

УДК 541.64

**ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЕКСТРАН—ПОЛИАКРИЛАМИД:  
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ****Н.В. Куцевол<sup>1</sup>, В.А. Чумаченко<sup>1</sup>, М. Равизо,<sup>2</sup> В.Ф. Шкодич<sup>3</sup>, О.В. Стоянов<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Украина*

E-mail: kutsevol@ukr.net

<sup>2</sup>*Институт Ш. Садрона, Страсбург, Франция*<sup>3</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия**Статья поступила 4 июля 2014 г.**С доработки — 2 декабря 2014 г.*

Разветвленные звездообразные сополимеры декстран—полиакриламид в неионной и анионной формах были использованы как матрицы для формирования наночастиц серебра. Показано, что благодаря особенностям молекулярной структуры, обеспечивающей высокую локальную концентрацию функциональных групп, разветвленные полимеры более эффективно стабилизируют наночастицы серебра по сравнению с их линейными аналогами. Стабильные коллоиды серебра были получены в разветвленной анионной матрице, в то время как линейная матрица не стабилизировала наносистему.

DOI: 10.15372/JSC20150520

**Ключевые слова:** декстран, полиакриламид, разветвленный полимер, полиэлектролит, наночастица.

**ВВЕДЕНИЕ**

Разветвленные полимеры, благодаря способности к самоорганизации, привлекают интерес исследователей не только как интересные объекты фундаментальных исследований, но и как перспективные функциональные материалы нового поколения [1—6]. Уникальные физико-химические свойства таких соединений обусловлены возможностями целенаправленного регулирования их структуры еще на стадии синтеза [7]. Поведение разветвленных полимерных систем в растворе обусловлено параметрами исходной архитектуры макромолекул, а именно: количеством разветвлений, расстоянием между ними, их длиной, химической природой компонентов сложной макромолекулы, которая определяет гибкость макроцепей, их отзыв на различные внешние факторы (качество растворителя, температура и т.д.) [7]. Отличие в химической природе блоков привитых цепей может способствовать их разделению на макроуровне [8].

Для разветвленных полиэлектролитов количество варьируемых параметров, влияющих на структуру макромолекулы, существенно увеличивается по сравнению с их неионогенными аналогами [9—14]. Конформационные изменения, которые приводят к изменениям размера, компактности макромолекул, дополнительно контролируются рН среды, ионной силой раствора, что расширяет спектр их использования как "умных материалов" ("smart materials"). Теоретические [7—14] и экспериментальные [3—6, 15—18] исследования молекулярной структуры разветвленных полимеров позволяют рассматривать их как наноструктурированные полимерные системы [7, 18, 19].

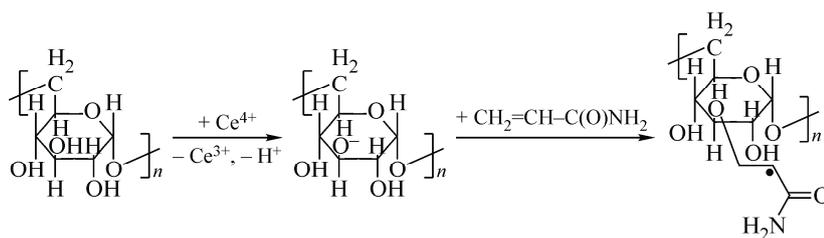
Особенное внимание теоретиков привлекают полимерные щетки — это физическая модель разветвленного полимера с большим количеством привитых цепей. Полимерные щетки как особый класс были впервые описаны в работах лауреата Нобелевской премии P.G. de Gennes [20] в 80-х годах прошлого столетия. Интенсивные теоретические исследования разветвленных полимерных систем продолжаются до наших дней [21—24].

Большинство реальных разветвленных полимеров являются более сложными системами, чем теоретические модели, поэтому апробация теории часто проводится на самых простых реальных системах — звездообразных полимерах. Их можно рассматривать как сферические полимерные щетки. В теоретических работах показано, что при увеличении количества лучей в звездообразной молекуле от 3 к 270 компактность макромолекулы увеличивается настолько, что макромолекула напоминает твердую сферу, а конформация привитых цепей изменяется от практически статистической к максимально вытянутой [1, 9—12].

