

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО
Кафедра аналитической химии и химической экологии

Полимерные пленки, содержащие наночастицы серебра

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 411 группы

Направления 04.03.01 Химия

Института химии

Тепловой Юлии Андреевны

Научный руководитель

Зав. кафедрой, д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

дата, подпись

Заведующий кафедрой

д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

дата, подпись

Саратов 2016 год

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Введение. Применение наноразмерных материалов и конструкций, как правило, в пределах от 1 до 100 нанометров (нм), является развивающейся областью нанонауки и нанотехнологии. Наноматериалы могут обеспечить решение технологических и экологических проблем в таких областях как преобразование солнечной энергии, катализ, медицина, очистка воды, а также химический анализ.

Наноматериалы часто показывают уникальные и значительные изменения физических, химических и биологических свойств по сравнению с их «макроколлегами». Например, металлические наночастицы (НЧ) имеют поверхностный плазмонный резонанс поглощения в УФ–видимой области. Полосы поверхностных плазмонов возникают от когерентного существования свободных электронов в зоне проводимости в связи с малым размером частиц. Сдвиг полос зависит от размера частиц, химического окружения, типа адсорбции на поверхности, и диэлектрической проницаемости. Синтез НЧ благородных металлов для различных применений является областью постоянного интереса. НЧ золота, серебра и меди используют обычно в виде стабильной дисперсии в таких областях как катализ, биологическая маркировка, фотоника, оптоэлектроника и спектроскопия гигантского комбинационного (ГКР). Кроме того, функционализированные, биосовместимые и инертные наноматериалы имеют потенциальное применение при диагностике и лечении. С использованием флуоресцентных и магнитных нанокристаллов было продемонстрировано обнаружение и мониторинг опухолей – биомаркеров.

Цель работы. Синтез полимерных пленок НЧ серебра и оценка возможности их нанесения на поверхность фотонно-кристаллического волновода (ФКВ).

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез НЧ серебра

2. Включение наночастиц серебра в полиэлектролитные слои
3. Включение наночастиц серебра в золь-гель и хитозановые пленки
4. Нанесение полученных пленок на поверхность ФКВ
5. Регистрация спектров поглощения полученных пленок

Характеристика материалов исследования. Выпускная квалификационная работа выполнена на тему «Полимерные пленки, содержащие наночастицы серебра». **Объектом** исследования являются наночастицы серебра и полимерные пленки, содержащие наночастицы серебра.

Предмет исследования – нанесение наночастиц серебра на полимерные пленки и нанесение полимерных пленок, содержащих наночастицы серебра на поверхность фотонно – кристаллического волновода.

Были получены полимерные пленки, содержащие наночастицы серебра на основе трех систем: полиэлектролиты – НЧ Ag, золь – гель – пленка – НЧ Ag и хитозан – НЧ Ag.

Методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), метод динамического рассеяния света, абсорбционная спектроскопия.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 9 глав с обсуждением полученных результатов, списка принятых сокращений, выводов и списка использованной литературы (64 наименования). Работа изложена на 50 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков, 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

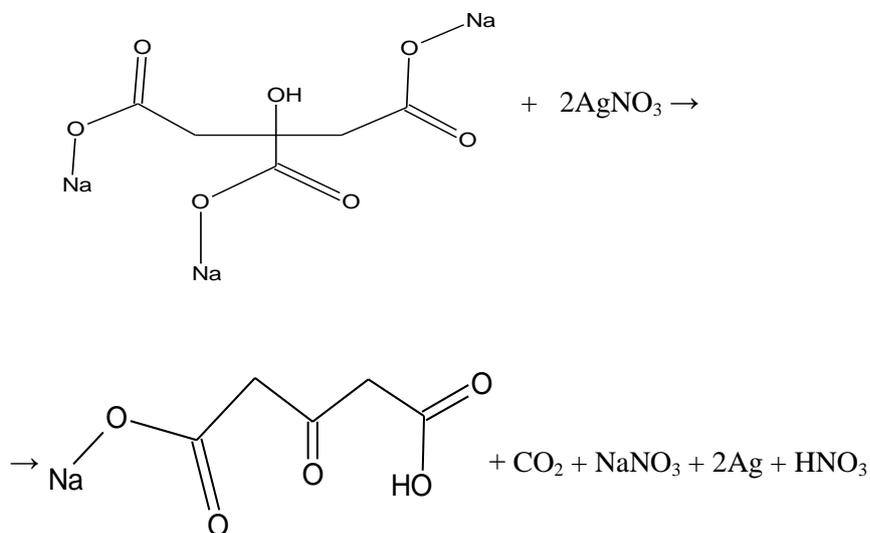
В 1 – ой главе (литературный обзор) представлен литературный обзор по способам синтеза НЧ серебра, их включению в полимерные пленки а также по применению нанокмпозитов, содержащих НЧ серебра.

