

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. В. А. Александрова^{1*}, А. М. Футорянская¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alexandrova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021;

после доработки 16.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Разработан подход к созданию макромолекулярных систем, содержащих наночастицы серебра, на основе водорастворимого сукцинамида хитозана и восстановителя – D-глюкозы при воздействии микроволнового излучения. Определены оптимальные параметры процесса синтеза наночастиц серебра: концентрации раствора полимера, исходной соли серебра и восстановителя – D-глюкозы. Наличие наночастиц серебра в полученном коллоидном растворе подтверждали электронные спектры плазмонного резонанса ($\lambda_{max} = 420$ нм). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы серебра имели сферическую форму, при этом их размер составлял 9–33 нм.

Ключевые слова: микроволновый синтез, D-глюкоза, наночастицы серебра, хитозан, сукцинамид хитозана.

DOI: 10.31857/S0207401X21120025

ВВЕДЕНИЕ

Возросший интерес исследователей в различных областях науки и техники к металлополимерным композитам обусловлен возможностью сочетать в таких “гибридных” системах особенности полимерной природы матрицы и уникальные свойства наночастиц (НЧ) металлов [1]. Так, важнейшей особенностью композитов, содержащих НЧ серебра, является их бактерицидная и противовирусная активность [2–5]. Создание таких композитов на основе нетоксичных, биodeградируемых и биосовместимых полимеров природного происхождения – хитина и хитозана, а также их водорастворимых производных – в настоящее время является актуальной проблемой [6, 7]. Для получения НЧ серебра из ионов в полимерной матрице используют различные методы: радиационно-химическое и фотохимическое восстановление [8, 9], а также способы, связанные с превращениями под действием ультразвукового или микроволнового излучения и др. [10, 11].

Перспективность использования микроволновой энергии при создании композитных материалов с наноразмерными частицами металлов обусловлена возможностью быстрого и равномерного нагрева по всему объему рабочего раствора или материала. Эти особенности действия микроволнового излучения определяют ряд его

преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных систем, что оказывает существенное влияние на свойства получаемых продуктов. Так, в работе [12] показано, что при проведении реакции в автоклаве при 180°C в растворе поливинилпирролидона в присутствии глюкозы в качестве восстановителя были получены наночастицы серебра сферической формы и размером около 80 нм. При использовании микроволнового излучения в присутствии крахмала и восстановителя – глюкозы, получены НЧ серебра сферической формы и размером около 10 нм [13].

Данные, приведенные в указанных работах, подтверждают, что условия синтеза наночастиц серебра в полимерной матрице оказывают существенное влияние на их размер. Известно, что этот параметр является важной характеристикой, определяющей бактерицидную активность НЧ. Следует отметить, что продолжительный нагрев водных растворов производных хитозана, имеющих функциональные группы в боковой цепи полимера, в том числе карбоксильные, может приводить к межмолекулярному взаимодействию с изменением структуры полимерной матрицы и ее способности стабилизировать образующиеся НЧ серебра [14].

Учитывая вышеизложенное, цель настоящей работы – разработка подхода к синтезу наночастиц серебра из ионов в матрице водораствори-

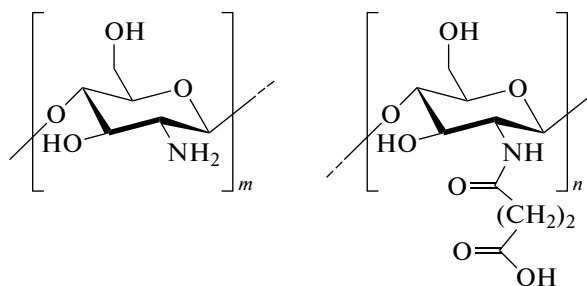


Рис. 1. Структура сукцинамида хитозана.