Целью представленного исследования было сравнение эффективности полимерных матриц одной химической природы линейного и нелинейного строения для получения стабильных золь-серебра с перспективой их применения в бионанотехнологиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Полимерные матрицы.** Разветвленные сополимеры синтезировали методом радикальной привитой полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы Ce(IV)/HNO<sub>3</sub>. Полиакриламид (ПАА) прививали на сертифицированные декстраны разной молекулярной массы производства Serva с характеристиками  $M_w = 2 \cdot 10^4$  и  $M_w = 7 \cdot 10^4$  г/моль (далее Д20 и Д70 соответственно). Реакция проходила по схеме:



Количество прививок регулировали мольным соотношением введенного инициатора к декстрану так, чтобы получить сополимеры с пятью теоретическими прививками. В представленной работе сополимеры маркируются как Д20-ПАА5 и Д70-ПАА5 соответственно. Синтез и идентификация образцов детально описаны в [25, 26].

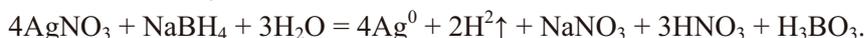
Молекулярные параметры образцов в неионной форме определяли методом гелепроникающей хроматографии (SEC) с использованием мультidetекторного прибора, в состав которого входит нанос LC-10AD SHIMADZU (скорость потока 0,5 мл/мин), автоматический инжектор WISP 717 WATERS, 3 колонки 30 см Shodex OH-pak (803HQ, 804HQ, 806HQ), мультиугловой детектор рассеяния света (LS) Down HELEO WYATT TECHNOLOGY и дифференциальный рефрактометр R410 WATERS ( $R_f$ ). Как элюент использовали 0,1 М раствор NaNO<sub>3</sub>. Результаты LS анализировали с использованием диаграмм Зимма [19]. Инкремент показателя преломления  $\frac{dn}{dc}$  для полимеров определяли методом интерферометрии.

Разветвленные полиэлектролиты были получены щелочным гидролизом синтезированных сополимеров и линейного ПАА. Гидролиз полимеров, а также особенности молекулярной структуры разветвленных полиэлектролитов детально обсуждены в работе [27]. В дальнейшем анионные образцы обозначены как Д20-ПАА5ан, Д70-ПАА5ан и ПААан. Пробы образцов, используемые в представленной работе, отбирали через 60 мин. Содержание карбоксилатных групп в составе (А) макромолекулы модифицированного сополимера определяли потенциометрическим титрованием [27].

**Синтез наночастиц серебра и характеристика золь-серебра.** Наночастицы серебра синтезировали в матрицах линейного полиакриламида и разветвленных сополимеров в ионной

и неионной формах ( $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) по методике: 0,25 мл 0,3 М  $\text{AgNO}_3$  добавляли к 5 мл водного раствора полимера ( $C = 0,5\text{ г/л}$ ) и перемешивали 20 мин. Потом вводили 5 мл 0,1 М  $\text{NaBH}_4$ . Образование наночастичек идентифицировали по изменению цвета раствора (появление темно-коричневой окраски).  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaBH}_4$  от Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Схема реакции была следующей:



**UV-Vis спектроскопия.** UV-Vis спектры зольей серебра снимали с использованием Varian Cary 50 Scan UV-Visible спектрофотометра (Palo Alto, CA, USA). Синтезированные золи серебра разбавляли в 25 раз перед спектральными измерениями.

**Электронная микроскопия.** Идентификацию наночастиц и определение их размера проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМ) Phillips CM12 (Amsterdam, Netherlands). Образцы готовили распылением разбавленного золя на медной сетке.