В 2 – ой главе (экспериментальная часть) описаны реагенты, аппаратура и техника измерений, а также методики синтеза НЧ серебра, получения золь-гель пленок, очистки стеклянных подложек и посуда используемая в работе.

В 3 – ей главе приведены результаты изучения синтеза наночастиц серебра, полимерных пленок, содержащих наночастицы серебра, на основе трех систем: полиэлектролиты – НЧ Ag, золь-гель – пленка – НЧ Ag и хитозан – НЧ Ag, нанесения полученных пленок на поверхность ФКВ и регистрации спектров поглощения полученных пленок.

Синтез наночастиц серебра и их характеристизация.

Для синтеза НЧ серебра использовали методику цитратного восстановления ионов серебра. Реакция может быть представлена следующим образом:



Для полученной дисперсии регистрировали спектр поглощения НЧ относительно воздуха и воды.

В спектре наблюдается полоса поглощения с максимумом в области 430-440 нм, что характерно для наноразмерных частиц серебра.

Измерение размера наночастиц серебра с помощью анализатора размера частиц и дзета-потенциала ZetasizerNano проводили три раза. В случае измерений по количеству наблюдается единственный пик с максимумом в районе 11 нм.

В случае измерений по интенсивности наблюдается два пика с интенсивностями при максимумах 13 и 76 нм.

Также для полученных НЧ серебра методом динамического рассеяния света измерен зета-потенциал. Среднее значение зета-потенциала составило $-49,3 \pm 0,9$ мВ. Отрицательное значение потенциала объясняется модификацией НЧ серебра цитрат-ионами.

Пленки полиэлектролитов, содержащие НЧ серебра

Для получения пленок, содержащих НЧ серебра, использовали метод полиионной сборки. Принцип метода полиионной сборки представлен на рисунке 1.

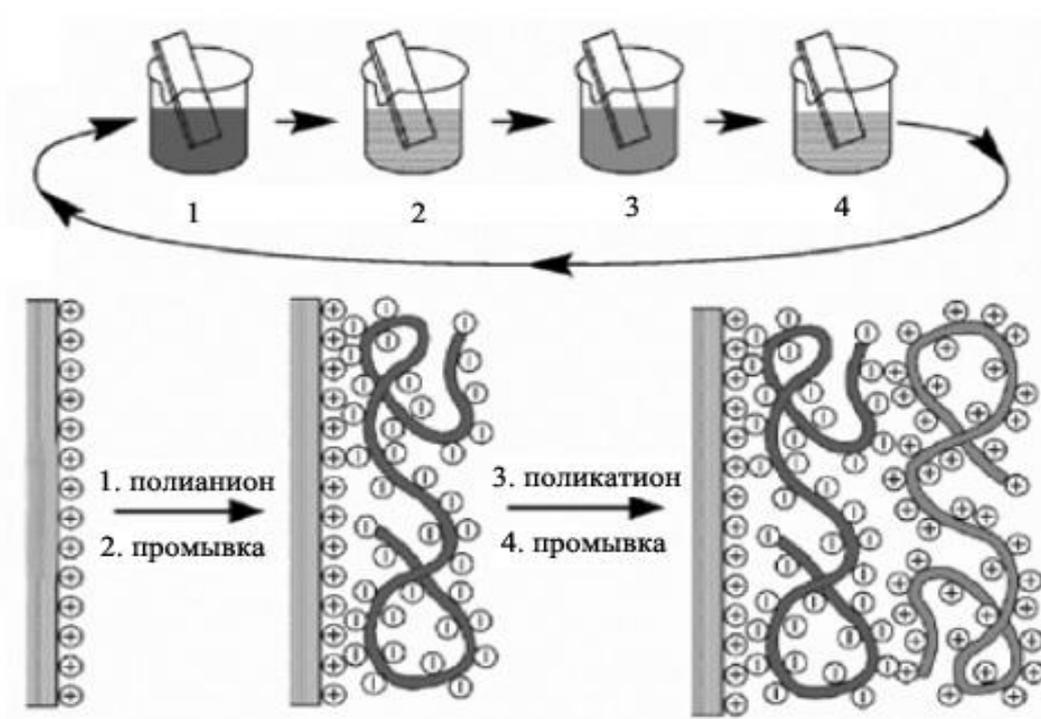


Рисунок 1 – Схема процесса полиионного наслаивания:

- 1 – погружение твердой подложки в раствор катионного полииона,
- 2 – промывка в дистиллированной воде, 3 - погружение твердой подложки в раствор анионного полииона, 4 – промывка в дистиллированной воде

В качестве полиэлектролитов (ПЭ) использовали катионный ПЭ – поли(диаллилдиметиламмоний хлорид), и анионный ПЭ – полистиролсульфонат натрия (ПСС). Как известно из литературных данных, наиболее эффективное формирование слоев полиэлектролитов проводится из растворов с определенной ионной силой, для создания которой нами использовался 0,1 М NaCl. Концентрация полиэлектролитов составила 0,5 мг/мл.

