

УДК 539.25+620.187

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ, ПРЕДОТВРАЩАЮЩИМИ АГРЕГАЦИЮ**Т.Е. Суханова¹, М.Э. Вылегжанина¹, Н.А. Шибинский², А.Я. Волков¹,
С.В. Валуева¹, Е.Н. Хлебосолова¹, С.И. Федосеенко², В.К. Адамчук², И.П. Ефимов³**¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. В.О., 31,
199004, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: tat_sukhanova@mail.ru*²*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия*³*ООО «Фонд технологии. Внедрение. Наука». ул. Гжатская, 27, офис 310,
195220, Санкт-Петербург, Россия***Введение**

Современное бурное развитие нанотехнологии стимулирует создание новых наноструктурированных гибридных материалов на основе наноразмерных частиц и кластеров, стабилизированных полимерами различной природы. Это обусловлено уникальными оптическими, электрическими, магнитными, каталитическими и другими свойствами наночастиц и возможностями их практического применения в качестве катализаторов, магнитных жидкостей, химических сенсоров и биомедицинских материалов [1].

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области создания наногибридных систем на основе металлических кластеров и наночастиц [2–6], физические принципы, морфология и внутренняя структура как в растворе, так и при переходе в конденсированное состояние остаются во многом неясными. Например, по литературным данным считается [6], что наночастицы серебра реагируют с полярными группами в составе полимера. При этом остается непонятным, каким образом осуществляется взаимодействие, как влияют концентрация и состав на скорость образования наноструктур и какая форма комплекса является активной в бактерицидном отношении и др.

В этой связи представляет большой научный и практический интерес изучение гибридных наносистем, полученных на основе наночастиц металлов и металлоидов, стабилизированных различными полимерами. Понимание физической природы и механизмов взаимодействия невозможно без выяснения их структуры и функционирования на молекулярном уровне. Более того, при образовании гибридных систем наночастица/полимер возможно обнаружение общих структурно-организационных принципов, которые являются доминирующими при объяснении активности таких материалов.

Большая часть методов приготовления систем наночастица/полимер основана на реакции восстановления их ионных форм в растворах полимеров. При этом макромолекулы полимера обеспечивают высокую стабильность дисперсной фазы и непосредственно участвуют в процессе ее формирования, контролируя размер, форму и внутреннюю структуру растущих наночастиц. Выбор того или иного полимера оказывает сильнейшее влияние на параметры наночастиц и свойства наногбридов.

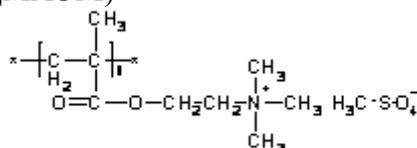
Целью работы являлось АСМ-исследование морфологии гибридных наносистем на основе наночастиц платины (Pt), стабилизированных полимерами различной природы, сформированных на поверхности твердотельной подложки из водных растворов. Основной задачей была разработка методики регулирования физико-химических свойств и биологической активности наносистем на основе наночастиц Pt, стабильных

к агрегации, и установление основных факторов, управляющих процессами их формирования.

Экспериментальная часть

Наночастицы нуль-валентной платины (Pt^0) получали в ходе окислительно-восстановительной реакции восстановления платины из платинохлористоводородной кислоты боргидридом натрия при $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ в водном растворе в присутствии стабилизирующего полимера. В качестве стабилизирующего агента использовали полимеры различной природы:

- 1) ионогенный полимер поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфат (ПДМАЭМ)



- 2) оксиэтилцеллюлозу (ОЭЦ)



- 3) поли(N-винил-2-пирролидон) (ПВП), который является классической защитной матрицей для стабилизации металлических наночастиц (главным образом благородных металлов).

Молекулярной масса полимеров изменялась от $MM = 1,26 \cdot 10^4$ до $MM = 1,7 \cdot 10^5$. Полученные растворы различных концентраций ($C_p = 0.1 \div 0.01\%$) наносили на кремниевые подложки или на поверхность свежих сколов слюды. Массовое соотношение компонентов системы v варьировали в широком диапазоне: $v = C_{Pt}/C_{\text{Polym}} = 0.0025 \div 10\%$.

