия в его составе активного центра, который способен инициировать процесс радикальной полимеризации блока N-винилпирролидона [10].

В исследуемых системах при соотношении вода–органический растворитель 1:1 обнаружены два типа агрегатов: как небольшие частицы диаметром 10–70 нм, так и более крупные размером от 1 до 6 мкм (рис. 3). В водно-ацетонитрильной смеси содержание малых частиц заметно выше (количество частиц диаметром более 1 мкм не превышает 2%), чем в других водно-органических смесях.

С повышением доли воды в системе вода–ацетонитрил растворимость сополимера уменьшается, а размеры и доля крупных агрегатов увеличиваются (рис. 3). По этой причине для получения золь серебра с наименьшими размерами частиц были выбраны

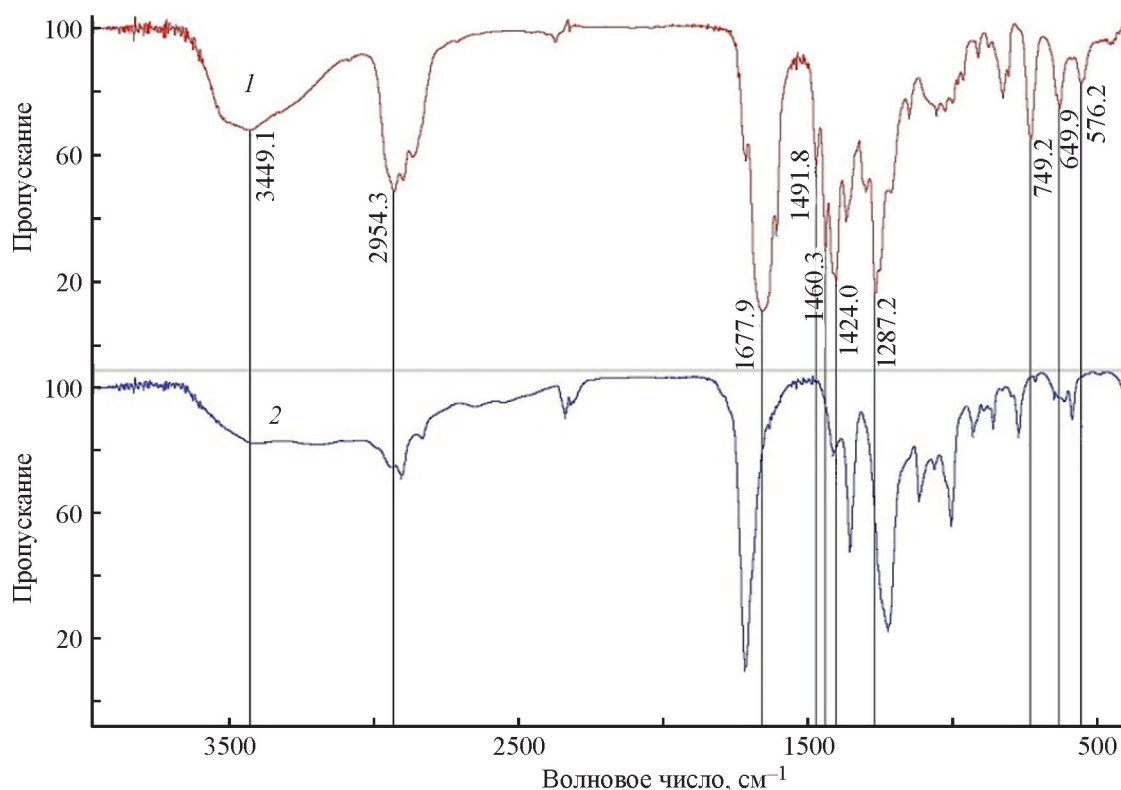


Рис. 1. ИК-спектры блок-сополимера винилацетата и N-винилпирролидона (1) и поливинилацетата (2) (вертикальные линии — полосы поглощения поли-N-винилпирролидона).