мого производного хитозана — сукцинамида хитозана с использованием кратковременного воздействия микроволнового излучения на ранних стадиях процесса формирования зародышей в присутствии D-глюкозы. Дальнейшие превращения в облученных растворах будут изучены при выдержке системы в темноте при комнатной температуре. В задачу исследования также входило изучение стабильности НЧ серебра в коллоидных растворах, полученных в матрице сукцинамида хитозана при различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве полимерной матрицы-стабилизатора в работе использовали образцы сукцинамида хитозана (СХТЗ) (“Биопрогресс”, Россия) с молекулярной массой 200 кДа. Степень дезацетилирования хитозана, из которого получен СХТЗ, составляла 85%. Для проведения реакции в гомогенных условиях в качестве растворителя использовали бидистиллированную воду ($18 \text{ МОМ} \cdot \text{см}^{-1}$), азотнокислое серебро (AgNO_3), D-глюкозу и аммиачный раствор (NH_4OH) марки “х. ч.”.

Условия синтеза наночастиц серебра из ионов в матрице сукцинамида хитозана

Для подбора условий синтеза наночастиц серебра в матрице СХТЗ проведены предварительные исследования. При этом концентрация полимера была подобрана таким образом, чтобы реакция протекала в гомогенных условиях. В ходе эксперимента варьировали концентрации AgNO_3 и D-глюкозы.

Образец сукцинамида хитозана растворяли в бидистиллированной воде при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки. К 5 мл раствора полимера в воде (концентрация — 0.25 мас.%) при перемешивании добавляли водный раствор AgNO_3 . Полученную реакционную смесь доводили 10%-ным раствором NH_4OH до pH 8–8.5; затем в нее добавляли D-глюкозу.

Методы

Для восстановления ионов серебра полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи “Midea” мощностью 700 Вт (модель MI 9252 RGI-B, Китай) в течение 20 с.

УФ-спектроскопия

Электронные спектры полученных растворов регистрировали на УФ-спектрофотометре “SPECORD M40” (“Carl Zeiss”, Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0.1 см при температуре 25°C , раствор сравнения — бидистиллированная вода.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Размеры НЧ серебра в коллоидном растворе на основе СХТЗ изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа “LEO 912 AB OMEGA” (“Leo Electron Microscopy”, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди полимеров, в растворах которых может быть осуществлено восстановление ионов металлов в наночастицы, особое место занимают полиэлектролиты, в структуре которых присутствуют карбоксильные группы, способные образовывать комплексы с катионами различных металлов, в частности серебра [15]. Макромолекулы в таких системах принимают непосредственное участие в формировании НЧ металла, контролируя их размер и форму.

С учетом этого в качестве исходной полимерной матрицы мы исследовали образцы водорастворимого производного хитозана — сукцинамида хитозана (СХТЗ). Этот полимер представляет собой полиэлектролит, в структуре которого присутствуют как катионогенные (первичные аминогруппы, $-\text{NH}_2$), так и анионогенные группы (карбоксильные, $-\text{COOH}$). На рис. 1 приведена структура СХТЗ, в которой m и n — мольные доли этих групп: $m = 0.25$ (аминогруппы) и $n = 0.75$ (карбоксильные группы) соответственно. Наличие карбоксильных групп в структуре полимера способствует равномерному распределению ионов серебра в макромолекуле в растворе полимера, а образующиеся комплексы отвечают в дальнейшем за формирование кластеров и НЧ металлов [15].

В данной работе в качестве восстановителя использовали D-глюкозу. Такой выбор обусловлен ее высокой восстанавливающей способностью, что подтверждено в ряде исследований [16, 17].