ПЭМ изображения анализировали, используя программу ImageJ, которая позволяет рассчитать диаметр ( $d$ ) наночастиц из их геометрических характеристик, а именно из площади  $S$ , которую занимает частица на изображении ( $d = 2\sqrt{S/\pi}$ ) или из их длинного  $d_1$  или короткого  $d_2$  диаметра (если частица несферическая). В этом случае  $d = [d_1 + d_2]/2$ . Для каждой наносистемы было проанализировано несколько изображений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Разветвленные сополимеры Д-ПАА как матрицы в нанотехнологиях.** Наночастицы (НЧ) серебра обладают высокой активностью в отношении всех биологических объектов. Несмотря на большое количество работ по синтезу и исследованию НЧ серебра, актуальной остается проблема синтеза гидрофильных НЧ серебра, агрегативно устойчивых в широком интервале рН. Одним из методов получения стабильных зольей серебра является восстановление ионов серебра в присутствии полимерной матрицы [28, 29]. Известно, что условия синтеза и химическая природа полимерной матрицы могут влиять на размер и стабильность золя [30, 31]. В качестве полимерных матриц в большинстве случаев используются линейные и природные полимеры и только в последние годы начали появляться работы по использованию блок-сополимеров и полимеров нелинейного строения [30, 31].

В представленной работе было проведено сравнительное исследование влияния молекулярной структуры линейных и разветвленных сополимеров на стабильность и характеристики зольей серебра, синтезированных в полимерных матрицах разной химической природы.

Молекулярные параметры полимеров, которые были в дальнейшем использованы как матрицы для синтеза зольей серебра, представлены в таблице.

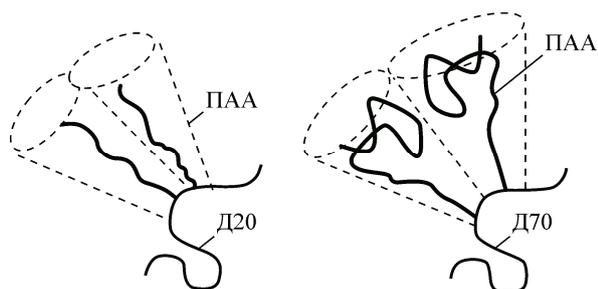
Концентрации, используемые для характеристики образцов методом SEC—LS—R<sub>f</sub>, были на порядок ниже концентрации кроссовера  $C^*$ , поэтому молекулярные параметры, представленные в таблице, отвечают молекулярным параметрам индивидуальных макромолекул. Детально особенности молекулярной структуры сополимеров Д20-ПАА и Д70-ПАА в неионной и ионной формах обсуждены в [25—27].

Было показано, что в сополимерах декстран—полиакриламид декстран в процессе сополимеризации сохраняет конформацию компактного клубка, на который прививаются длинные

*Молекулярные параметры исходных полимеров и степень их конверсии (A) в анионную форму*

Образец	$M_w \times 10^{-6}$	$R_g$ , нм	$M_w/M_n$	$n$ , %	$A$ , %
Д70-ПАА5	2,15	85	1,72	3,36	43
Д20-ПАА5	1,60	67	1,63	1,27	40
ПАА	1,40	68	2,40	—	34

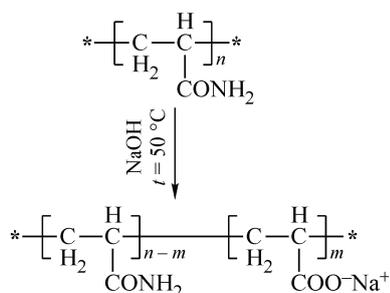
Рис. 1. Схематическое изображение фрагмента макромолекулы Д20-ПАА5 и Д70-ПАА5



полиакриламидные цепи. Учитывая также содержание полисахаридной компоненты в сополимерах ( $n$ , %) (см. таблицу), можно сделать вывод о том, что сополимеры Д20(70)-ПАА отвечают теоретической модели сферической полимерной щетки [7] с декстрановым ядром и ПАА привитыми цепями и являются звездообразными полимерами.