Для нанесения пленок стеклянную подложку, предварительно очищенную в перекисно-аммиачном растворе, поочередно погружали в растворы полиэлектролитов и раствор НЧ серебра. Порядок нанесения представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Порядок нанесения слоев в пленке

Слои	Пленка №1	Пленка №2
1	ПДДА	ПСС
2	НЧ Ag	НЧ Ag
3	ПДДА	ПДДА
4	НЧ Ag	НЧ Ag
5	–	ПДДА

Указанный в таблице 1 цикл повторяли три раза и после каждого цикла регистрировали спектры поглощения в диапазоне 350-600 нм относительно воздуха.

На спектрах пленок наблюдаются небольшие пики в области 390 нм и 475 нм.

При увеличении числа циклов роста оптической плотности не наблюдается. Полосы поглощения более ярко выражены для пленки № 1, полученной поочередным погружением стеклянной подложки в катионный ПЭ и раствор НЧ серебра.

Золь-гель пленки на основе тетраэтоксисилана, содержащие НЧ серебра.

Для нанесения золь-гель пленок использовали стеклянные подложки, которые предварительно обрабатывали промывной смесью.

В смесь для формирования золь-гель пленок добавляли дисперсию НЧ серебра (1:1, об.) и полученную смесь наносили на стекло методом центрифугирования.

Методика получения золь-гель пленок

Смешивали: 1,75 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС); 1,25 мл этилового спирта C_2H_5OH х.ч.; 0,25 мл НЧ Ag; 0,25 мл раствора соляной кислоты (0,06 М, пригот. из HCl х.ч.). Смесь выдерживали при температуре 65-70°C в течение 1,5 часов. Затем смесь разбавляли этиловым спиртом в соотношении 1:5. К 3,5 мл смеси добавляли 17,5 мл спирта. Смесь наносили на стекло с помощью дозатора 2 раза по 50 мкл.

Стекло с нанесенной пленкой оставляли на сутки, а затем, после высыхания, регистрировали спектр поглощения.

На спектре поглощения золь-гель пленки с НЧ серебра имеется пик при 380 нм и широкое плечо в области 420-480 нм, что подтверждает присутствие НЧ серебра.

Пленки хитозана, содержащие наночастицы серебра.

0,2 г хитозана растворяли в 20 мл 2%-го раствора концентрированной уксусной кислоты. Затем смешивали 0,5 мл этой смеси и 0,5 мл раствора НЧ серебра (1:1) и наносили на стеклянные подложки. Стекла с нанесенными пленками оставляли на сутки в темном месте. На следующий день регистрировали спектр поглощения стекол с пленками хитозана и НЧ серебра в диапазоне 350–600 нм. На спектрах наблюдается небольшой пик в области 470 нм, который может быть отнесен к НЧ серебра и который увеличивается при увеличении числа слоев.

Нанесение пленок, содержащих НЧ серебра, на внутреннюю поверхность фотонно-кристаллических волноводов.

Волноводы изготавливают из стекла, кварца или полимерных материалов. Они могут иметь как цилиндрическую, так и планарную форму.

В данной работе использовали фотонно-кристаллический волновод с поллой сердцевинной (ФКВ-ПС). Такой волновод содержит оболочку и полую сердцевину, в которую введен мультислой капилляров. Структура ФКВ с поллой сердцевинной представлена на рисунке 2.

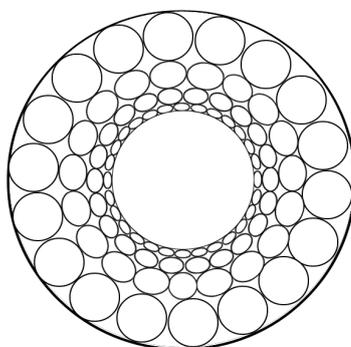


Рисунок 2 - Структура ФКВ с поллой сердцевинной

Период и диаметр каналов мультислоя капилляров должны быть близки или немного меньше длины волны излучения требуемого спектрального диапазона. Диаметр капилляров оболочки всегда больше диаметров каналов мультислоя. Технический результат такого строения волновода заключается в обеспечении возможности выделения спектральных полос шириной менее 200 нм из потока оптического излучения широкополосного источника в пределах всего видимого диапазона длин волн.