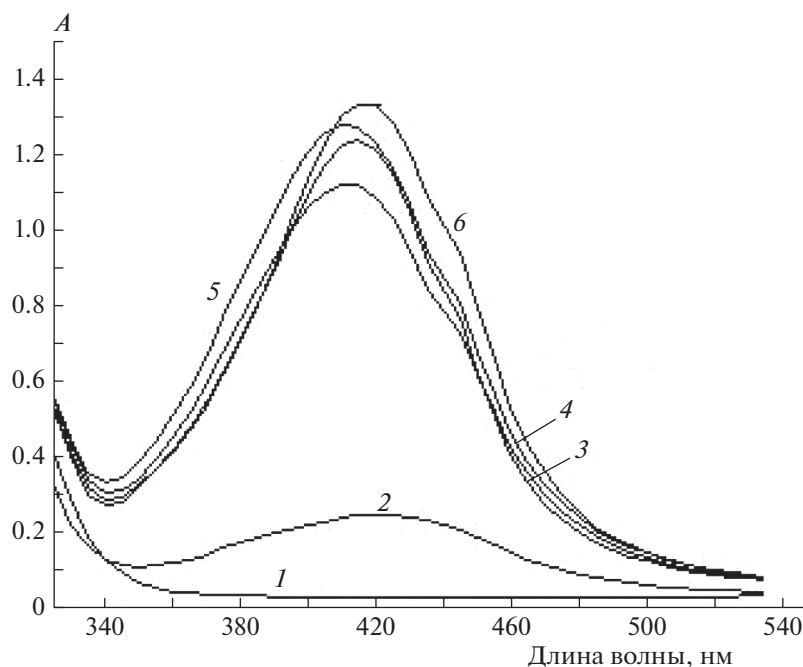


Рис. 2. Электронные спектры поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в матрице СХТЗ при различных концентрациях D-глюкозы (моль/л): 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.03, 4 – 0.05, 5 – 0.075, 6 – 0.1; продолжительность микроволнового облучения – 20 с; разбавление – 1 : 4.

Синтез наночастиц серебра в матрице сукцинамида хитозана

Условия синтеза НЧ металлов в значительной степени влияют на свойства образующихся наночастиц: на электронную структуру и состояние поверхности, устойчивость и характер взаимодействия со средой, что важно принимать во внимание при создании композитных материалов [16, 18]. С учетом вышесказанного в настоящей работе проведено исследование влияния ряда физико-химических факторов на размер, форму и стабильность НЧ серебра, полученных восстановлением из ионов в матрице сукцинамида хитозана в присутствии восстановителя – D-глюкозы при воздействии микроволнового излучения.

Для определения продолжительности действия микроволнового излучения на начальном этапе синтеза были проведены предварительные опыты, в ходе которых установлена оптимальная продолжительность СВЧ-экспозиции – 20 с. Такое кратковременное воздействие излучения позволяет избежать интенсивного испарения воды из рабочего раствора и в то же время обеспечивает быстрое и равномерное нагревание системы по всему объему, что приводит к однородности в условиях нуклеации и роста зародышей.

Отметим, что при воздействии СВЧ-облучения в течение 10 с наблюдали уменьшение оптической плотности поглощения макромолекулярной системы. Возможно, это связано с тем, что

действие микроволнового излучения в течение этого времени недостаточно эффективно для интенсивного образования зародышей.

Образование НЧ серебра в макромолекулярной системе подтверждено на основе данных УФ-спектрофотометрии – по появлению в спектре полосы поглощения, характерной для НЧ серебра, в диапазоне длин волн 410–420 нм.

Изучение влияния концентрации D-глюкозы на процесс восстановления ионов в НЧ серебра проводили в интервале концентраций восстановителя 0–0.1 М, при этом концентрация AgNO_3 составляла 0.0018 М. С повышением концентрации глюкозы наблюдали увеличение интенсивности в максимуме полос поглощения, характерной для НЧ серебра (рис. 2, кривые 2–6). Такой прирост интенсивности может быть обусловлен действием СВЧ-излучения в сочетании с высокой восстанавливающей способностью глюкозы, что приводит к образованию на начальном этапе превращений большого количества мелких кластеров, из которых в дальнейшем формировались НЧ серебра.