В теоретических работах показано, что разветвленные полимерные системы более компактны по сравнению с их линейными аналогами [2, 8]. Как было показано, в сополимерах Д20-ПАА5 конформация привитых цепей приближается к червеобразной, в Д70-ПАА5 — грибообразной [25, 26] (рис. 1). Конформация привитых цепей определяется расстоянием между прививками. С увеличением количества прививок привитые цепи становятся червеобразными.

Разная молекулярная структура разветвленных сополимеров и линейного ПАА влияет на процесс прохождения гидролиза, а именно на степень превращения неионогенных образцов в полиэлектролиты (см. таблицу), которое проходит по схеме:



Степень конверсии значительно выше для разветвленных сополимеров в сравнении с линейным ПАА (см. таблицу). Очевидно, это связано с увеличением компактности макроглобула, а значит с более высокой локальной концентрацией функциональных групп в разветвленной макромолекуле. Было показано [27], что разветвленные полиэлектролиты Д20(70)-ПААан характеризуются предельно развернутой и жесткой конформацией привитых цепей в растворе. Для сополимеров Д20(70)-ПААан отсутствовал полиэлектролитный эффект в области разбавленных растворов на концентрационных зависимостях приведенной вязкости, что было обусловлено предельно развернутой и жесткой конформацией звездообразной макромолекулы при появлении заряда на привитых цепях.

На рис. 2 представлены спектры зольей серебра, синтезированных в разветвленных полимерных матрицах Д20(70)-ПАА5 и в линейном ПАА. Как видно, нет выраженного различия зольей, полученных в линейной и развет-

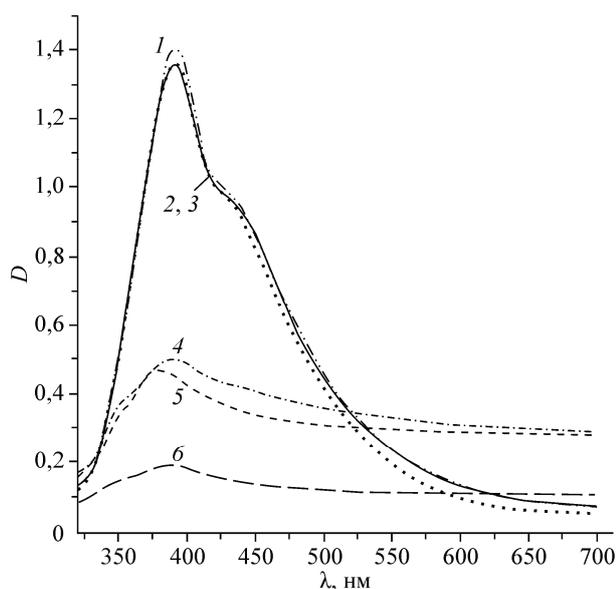


Рис. 2. UV-Vis спектры зольей Ag, синтезированных в матрицах: Д70-ПАА5 (1), Д20-ПАА5 (2), ПАА (3), Д70-ПАА5ан (4), Д20-ПАА5ан (5), ПААан (6)

ленных неионных полимерных матрицах. Оптическая плотность золей серебра, полученных в анионных полимерных матрицах, значительно ниже, чем для золей, синтезированных в неионных полимерных матрицах. Положение максимума плазмонного резонанса указывает, что большинство частиц в наносистемах имеют размер 5—20 нм.

В золях, полученных в анионных разветвленных матрицах, наблюдалось появление незначительного количества осадка через 2—3 дня после синтеза, в дальнейшем система оставалась стабильной на протяжении 24 мес. Для анионного линейного ПАА стабильная коллоидная система не была получена, все серебро выпадало в осадок. В UV-Vis спектрах золей серебра, полученных в Д20-ПАА5ан матрице (см. рис. 2), проявляется сдвиг максимума плазмонного резонанса ( $\Delta\lambda = 25 - 32 \pm 1$  нм) в коротковолновую область по сравнению с золем серебра, образованным в Д70-ПАА5ан матрице. Это свидетельствует об увеличении вклада частичек серебра, имеющих размеры до 5—10 нм. То есть молекулярная структура разветвленной матрицы влияет на процесс синтеза наночастичек. Уменьшение расстояния между прививками в разветвленной полимерной матрице позволяет синтезировать наносистему с более мелкими частицами.