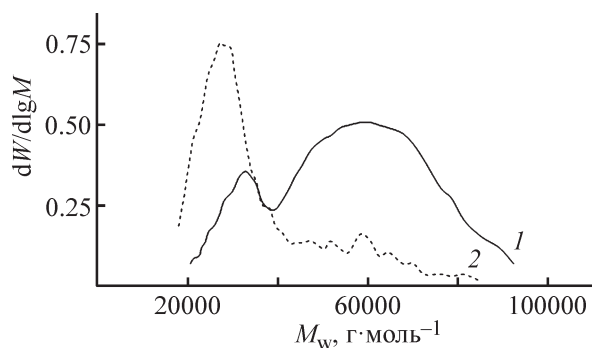


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения исходного поливинилацетата (1) и этого же образца после кипячения с избытком 2,2'-диазоизобутиронитрила (2).

системы на основе смесей вода–растворитель в соотношении 1:1.

Размеры частиц поли-N-винилпирролидона, синтезированного в тех же условиях, что и блок N-винилпирролидона в составе сополимера, в исследуемых водно-органических смесях также находятся в пределах значений от 20 нм до 6 мкм, но образующиеся агрегаты характеризуются большей дисперсностью.

Величина  $\xi$ -потенциала поверхности частиц поли-N-винилпирролидона, определенного методом

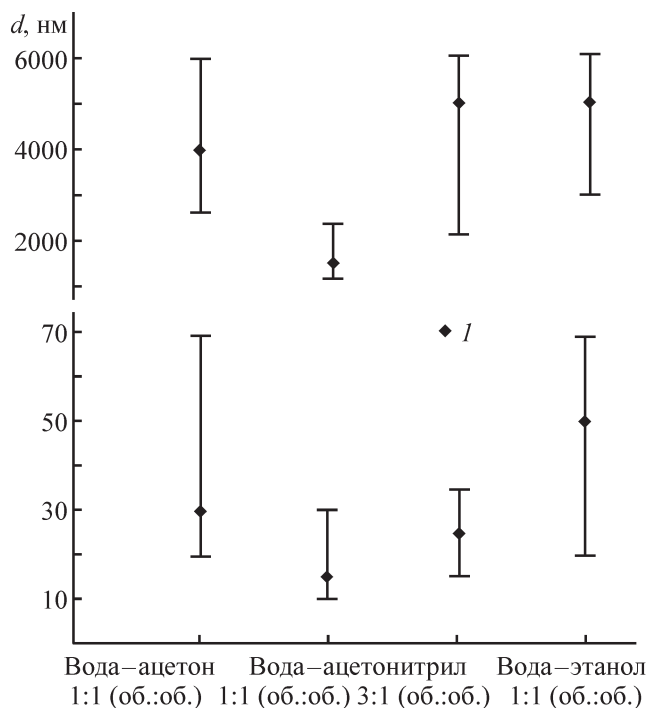


Рис. 3. Размеры мицелл сополимера в водно-органических смесях (I — мода распределения частиц по размерам).

динамического светорассеяния в смеси вода–ацетонитрил (1:1) в присутствии 0.01 М КСl, составляет от  $-4$  до  $-5$  мВ, что согласуется с данными [14]. Для частиц блок-сополимера эта величина не была определена, что свидетельствует об определяющем влиянии природы растворителя на размеры образующихся агрегатов.

Размеры частиц золя также зависят от концентрации серебра (рис. 4). Так, если в смеси вода–ацетон размеры частиц исходного золя серебра ( $20.0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) составляют  $0.5\text{--}6 \text{ мкм}$ , то при разбавлении золя в 10 раз диаметр частиц уменьшается до  $0.3\text{--}2 \text{ мкм}$ . В водно–ацетонитрильной смеси обнаружены частицы золя диаметром  $0.2\text{--}3 \text{ мкм}$ , в разбавленном золе —  $100\text{--}500 \text{ нм}$ . В системе вода–этанол диаметр частиц составляет  $0.8\text{--}5 \text{ мкм}$ , в разбавленной системе —  $0.5\text{--}2 \text{ мкм}$ . Наиболее вероятный размер частиц золей серебра, полученных в присутствии синтезированного в работе поли-N-винилпирролидона, составил  $1\text{--}2 \text{ мкм}$  независимо от растворителя.

Таким образом, получению однородных, близких к наноразмерным частиц серебра способствует использование водно-ацетонитрильных смесей, а также уменьшение концентрации золя. Предполагаемой причиной является слабая сольватирующая способность акрилонитрила по отношению к наружному блоку поливинилацетата как апротонного растворителя с наименьшей в исследуемом ряду растворителей константой автопротолиза [12], что должно снижать вероятность образования агрегатов крупных размеров [15].