Отметим также, что с повышением концентрации восстановителя происходит небольшое (на 8 нм) смещение положения максимума плазмонного поглощения в коротковолновую область (рис. 2, кривая 5), что свидетельствует об увеличении доли частиц с меньшим диаметром [16]. Такая концентрация D-глюкозы (0.075 М) является

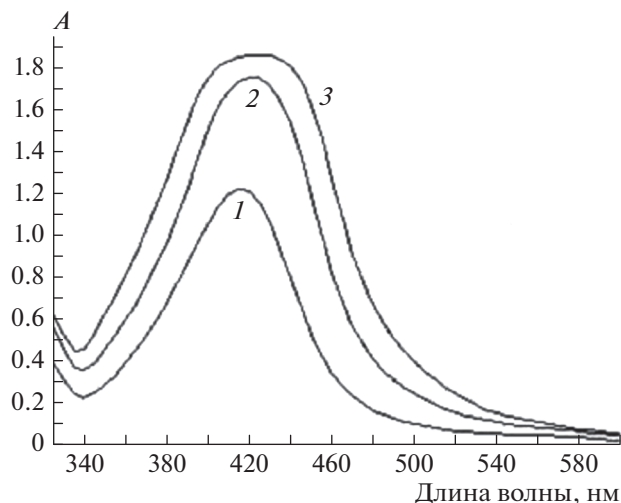


Рис. 3. Электронные спектры поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в матрице СХТЗ при различных концентрациях AgNO_3 (моль/л): 1 – 0.0018, 2 – 0.0036, 3 – 0.0054; продолжительность микроволнового облучения – 20 с; разбавление – 1 : 4.

оптимальной для данной системы. Дальнейшее увеличение концентрации восстановителя нецелесообразно, так как это приводит к смещению положения максимума полосы поглощения в длинноволновую область (рис. 2, кривая б), что свидетельствует об образовании частиц с большим диаметром.

В данной работе также изучено влияние концентрации AgNO_3 в исходном растворе полимера на процесс формирования НЧ серебра в макро-

молекулярной системе (рис. 3). Концентрацию AgNO_3 варьировали в интервале 0.0018–0.0054 М, при этом концентрация восстановителя (D-глюкозы) была постоянной и составляла 0.05 М. Из представленных на рис. 3 данных видно, что увеличение исходной концентрации AgNO_3 в растворе СХТЗ приводит к росту интенсивности оптической плотности полосы поглощения, характеризующей плазмонный резонанс НЧ серебра ($\lambda_{\text{max}} = 420$ нм). Дальнейшее повышение концентрации AgNO_3 в исходном растворе приводит к уширению полосы поглощения и сдвигу ее максимума в длинноволновую область, что может быть обусловлено увеличением доли частиц, имеющих больший диаметр (рис. 3, кривые 2 и 3). На основе полученных данных можно заключить, что оптимальная концентрация AgNO_3 для данной системы составляет 0.0018 М.

Синтез НЧ из ионов серебра в матрице СХТЗ проводили при значениях рН 8–8.5. При этом были учтены закономерности, полученные авторами ранее при изучении влияния рН на процесс формирования НЧ серебра при радиационно-химическом восстановлении ионов серебра в матрице карбоксиметилхитина [19].

В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия синтеза НЧ серебра в матрице СХТЗ: концентрации СХТЗ, AgNO_3 и D-глюкозы, рекомендуемый интервал значений рН среды, а также продолжительность кратковременного воздействия микроволнового излучения на начальном этапе процесса синтеза. Такой подход позволяет сочетать условия, необходимые как для быстрой однородной нуклеации и образова-