АСМ для исследования морфологии гибридных систем Pt^0 /стабилизирующий полимер проводили на атомно-силовых микроскопах Solver Pro-M (NT-MDT, Россия) и Nanotop NT-206 (ОДО "Микротестмашины", Беларусь). Измерения $dsgjkyzkb$ в полуконтактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилверов NSG 01 без покрытия с коэффициентом жесткости $k = 2.5 \div 10\text{ Н/м}$ и радиусом кривизны кончика острия 10 нм . Обработка экспериментальных данных производилась с помощью программы «Nova RC1».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены АСМ-изображения пленок Pt^0 /ПДМАЭМ, полученных из растворов с тремя разными концентрациями полимера при постоянном массовом соотношении $v_{Pt} = 10\%$.

Гибридные структуры, приведенные на рис. 1, а, б, представляют собой конгломераты из наночастиц, средний размер которых составляет $40\text{--}50\text{ нм}$ в отличие от исходного полимера, для которого характерна фибриллярная структура. Этот факт свидетельствует об отсутствии электростатического отталкивания между заряженными группами макромолекул гибридной системы благодаря хорошему экранированию катионами Pt этих групп.

Известно, что для полиэлектролитов при использовании их в качестве стабилизаторов наночастиц металлов свойственен электростерический механизм стабилизации [1], при котором макромолекулы за счет электростатического притяжения противоположно

заряженных сульфатных групп и ионов платины, обволакивают образующиеся в растворе наночастицы. В результате такого взаимодействия образуются гибридные «клубки» из макромолекул с ядрами из наночастиц. Такая система может быть как моно, так и многоядерной.

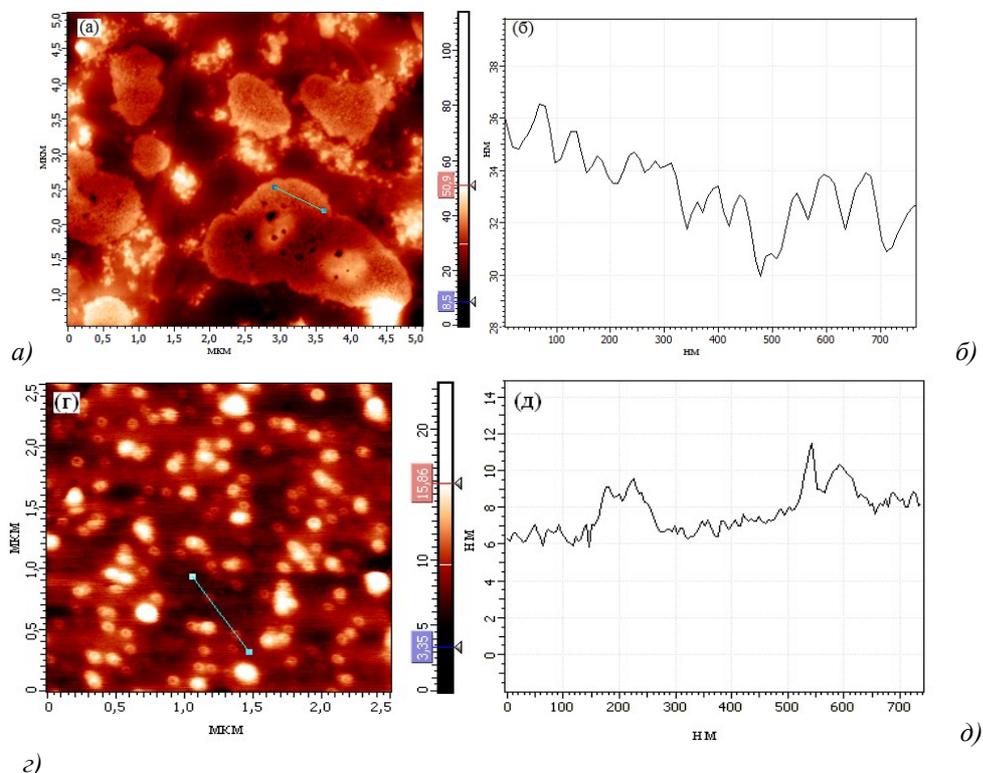


Рис. 1. АСМ-изображения пленок ПДМАЭМ с постоянным соотношением $\nu = 10\%$, но с разными концентрациями полимера в растворе: *a*, *б* – топография и профиль пленки, $C_p = 0.1\%$; *з*, *д* – топография и профиль пленки, $C_p = 0.01\%$

Далее в растворе, по-видимому, происходит самоорганизация таких «клубков» в ансамбли. Образование клубков, а не глобул, подтверждено исследованием гибридного раствора методом динамического светорассеяния.