Все частицы серебра, нанесенные на поверхность графита из водно-органических смесей в соотношении 1:1, независимо от природы растворителя имеют

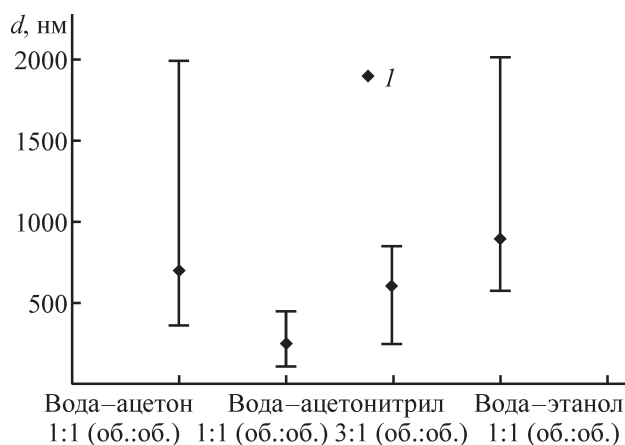


Рис. 4. Размеры частиц золей серебра после разбавления в 10 раз исходных золей (I — мода распределения частиц по размерам).

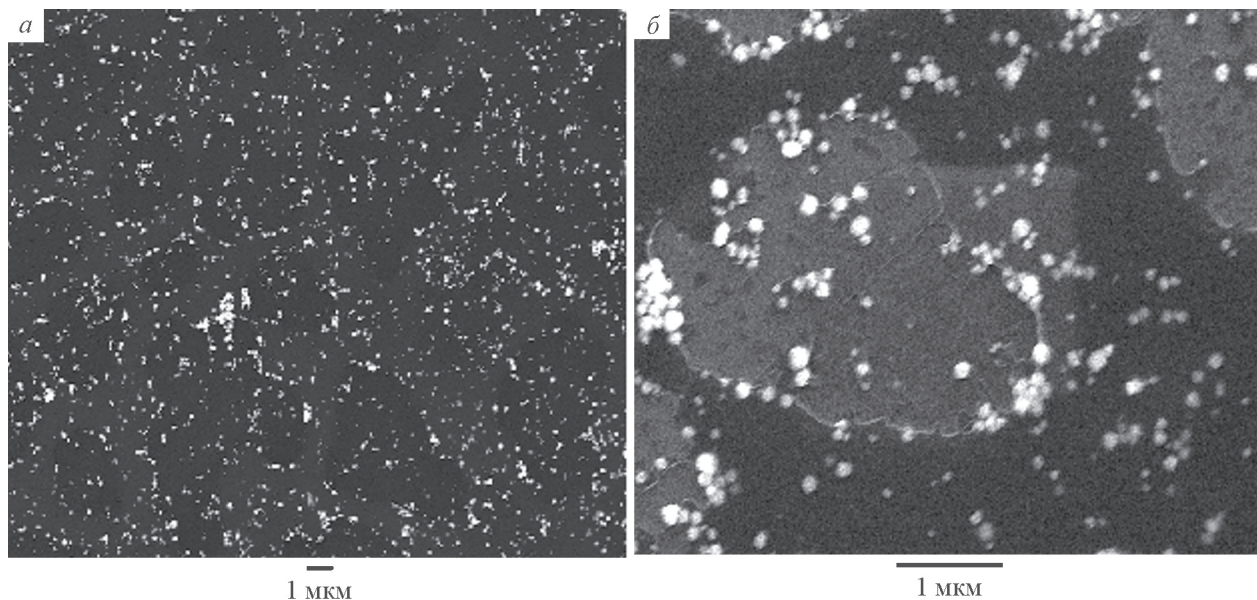


Рис. 5. Микрофотографии частиц серебра на графите, нанесенных из разбавленного ( $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) золя в смеси вода–ацетонитрил 1:1.

близкую к сферической форму, диаметр частиц составляет  $90\text{--}150 \text{ нм}$  (рис. 5). Наиболее однородные по дисперсному составу частицы серебра со средним диаметром  $100 \text{ нм}$  были получены из золя серебра с концентрацией  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  в водно-ацетонитрильной смеси 1:1. Отмечено также, что увеличение содержания воды до 3:1 в данной дисперсной системе приводит к увеличению размеров частиц серебра в  $\sim 2$  раза.