Фотонно-кристаллические волноводы представляют собой новый тип оптических волноводов, потенциальные возможности которых существенно выше, чем у стандартного оптического волокна. Это достигается благодаря необычной структуре оболочки вокруг сердцевинной оптического волновода в виде фотонно-кристаллической решетки.

При нанесении на внутреннюю поверхность волноводов НЧ серебра они могут использоваться в качестве платформ для ГКР - спектроскопии.

Для модификации поверхности волновода растворы для получения пленок, содержащих НЧ серебра, описанные ранее, пропускали через волноводы.

В случае поочередного пропускания растворов полиэлектролитов и дисперсии НЧ серебра изменений в спектрах пропускания ФКВ не наблюдалось.

При пропускании золь-гель смеси, содержащей НЧ серебра, в спектрах пропускания наблюдается смещение полос на 10-15 нм, что свидетельствует о нанесении пленки на внутреннюю поверхность ФКВ.

В случае с пропусканием через волновод раствора хитозана, содержащего НЧ серебра происходит заполнение внутренней поверхности и разрешенная структура спектра пропускания исчезает. Спектр представлен на рисунке 3.

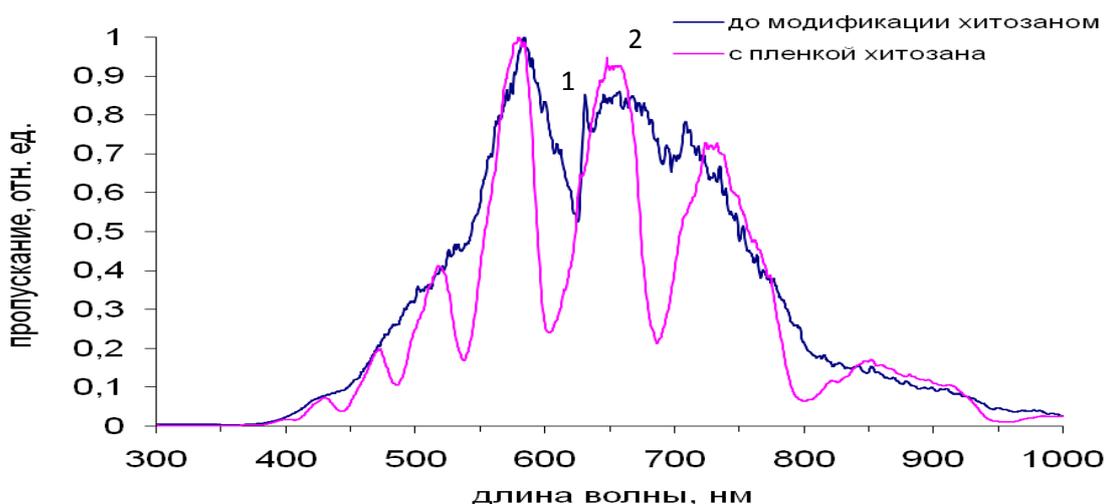


Рисунок 3 – Спектры поглощения ФКВ: 1 – до модификации хитозаном, 2 – с пленкой хитозана, содержащей НЧ серебра

Таким образом, из трех изученных систем: полиэлектролиты–НЧ Ag, золь-гель-пленка–НЧ Ag и хитозан–НЧ Ag наиболее оптимальной для модификации поверхности ФКВ является система хитозан – НЧ Ag.

ВЫВОДЫ

1. Собраны и проанализированы литературные данные по методам синтеза наночастиц серебра, методам включения таких частиц в композиты, а также областям применения композитов, содержащих наночастицы Ag.
2. Методом цитратного восстановления синтезированы наночастицы Ag, которые охарактеризованы методами абсорбционной спектроскопии и динамического рассеяния света.
3. Получены полимерные пленки, содержащие наночастицы серебра на основе трех систем: полиэлектролиты – НЧ Ag, золь – гель – пленка – НЧ Ag и хитозан – НЧ Ag. Методом абсорбционной спектроскопии подтверждено наличие НЧ серебра в таких пленках.
4. Оценена возможность модификации внутренней поверхности фотонно-кристаллических волноводов полимерными пленками, содержащими НЧ серебра. Показано, что оптимальной для этой цели является система хитозан–НЧ Ag.

Список использованных источников

1. Virender K. Sharma, Ria A. Yngard, Yekaterina Lin. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2009. – Vol. 145. – P. 83–96
2. V. Durga Praveena, K. Vijaya Kumar. Green synthesis of Silver Nanoparticles from *Achyranthes Aspera* Plant Extract in Chitosan Matrix and Evaluation of their Antimicrobial Activities // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. – 2014. – Vol. 2(3). – P. 171-177.