При уменьшении концентрации полимера в растворе наблюдается уменьшение размеров и появление наночастиц более сложных морфологий. Вероятно, это является результатом быстрого гомогенного восстановления с помощью восстановителя NaBH_4 [5].

На рис. 1, *з* продемонстрирован переход макромолекул в компактные комплексы при $C_p = 0.01\%$. Из топографического среза пленки, представленного на рис. 1, *д*, видно, что диаметр формирующихся образований варьируется в пределах $80 \div 100$ нм, а высота – $3 \div 5$ нм. Размеры комплексов, обнаруженные в других пленках с таким же массовым отношением, находятся в пределах: высота – $2 \div 4$ нм, диаметр – $70 \div 90$ нм.

Таким образом, установлено, что при уменьшении концентрации полимера ПДМАЭМ в растворе (C_p) от 0.1 до 0.01 % морфология образующихся гибридных структур $\text{Pt}^0/\text{ПДМАЭМ}$ в тонкой пленке на кремниевой подложке существенно изменяется.

На рис. 2, *а* представлено АСМ-изображение пленок $\text{Pt}^0/\text{ОЭЦ}$. Видно, что они обладают пористой структурой, в порах которой находятся надмолекулярные образования, по-видимому, наночастицы платины, окруженные макромолекулами ОЭЦ.

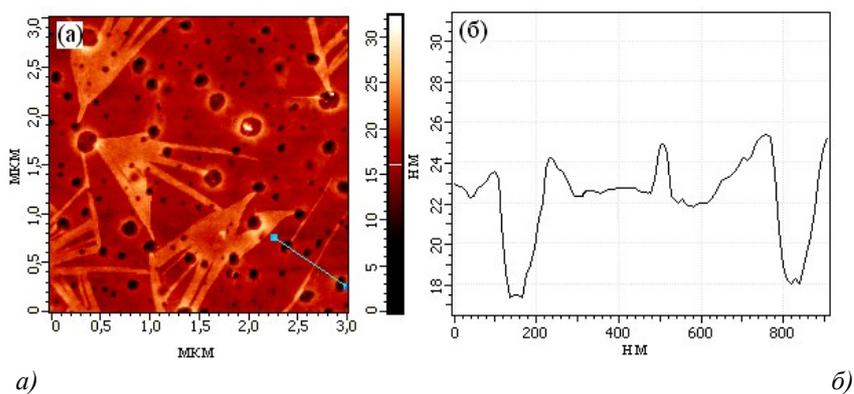


Рис. 2. АСМ-изображение топографии пленки $Pt^0/OЭЦ$ ($C_p = 0.05$ %, $\nu = 3$ %) (а) и профиль пленки (б)

Кроме того, анализ профиля пленки (рис. 2, б) показывает, что границы пор возвышаются над плоскостью пленки, формируя «ореол», и на дне поры также имеется возвышение. Скорее всего, ореол образуется при высушивании раствора и быстром выходе пузырьков воздуха и паров воды, «обнажающих» частицы платины.

На рис. 3 приведены АСМ-изображения гибридных пленок $Pt^0/OЭЦ$ с постоянной концентрацией $C_p = 0.05$ %, но с разными массовыми соотношениями в растворе: $\nu = 10$ % – а, б; $\nu = 3$ % – в, г.