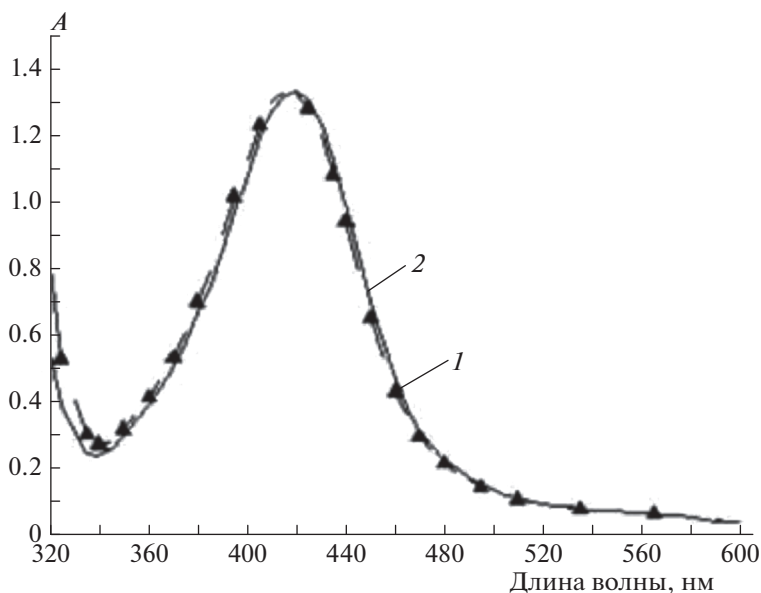


Рис. 4. Электронные спектры поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в матрице СХТЗ после действия СВЧ-излучения в течение 20 с (1) и после выдержки в темноте в течение 30 сут (2); разбавление – 1 : 4.