ПЭМ исследование золей серебра показало, что наночастицы, синтезированные в неионных разветвленных полимерных матрицах, имели размер 8—15 нм (рис. 3, а), что согласуется с результатами UV-vis спектроскопии, которые обсуждались выше. Распределение наночастичек по размерам, полученное с помощью компьютерного анализа ПЭМ изображений, представлено на рис. 3, б и имеет вид бимодали.

ПЭМ исследования показали отличие золей серебра, синтезированных в разветвленных анионных полимерных матрицах, от золей, синтезированных в неионных матрицах, которое не было установлено при UV-vis исследованиях. На рис. 3, в, г представлена микрофотография золя, синтезированного в анионной разветвленной полимерной матрице, а также гистограмма

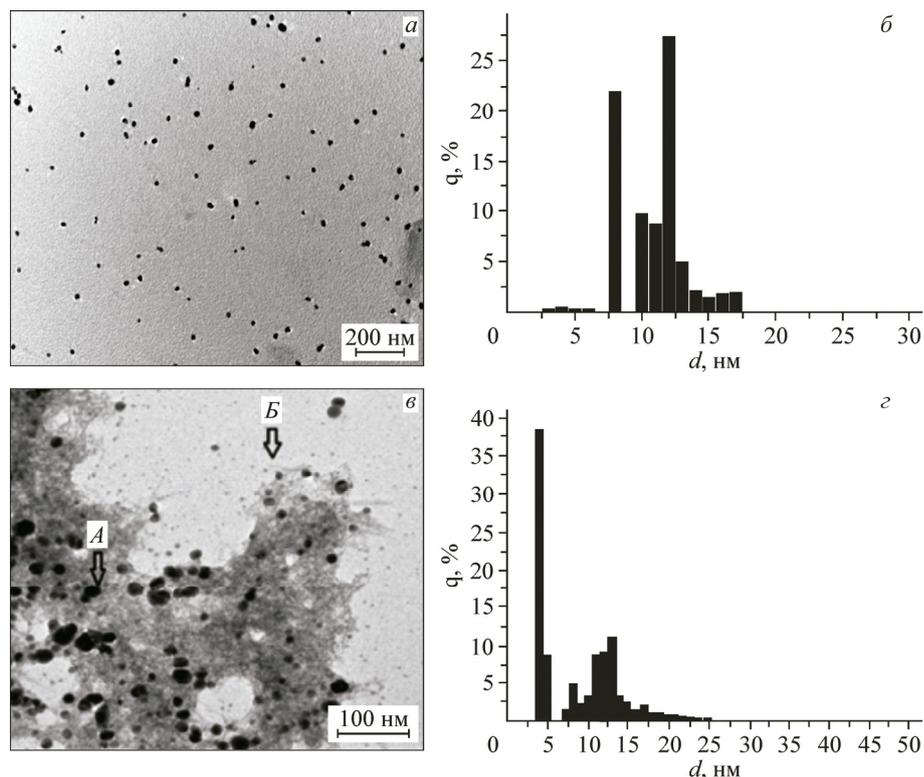
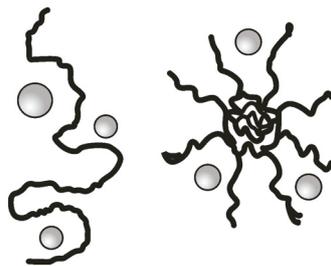


Рис. 3. ПЭМ изображения наночастичек серебра и гистограммы распределения по размерам наночастиц в золях, синтезированных в полимерной матрице Д70-ПАА5 (а, б) и Д70-ПАА5ан (в, г) на второй день после синтеза

Рис. 4. Схематическое изображение формирования наночастиц в линейной и разветвленной полимерной матрице



распределения наночастичек по размерам в этом золе. Наряду с наночастицами (*A*), размер которых 10—15 нм, т.е. такой же, как и в золях, синтезированных в неионной полимерной матрице, формируются также наночастицы размером 2—5 нм (см. рис. 3, *з*). Очевидно, что в анионной полимерной матрице золь серебра содержит и более мелкие частицы, но компьютерная программа "не видит" частицы, которые обозначены стрелкой *B* на рис. 3, *в*. Причину различия зольей, полученных в растворах разветвленных неионных и ионных полимеров, нужно искать в химической природе полимерных матриц.

