



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.144>
УДК 54-126 : 54.058 : 547-32 : 547-38 : 547.79 : 544.774

О.В. СТРЮЦЬКИЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: stiutskyi@gmail.com
ORCID: 0000-0002-1457-2312

Е.А. ЛИСЕНКОВ,

Чорноморський національний університет імені Петра Могили, 10, вул. 68 Десантників, Миколаїв, 54000,
Україна,
e-mail: ealysenkov@ukr.net
ORCID: 0000-0002-1369-4609

В.Л. ДЕМЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: dvaleriy1@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0001-9146-8984

М.А. ГУМЕННА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: mary-g@ukr.net
ORCID: 0000-0001-8363-6466

Д.В. КОЗАЧУК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: dkozachuk65@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3825-093X

О.О. СОБКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: lgsobko@meta.ua
ORCID: 0000-0001-5823-211X

Л.П. КЛИМЕНКО,

Чорноморський національний університет імені Петра Могили, 10, вул. 68 Десантників, Миколаїв, 54000,
Україна,
e-mail: rector@chmnu.edu.ua
ORCID: 0000-0002-3458-9453

В.В. КРАВЧЕНКО,

Інститут фізико-органічної хімії та вуглекімії імені Л.М. Литвиненка НАН України, 50, Харківське шосе, Київ,
02155, Україна,
e-mail: V.V.Kravchenko@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0002-8732-7502

О.В. ШЕВЧУК,

Інститут фізико-органічної хімії та вуглекімії імені Л.М. Литвиненка НАН України, 50, Харківське шосе, Київ,
02155, Україна,
e-mail: Shevchuk@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0003-4028-5576

В.В. ШЕВЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: valpshevchenko@gmail.com
ORCID: 0000-0003-2100-4468

Цитування: Стрюцький О.В., Лисенков Е.А., Демченко В.Л., Гуменна М.А., Козачук Д.В., Собко О.О., Клименко Л.П., Кравченко В.В., Шевчук О.В., Шевченко В.В. Синтез наночастинок срібла за наявності олігомерної протонної іонної рідини гіперрозгалуженої будови як стабілізатора їх поверхні. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 2. С. 144—152. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.144>

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ЗА НАЯВНОСТІ ОЛІГОМЕРНОЇ ПРОТОННОЇ ІОННОЇ РІДИНИ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНОЇ БУДОВИ ЯК СТАБІЛІЗАТОРА ЇХ ПОВЕРХНІ

Розроблено метод синтезу наночастинок срібла (НЧС) за наявності запропонованої нами протонної аніонної олігомерної іонної рідини (ОІР) гіперрозгалуженої будови як стабілізатора їх поверхні. Запропонований метод синтезу НЧС базується на відновленні іонів срібла у складі AgNO_3 тринатрійцитратом та адсорбції ОІР у поєднанні з відновником на їх поверхні за змінного співвідношення іонів срібла та іонних груп ОІР. Методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є встановлено утворення комплексів типу «гість-господар» між ОІР та іонами срібла й адсорбцію карбонільних та іонних (їх катіонної складової) груп на поверхні сформованих НЧС. Показано, що тринатрійцитрат також частково адсорбується на поверхні утворюваних наночастинок срібла та бере участь у комплексоутворенні. Методом рентгенографічного аналізу підтверджено формування комплексів срібла з ОІР і тринатрійцитратом, а також НЧС граничнокубічної кубічної структури. При цьому встановлено, що збільшення кількості ОІР, використаної в синтезі, сприяє утворенню останніх, у тому числі за рахунок автовідновлення. Формування НЧС підтверджується даними просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ). На мікрофотографії ПЕМ спостерігаються нанорозмірні частинки, які, згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу, характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ОІР у поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку. При цьому отримані наночастинки характеризуються вузьким розподілом за розмірами в інтервалі 5–10 нм та утворюють структури у вигляді роїв. Синтезовані НЧС, стабілізовані ОІР і тринатрійцитратом, являють собою порошки розчинні в воді, що відкриває широкі можливості їх використання для отримання високодисперсних систем, зокрема гідрозолів і нанокмполімерних функціональних полімерних матеріалів на їх основі.

Ключові слова: протонна аніонна олігомерна іонна рідина, гіперрозгалужена будова, наночастинки срібла, колоїдна система, гіперрозгалужений стабілізатор поверхні.

Вступ

НЧС завдяки розмаїттю їхніх форм і властивостей перспективні при отриманні наноматеріалів для використання як у прикладних високотехнологічних областях, таких як медицина, фармакологія, оптика, фотохімія, біосенсорика тощо, так і фундаментальної науки в цілому [1–3]. На сьогодні незалежно від методу отримання НЧС існує проблема стабілізації їх поверхні для запобігання агрегації, яка значно знижує їх активність та перешкоджає рівномірному розподілу при отриманні наноматеріалів [1 – 3]. Серед відомих підходів до вирішення цієї проблеми перспективне застосування олігомерів високорозгалуженої будови як стабілізаторів поверхні [4–7]. Описано використання розгалужених похідних полігліцеринів, поліетиленоксидів, поліетиленімінів, поліамідів, поліамідоамінів, поліестерполіолів різних генерацій, які використовуються як такі та в поєднанні з традиційними при отриманні НЧС відновниками [4–7], у тому числі в вигляді кополімерів.