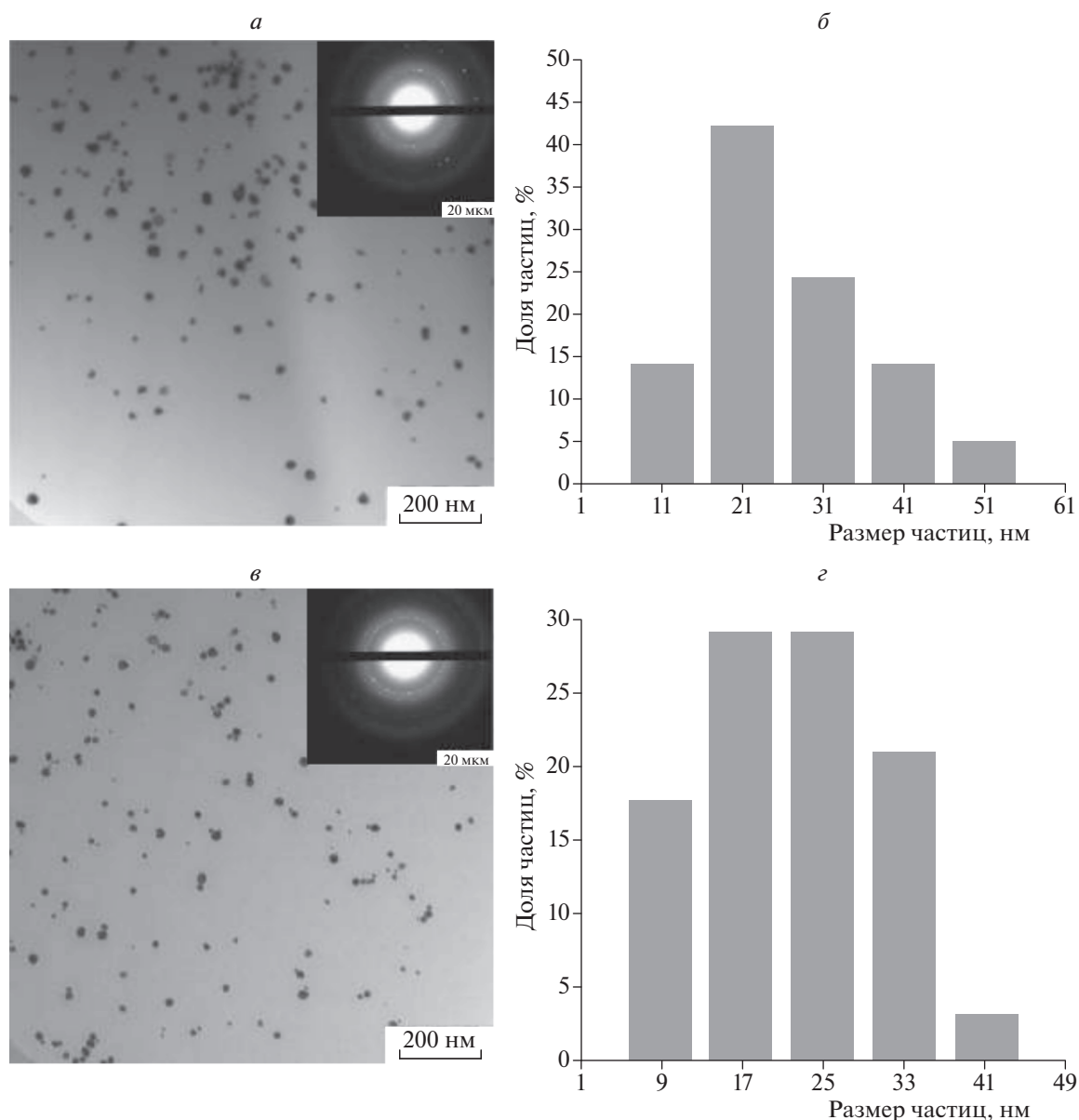


Рис. 5. Электронные микрофотографии и дифракционные картины (на вставках) пленок (а, в) из коллоидных растворов полимера СХТЗ и НЧ серебра при СВЧ-экспозиции в течение 10 (а) и 20 с (в), а также соответствующие им гистограммы (б и з).

ния зародышей, так и для процесса дальнейшего формирования кластеров и наночастиц серебра при выдержке системы в темноте при комнатной температуре. Важно отметить, что эта стадия процесса проходит без термического воздействия на систему, что позволяет избежать образования сшитых структур в макромолекуле.

Изучение стабильности наночастиц серебра

Стабильность НЧ серебра в полимерной матрице СХТЗ оценивали путем выдержки полученного коллоидного раствора в темноте при комнатной температуре в течение месяца. После этого проводили измерения оптической плотности исследуе-

мого раствора (рис. 4, кривые 1 и 2). Отсутствие уменьшения оптической плотности коллоидного раствора по окончании контрольного периода подтверждает стабильность синтезированных НЧ серебра в матрице СХТЗ.

Исследование размеров и морфологии наночастиц серебра

Оценку формы и размеров синтезированных НЧ серебра в коллоидном растворе полимера СХТЗ проводили с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На основании представленных данных ПЭМ (рис. 5а, 5в) и соответствующих им гистограмм

(рис. 5б, 5з), построенных с применением компьютерного приложения “DEAM” [20], можно заключить, что при воздействии микроволнового облучения длительностью 20 с образуются НЧ серебра сферической формы. При этом содержание НЧ, имеющих размеры в диапазоне 9–33 нм, составляло 95% от их общего числа. На врезках к рис. 5а и 5в представлены микродифрактограммы, на основании которых определены межплоскостные расстояния – 2.36, 2.04, 1.23, 1.17 Å, характерные для кристаллической решетки металлического серебра.

При воздействии СВЧ-облучения в течение 10 с можно отметить небольшое увеличение доли частиц с размерами до 51 нм (рис. 5б), что, возможно, связано с недостаточно эффективным процессом образования зародышей при указанной продолжительности облучения.

Полученные результаты исследований морфологии и стабильности синтезированных НЧ серебра подтверждают, что СХТЗ может быть использован в качестве матрицы и стабилизатора при микроволновом восстановлении ионов серебра в наночастицы в присутствии D-глюкозы.