Взаимодействие ионов серебра с анионной полимерной матрицей происходит как с карбамидными группами по аналогии с неионными полимерами, так и с карбоксилатными. Причем взаимодействие идет по разным механизмам: ион-дипольное взаимодействие в первом случае и электростатическое — во втором. Предполагается, что на карбамидных группах ионогенных матриц формируются такие же частицы, как и в неионогенных матрицах (см. рис. 3, *а*), а на карбоксилатных группах — частицы значительно меньшего размера (см. рис. 3, *в*).

Таким образом, исследование зольей серебра, синтезированных в разветвленных полимерных матрицах разной природы, показало, что наночастицы имеют сферическую форму независимо от природы матрицы. Однако в неионной полимерной матрице образуются частицы с размером преимущественно 10—15 нм, а в анионных полимерных матрицах также присутствуют частицы меньше 4 нм. Также надо отметить, что разветвленная анионная полимерная матрица позволяла синтезировать стабильный золь серебра, в то время как анионная линейная матрица была неэффективной, и практически все серебро на 2—3 день выпадало в осадок. Очевидно, это связано с особенностями молекулярной структуры линейных и разветвленных полимеров (рис. 4). Разветвленная анионная матрица является довольно жесткой структурой [27] с предельно вытянутыми привитыми цепями. В процессе диспергирования ионов серебра в разветвленной полимерной матрице с дальнейшим их восстановлением часть заряда "нейтрализуется", однако конформация разветвленной полимерной матрицы практически не изменяется, так как даже в незаряженном состоянии привитые ПАА цепи имеют конформацию, приближающуюся к червеобразной [25, 26]. Линейная матрица при частичной нейтрализации заряда полимерной цепи при взаимодействии с ионами серебра может резко изменить конформацию, что, в свою очередь, повышает вероятность столкновения наночастиц серебра, которые стремятся к агрегации. Эти два фактора приводят к дестабилизации наносистемы и появлению осадка в процессе восстановления.

Исследование старения наносистем проводили методом ПЭМ, сравнивая наносистемы через 2 дня (см. рис. 3) и через 24 мес. (рис. 5) после синтеза. На рис. 5, *а, б* представлены ПЭМ изображения и гистограмма распределения частиц по размерам зольей, синтезированных в неионогенной разветвленной полимерной матрице. Наносистемы, синтезированные в полимерных матрицах Д70-ПАА5 и Д20-ПАА5, оставались стабильными (без появления осадка), но наблюдался эффект растворения частичек среднего размера при сохранении бимодального характера распределения по размерам (см. рис. 5, *а, б*).

Как видно (см. рис. 5, *в, з*), наносистемы, синтезированные в разветвленных анионных полимерных матрицах, были склонны к образованию агрегатов, хотя появление осадка мы не наблюдали и через 24 мес. Статистический анализ ПЭМ изображений при наличии таких агрегатов не был корректным. Однако на рис. 5, *з* видно как происходит укрупнение наночастиц с дальнейшей их агрегацией. Частицы размером меньше 4 нм из-за своей более высокой активности, а также благодаря своей большей подвижности склонны к склеиванию и образованию более крупных частиц в процессе старения золя.