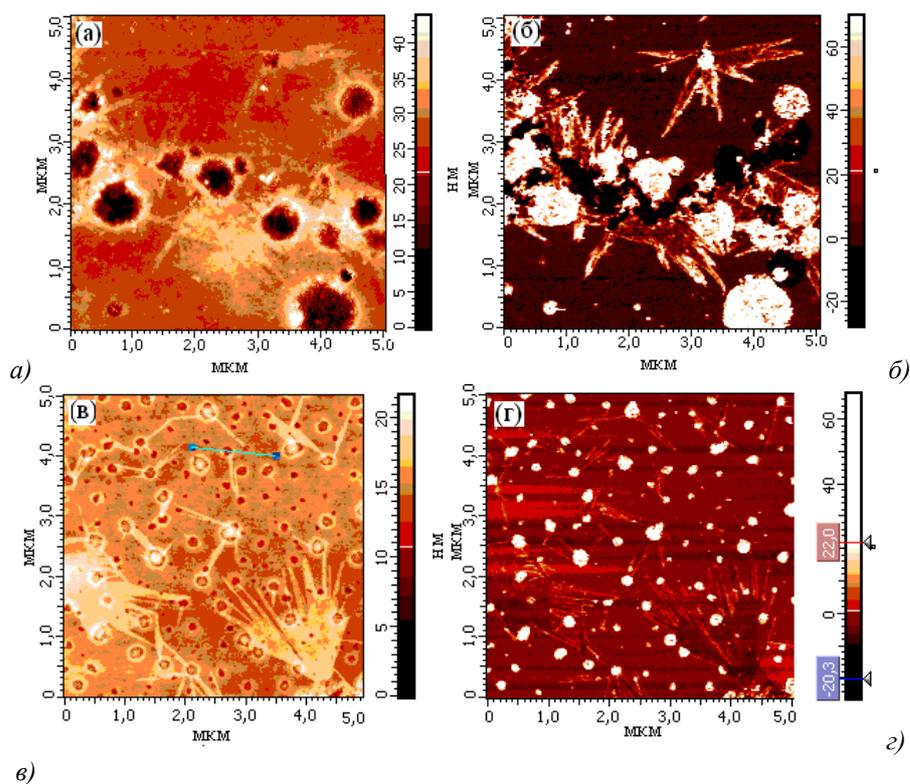


Рис. 3. АСМ-изображения топографии и фазового контраста пленок $Pt^0/OЭЦ$ с постоянной концентрацией $C_p = 0,05$ % и разными массовыми соотношениями в растворе соответственно: $\nu = 10$ % – а, б; $\nu = 3$ % – в, г

Видно, что для $v = 10\%$ характерно широкое распределение наночастиц и пор по диаметру: $0.1 \div 1$ мкм и узкое распределение по глубине: $3 \div 5$ нм (рис. 3, а, б). При уменьшении массового соотношения это распределение сужается до $50 \div 200$ нм для $v = 3\%$ (рис. 3, в, г). Дальнейшее уменьшение v к существенным изменениям не приводит. По-видимому, большинство пор заполнено плотными конгломератами наночастиц платины с полимером и разрешения АСМ недостаточно для определения размеров такой гибридной наносистемы.

Наблюдаемые конгломераты могут быть причиной резкого фазового контраста, присутствующего на АСМ-изображениях всех исследованных образцов этой гибридной системы, поскольку известно, что изменение фазы колебания кантилевера, возникающее из-за изменения силы взаимодействия между образцом и зондом, чувствительно к изменению объемных свойств образца (например, жесткости).

Таким образом, изучение морфологии наночастиц платины, стабилизированных различными водорастворимыми полимерами, показало, что процесс формирования наночастиц состоит из двух главных стадий: начального образования комплекса между ионами металлического прекурсора и полимером и последующего восстановления с образованием большого числа нуль-валентных нуклеационных центров, которые агрегируют в крупные частицы. Варьируя концентрацию полимера в растворе и изменяя массовые соотношения компонентов, можно получать наноструктурированные гибридные материалы различной морфологии на их основе. При этом выбор стабилизирующего полимера является определяющим для процесса формирования наночастиц и оптимизации свойств гибридной наносистемы. Этот аспект работы наиболее важен в плане поиска новых практических применений разрабатываемых гибридных наносистем и лекарственных форм широкого спектра действия, полученных на их основе.

Литература

1. Mayer A.B.R. // Polym. Adv. Tech. 2001. № 12. P. 96.
2. Xiong Y., Washio I., Chen J., Cai H., Li Z.-Y., Xia Y. // Langmuir. 2006. 22. 8563.
3. Chen C., Wang L., Jiang G., Yu H. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. 11. 1.
4. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолекулярные соединения. 1999. А 41. № 11. С. 1824.
5. Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Antonietti M. // Высокомолекулярные соединения. 1997. А 39. № 11. С. 1847.
6. Chen C., Wang L., Jiang G., Yu H. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. Vol. 11. P. 1.