С использованием золя серебра, стабилизированного блок-сополимером винилацетата и N-винилпирролидона в смеси вода–ацетонитрил 1:1, и терморасширенного графита как материала с развитой поверхностью был приготовлен композит с концентрацией частиц серебра  $0.2 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ . Полученный композит использовали в качестве катализатора реакции окисления пирокатехинового фиолетового в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при комнатной температуре и pH 4.0.

Обесцвечивание раствора пирокатехинового фиолетового происходит в присутствии как серебрясодержащего композита, так и немодифицированного терморасширенного графита (рис. 6). На кинетических кривых (рис. 6, кривые 2, 3) выделяются три участка, соответствующие стадиям процесса осветления раствора красителя. Индукционный период (горизонтальные участки), вероятно, обусловлен диффузией и ориентацией объемных молекул красителя с последующей их адсорбцией на поверхности немодифицированного графита. Уменьшение продолжительности индукционного периода и более

высокая скорость процесса осветления раствора в присутствии композита (см. таблицу) свидетельствуют о каталитическом воздействии частиц серебра на реакцию окисления пирокатехинового фиолетового. Замедление реакции окислительной деструкции может происходить в результате блокирования активных центров поверхности композита продуктами окисления красителя.

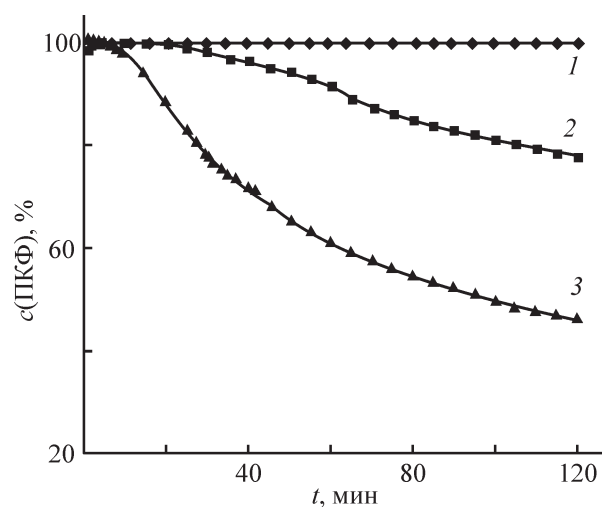


Рис. 6. Кинетика изменения концентрации пирокатехинового фиолетового (ПКФ) в растворе в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  и pH 4.0.

1 — раствор красителя, 2 — раствор красителя + терморасширенный графит немодифицированный, 3 — раствор красителя + серебрясодержащий композит ( $0.2 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Кинетические параметры процесса осветления раствора пирокатахинового фиолетового при температуре 25°C

Условия реакции	Количество прореагировавшего красителя, %, через 2 ч	Индукционный период, мин	Константа скорости $\times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	
			1-я стадия	2-я стадия
Графит терморасширенный	23	35	2.0	2.3
Серебросодержащий композит (0.2 г·г <sup>-1</sup> )	53	10	12.1	5.3

### Выводы

С использованием метода контролируемой радикальной полимеризации синтезировали блок-сополимер винилацетата и N-винилпирролидона, молекулы которого способны образовывать мицеллы в смесях вода–ацетон, вода–этанол, вода–ацетонитрил, что позволяет применять их для синтеза и нанесения субмикрометровых частиц серебра на твердую поверхность. Частицы металла, нанесенные на поверхность графита из золь серебра, стабилизированных блок-сополимером, характеризуются округлой формой и размерами не более 300 нм. Повышению размерной однородности частиц серебра способствует использование водно-ацетонитрильных смесей и увеличение объемной доли растворителя (до 50%). Полученный серебросодержащий композиционный материал может найти применение в процессах очистки промышленных вод от органических красителей.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Кропачева Ольга Игоревна*, к.т.н., зав. кафедрой химической технологии и вычислительной химии ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8664-6248>

*Николайчикова Елена Владимировна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7534-5199>

*Жеребцов Дмитрий Анатольевич*, д.х.н., с.н.с. кафедры материаловедения и физикохимии материалов, с.н.с. научно-образовательного центра «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3368-9858>

*Працкова Светлана Евгеньевна*, к.х.н., доцент кафедры аналитической и физической химии ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5513-1647>