При обсуждении возможного механизма стабилизирующего действия СХТЗ следует отметить, что наличие карбоксильных групп в структуре полимера обуславливает не только его способность образовывать комплексы с катионами серебра, но и взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности образующихся НЧ серебра, обеспечивая их стабилизацию [15, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан подход к созданию макромолекулярных систем, содержащих наночастицы серебра, на основе сукцинамида хитозана и восстановителя – D-глюкозы при кратковременном воздействии микроволнового излучения в течение 20 с, необходимого для образования зародышей, из которых в дальнейшем формируются кластеры и наночастицы серебра при выдержке системы в темноте при комнатной температуре. В результате проведенных исследований найдены оптимальные условия синтеза, позволяющие получать стабильные наночастицы серебра.

Полученные коллоидные растворы наночастиц серебра, стабилизированные сукцинамидом хитозана, могут найти применение при разработке биодegradуемых пленочных покрытий для лечения открытых ран и ожогов, а также при создании антибактериальных препаратов (аэрозоли, мази, жидкие пластыри и другие материалы). Актуальность проблемы создания композитов, содержащих наночастицы серебра, на основе нетоксичных биодegradуемых природных полисахари-

дов обусловлена сильно возросшей в последнее время резистентностью различных микроорганизмов к антибиотикам. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативных методов получения антибактериальных и противовирусных средств с иным механизмом действия на основе экологически безопасных веществ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокompозиты. М.: Наука, 2015.
2. Базунова М.В., Шарафутдинова Л.А., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Миксонов Д.Н., Захаров В.П. // Прикл. биохимия и микробиология. 2018. Т. 54. № 5. С. 472; <https://doi.org/10.1134/S0555109918050057>
3. Palza H. // Intern. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. № 1. P. 2099; <https://doi.org/10.3390/ijms16012099>
4. Ibrahim H.M., El-Zairy E.M.R. // J. Appl. Pharm. Sci. 2016. V. 6(7). P. 043; <https://doi.org/10.7324/JAPS.2016.60706>
5. An J., Ji Z., Wang D., Luo Q., Li X. // Mater. Sci. Eng., C. 2014. V. 36. P. 33; <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.037>
6. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмеева Н.П., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021>
7. Колесов С.В., Бадыкова Л.А., Мударисова Р.Х. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110072>
8. Nhien L.T.A., Luong N.D., Tien L.T.T., Luan L.Q. // J. Nanomater. 2018. Article ID 7121549; <https://doi.org/10.1155/2018/7121549>
9. Barrera N., Guerrero L., Debut A., Santa-Cruz P. // PLoS One. 2018. V. 13. № 7. P. 1; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200918>
10. Nguyen T.H., Huynh C.K., Vo V.T.N. et al. // Intern. J. Polym. Sci. 2016. № 3. P. 11.
11. Torabfam M., Jafarizadeh-Malmiri H. // Green Process. Synth. 2018. № 7. P. 530; <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0139>
12. Madhu K.R., Lakshmeesha R.B., Asha S., Narayana B., Byrappa K. et al. // Adv. Mater. Lett. 2015. V. 6. № 12. P. 1088; <https://doi.org/10.5185/amlett.2015.6002>
13. Raveendran P., Fua J., Wallen S.L. // Green Chem. 2006. V. 8. P. 34; <https://doi.org/10.1039/B512540E>
14. Sun X., Li Y. // Langmuir. 2005. V. 21. № 21. P. 6019.
15. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308.

16. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Химия. 2009. Т. 2(1). С. 48.
17. Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ефимова Ю.Ю., Тарасюк Е.В. // Альм. современной науки и образования. 2013. № 10. С. 79.
18. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 17;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19050029>
19. Aleksandrova V.A., Shirokova L.N. // Polym. Sci. Ser. B. 2018. T. 60. № 6. С. 727;
<https://doi.org/10.1134/S1560090418060027>
20. Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Компьютерное приложение “ДЕАМ” для определения размерных характеристик материалов и анализ данных: А.с. 2019660702. РФ // 2019. Реестр программ для ЭВМ.
21. Kiryukhin M.V., Sergeev B.M., Sergeyev V.G., Prusov A.N. // Polym. Sci. B. 2000. V. 42. № 5–6. P. 158.