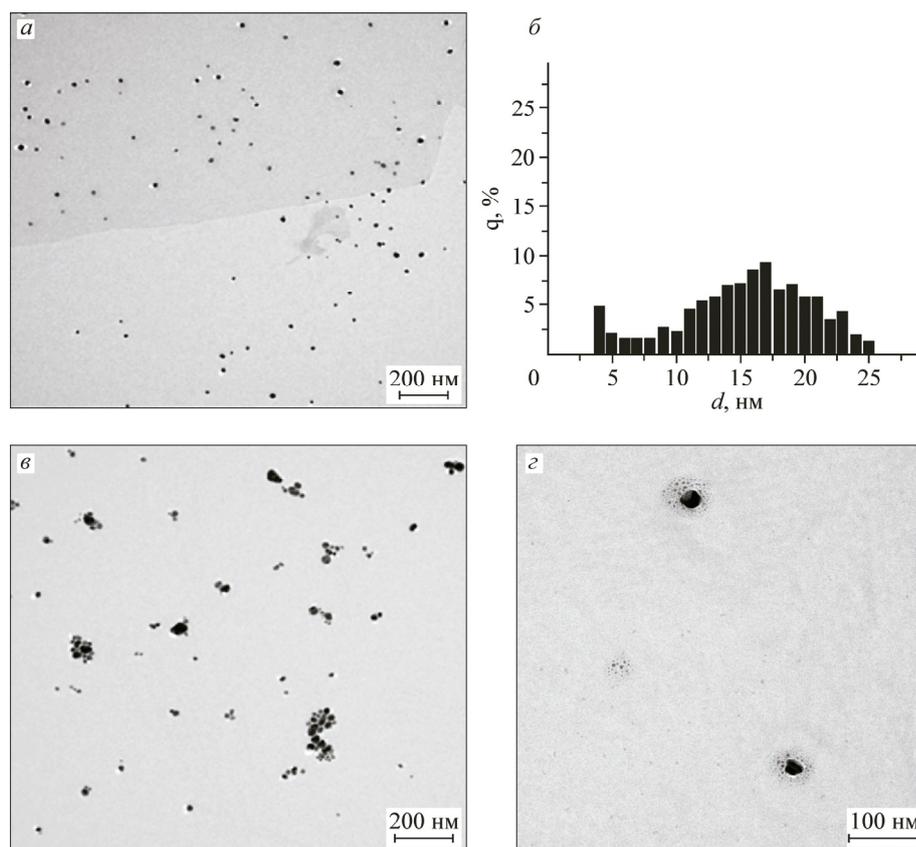


Рис. 5. ПЭМ изображения наночастичек серебра (а) и гистограмма распределения наночастиц по размерам (б) в золях серебра, полученных в неионных Д70-ПАА5 и анионных Д70-ПАА5ан (в, г) матрицах через 24 мес. после синтеза

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, разветвленные полимерные системы благодаря особенностям молекулярной структуры являются интересными объектами не только фундаментальных исследований, но и перспективными функциональными материалами нового поколения. Такие полимеры характеризуются более компактной структурой и, как результат, более высокой локальной концентрацией функциональных групп по сравнению с их линейными аналогами близкой молекулярной массы. Проведенные исследования подтвердили эффективность использования разветвленных полимеров как матриц для формирования наночастичек серебра и их стабилизации. Показано, что стабильные коллоиды серебра могут быть синтезированы как в неионной, так и в разветвленной анионной матрице, в то время как линейная матрица в анионной форме не стабилизировала наносистему. Предельно вытянутая и жесткая конформация макромолекулы разветвленной полиэлектролитной матрицы обеспечивает получение зольей, стойких к фазовым расслоениям. Показано отличие наносистем, синтезированных в неионных и ионных полимерных разветвленных матрицах, а именно разницу размерных характеристик, а также процессов старения зольей.