### Список литературы

- [1] *Sarkar B., Alexandridis P.* Block copolymer-nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 40. N 1. P. 33–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009>
- [2] *Товстун С. А., Разумов В. Ф.* Получение наночастиц в обратных мицеллах // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 10. С. 996–1012.  
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154> [*Tovstun S. A., Razumov V. F.* Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 10. P. 953–969.  
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154>].
- [3] *Остаева Г. Ю., Богданов А. Г., Паписов И. М.* Амфифильные полимеры как псевдоматрицы при синтезе металлических золь // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2006. Т. 48. № 4. С. 720–722.
- [4] *Сеньчукова А. С., Михайлова М. Е., Лезов А. А., Лебедева Е. В., Подсевальникова А. Е., Цветков Н. В.* Стабилизация наночастиц серебра в воде катионным сополимером на основе поли(аминоэтилметакрилата) // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 3. С. 338–343. <https://doi.org/10.1134/S002329121903011X> [*Senchukova A. S., Mikhailova M. E., Lesov A. A., Lebedeva E. V., Podseval'nikova A. N., Tsvetkov N. V.* Stabilization of silver nanoparticles in water with a cationic copolymer based on poly(aminoethyl methacrylate) // *Colloid J.* 2019. V. 81. N 3. P. 272–276. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19030116>].
- [5] *Лусс А. Л., Куликов П. П., Кусков А. Н., Штильман М. И.* Амфифильные полимерные наночастицы для генного транспорта на основе сополимеров N-винилпирролидона // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2017. Т. 31. № 11. С. 64–66.
- [6] *Терехин В. В., Дементьева О. В., Рудой В. М.* Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц методами блоксополимерной литографии // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 2. С. 477–494.

- <http://doi.org/10.1070/RC2011v080n05ABEH004183> [Terekhin V. V., Dementjeva O. V., Rudoj V. M. Formation of ordered nanoparticle assemblies by block copolymer lithography methods // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. N 5. P. 453–470. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2011v080n05ABEH004183>].
- [7] Fong W. M., Affam A. C., Chung W. C. Synthesis of Ag/Fe/CAC for colour and removal from methylene blue dye wastewater // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2020. V. 17. P. 3485–3494. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02720-1>
- [8] Черникова Е. В., Лысенко Е. А., Серхачева Н. С., Прокопов Н. И. Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров в процессе гетерофазной полимеризации с обратимой передачей цепи: проблемы, успехи и перспективы // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2018. Т. 60. № 2. С. 296–324. <http://doi.org/10.1134/S2308114718020048>
- [9] Дериков Я. И., Ябланович А. Д., Литманович Е. А., Амарантов С. В., Черникова Е. В., Кудрявцев Я. В. Стабилизация наночастиц золота блок-сополимерами стирола и 4-винилпиридина, синтезированных полимеризацией с обратимой передачей цепи // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2021. Т. 63. № 6. С. 496–508. <http://doi.org/10.31857/S2308113921060085>
- [10] Черникова Е. В., Юлусов В. В., Минеева К. О., Голубев В. Б., Гарина Е. С. Особенности псевдоживой радикальной полимеризации винилацетата в присутствии агентов обратимой передачи цепи // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2011. Т. 53. № 8. С. 1433–1443.
- [11] Черникова Е. В., Потеряева З. А., Беляев С. С., Нифантьев И. Э., Шляхтин А. В., Костина Ю. В., Черевань А. С., Ефимов М. Н., Бондаренко Г. Н., Сивцов Е. В. Контролируемый синтез полиакрилонитрила с помощью псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и его термическое поведение // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2011. Т. 53. № 7. С. 1119–1132.
- [12] Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. С. 72.
- [13] Працкова С. Е., Худайбердина Д. Р. Кинетическое каталитическое определение железа (III) по реакции окисления пирокатехинового фиолетового персульфатом аммония // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXI Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В. М. Жуковского. Екатеринбург, 20–23 апр. 2021 г. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. С. 118.
- [14] Кусков А. Н., Куликов П. П., Бабкина С. С., Штильман М. И. Получение и анализ свойств наночастиц на основе амфифильного поли-N-винил-2-пирролидона // Бутлеровские сообщ. 2014. Т. 38. № 4. С. 109–118.
- [15] Alexandridis P., Tsianou M. Block copolymer-directed metal nanoparticle morphogenesis and organization // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. P. 569–583. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.021>
-