Работа выполнена в рамках реализации научного проекта гос. задания в сфере научной деятельности. Код проекта 693.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин А.В., Семенов А.Н. // Высокомогл. соед. А. – 2007. – **49**, № 12. – С. 2139 – 2172.
2. Потемкин И.И., Паюлин В.В. // Высокомогл. соед. А. – 2009. – **51**, № 2. – С. 163 – 195.
3. Flat J.-J. // Polymer degradation and Stability. – 2007. – **92**. – P. 2278 – 2286.
4. Stater R.A., McDonald T.O., Adams D.J., Draper E.R., Weaver J.V.M., Rannard S.P. // Soft Matter. – 2012. – **8**. – P. 9816 – 9827.
5. Chang K., Rubright N.C., Lowery P.D., Taite L.J. // J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. – 2013. – **51**, N 9. – P. 2068 – 2078.
6. Neugebauer D., Maksym-Bebenek P., Mielanczyk A., Biela T. // Polym. Eng. Sci. – 2013. – **53**, N 6. – P. 1146 – 1153.
7. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомогл. соед. С. – 2000. – **42**, № 12. – С. 2286 – 2327.
8. Klushin L.I., Birshtein T.M., Amoskov V.V. // Macromolecules. – 2001. – **34**, N 14. – P. 4739 – 4752.
9. Borisov O.V., Daoud M. // Macromolecules. – 2001. – **34**, N 23. – P. 8286 – 8293.
10. Mercurieva A.A., Birshtein T.M., Zhulina E.B., Isakovlev P., van Male J., Leemakers F.A.M. // Macromolecules. – 2002. – **35**, N 12. – P. 4739 – 4752.
11. Borisov O.V. // J. Phys. II (France). – 1996. – **6**, N 1. – P. 1 – 19.
12. Borisov O.V., Zhulina E.B. // Eur. Phys. J. – 1998. – **4**, N 2. – P. 205 – 217.
13. Amoskov V.V., Birshtein T.M. // Macromolecules. – 2001. – **34**, N 15. – P. 5331 – 5341.
14. Leemakers F.A.M., Zhulina E.B., van Male J., Mercurieva A.A., Fleer G.J., Birshtein T.M. // Langmuir. – 2001. – **17**, N 14. – P. 4459 – 4466.
15. Widawski G., Rawiso M., Francois B. // Nature. – 1994. – **369**. – P. 387 – 389.
16. Heinrich M., Rawiso M., Zilliox J.G., Lesieur P., Simon J.P. // Eur. Phys. J. Part E. – 2001. – **4**. – P. 131 – 142.
17. Rawiso M. // J. Phys. – 1999. – **IV**, N 9. – P. 1 – 147.
18. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 5. – С. 542 – 553.
19. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомогл. соед. С. – 2006. – **48**, № 3. – С. 1531 – 1544.
20. De Gennes P.G. // Macromolecules. – 1980. – **13**, N 5. – P. 1069 – 1075.
21. Schneider C., Jusufi A., Farina R., Pincus P., Tirrell M., Ballauff M. // Phys. Rev. E. – 2010. – **82**. – P. 011401.
22. Sybachin A.V., Ballauff M., Kesselman E., Schmidt J., Talmon Y., Tsarkova L., Mengel F.M., Yaroslavov A.A. // Langmuir. – 2011. – **27**, N 9. – P. 5310 – 5315.
23. Henzler K., Haupt B., Rosenfeldt S., Harnau L., Narayanan T., Ballauff M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**. – P. 17599 – 17605.
24. Xu Y.Y., Borisov O.V., Ballauff M., Muller A.H.E. // Langmuir. – 2010. – **26**, N 10. – P. 6919 – 6926.
25. Kutsevol N., Guenet J.M., Melnyk N., Sarazin D., Rochas C. // Polymer. – 2006. – **47**. – P. 2061 – 2068.
26. Kutsevol N., Bezugla T., Bezuglyi M., Rawiso M. // Macromol. Symp. – 2012. – **317-318**, N 1. – P. 82 – 90.
27. Kutsevol N., Bezuglyi M., Bezugla T., Rawiso M. // Macromol. Symp. – 2014. – **335**. – P. 12 – 16.
28. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. – 2003. – **72**, № 5. – С. 419 – 437.
29. Бройнштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 5. – С. 542 – 562.
30. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – **42**, № 5. – С. 308 – 314.
31. Mohanraj V.J. // Tropic. J. Pharm. R. – 2006. – **5**, N 1. – P. 561 – 573.