Відомо також, що іонні рідини є середовищем, яке сприяє формуванню стабільних НЧС із контрольованими розмірами та їх вузьким

розподілом [8, 9], що пов'язано з їх схильністю до самоорганізації та сегрегації на молекулярному рівні. Проте інформація про використання гіперрозгалужених олігомерів і полімерів з іонно-рідинними групами у своєму складі як стабілізаторів НЧС дуже обмежена [10, 11]. Описано застосування апротонної катіонної полііонової рідини (ПІР) полііонового типу високо розгалуженої будови [10]. При цьому отримано сферичні НЧС розміром 40–100 нм у вигляді гідрозолів залежно від вмісту срібла та ММ гіперрозгалуженого стабілізатора. Відомо також використання апротонної катіонної ПІР гіперрозгалуженої будови з кінцевими імідазолієвими іонними групами, катіонна складова яких містить аліфатичні фторовані замісники [11]. Такий підхід дав змогу отримати сферичні та пласкі НЧС розміром 2–13 нм залежно від вмісту срібла. Відомо, що природа функціональних груп у складі стабілізатора НЧС значною мірою впливає на стабільність наночастинок і їх форму [1]. Однак інформація про використання протонних катіонних і аніонних, а також апротонних аніонних гіперрозгалужених олігомерних ОІР і ПІР відсутня.

В цій роботі вперше використано протонну аніонну ОІР гіперрозгалуженої будови як

стабілізатор поверхні в синтезі НЧС. Методами ІЧ-спектроскопії, рентгенографічного аналізу і ПЕМ встановлено характер взаємодії НЧС з ОІР, будову та структуру утворюваних НЧС, а також розмір останніх.

Експериментальна частина

Матеріали

Циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти ("Aldrich" $\geq 95\%$), N-метилімідазол ("Aldrich", 99 %), AgNO_3 (фарм.) і тринатрійцитрат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$, фарм.) використовували без додаткового очищення; гіперрозгалужений аліфатичний олігоестерполіол Boltorn®Н30 ("Perstorp" Sweden) ММ 3500 (еквівалентна ММ олігомеру за гідроксильними групами, визначена методом ацилювання, становить 117 г/екв) очищували шляхом переосадження з диметилформаліду (ДМФА) в етер з подальшим висушуванням у вакуумі (за тиску 1–3 мм. рт. ст.) за температури 25–30 °С протягом 6 год; ДМФА переганяли за залишкового тиску 1–3 мм. рт. ст., а етанол і діетиловий етер використовували без перегонки.

Синтез аніонної протонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови $\text{GP}-([\text{SO}_3]^-[\text{HMim}^+])_{32}$ здійснювали за дві стадії за раніше розробленою нами методикою [12, 13]. На першій стадії проводили вичерпне ацилювання олігоестерполіолу (містить 32 кінцеві первинні гідроксильні групи) циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти в ДМФА за $T = 80\text{--}90$ °С з подальшим частковим видаленням розчинника за зниженого тиску, висаджуванням продукту реакції в етер і висушуванням у вакуумі (за тиску 1–3 мм. рт. ст.). На другій стадії отриманий продукт реакції нейтралізували N-метилімідазолом в етанолі за кімнатної температури з подальшим частковим випарюванням розчинника, висаджуванням отриманої сполуки в етер, очищенням переосадженням зі спирту в етер і висушуванням у вакуумі (за тиску 1–3 мм. рт. ст.).

Синтез НЧС здійснювали відновленням іонів Ag(I) у складі AgNO_3 тринатрійцитратом [14] за наявності розробленого нами іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови $\text{GP}-([\text{SO}_3]^-[\text{HMim}^+])_{32}$ як стабілізатора їх поверхні. До 0,941 г (0,002202 екв) $\text{GP}-([\text{SO}_3]^-[\text{HMim}^+])_{32}$ в 22 мл води добавляли 0,125 г (0,000734 екв) AgNO_3 в 8 мл води, перемішували суміш 10 хв

за кімнатної температури, добавляли 0,731 г (0,002833 екв) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ в 30 мл води та перемішували ще 10 хв. Далі температуру розчину піднімали до 100 °С та кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. При цьому колір розчину змінювався від жовтого до коричневого. Розчин фільтрували, воду випарювали за $T=70\text{--}75$ °С, отриманий у вигляді коричневого осаду продукт вакуумували за залишкового тиску 1–3 мм. рт. ст. і температури 75–80 °С, промивали етанолом і сушили в вакуумі (за тиску 1–3 мм. рт. ст.) за $T=75\text{--}80$ °С. Вихід продукту 0,868 г. Отриманий продукт являє собою коричневий порошок, розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках. За синтезованим продуктом закріплено аббревіатуру НЧС-1:3, в якій відображено співвідношення іонів срібла Ag(I) та іонних груп ОІР у вихідній реакційній суміші відповідно.

За аналогічною методикою синтезовано НЧС за співвідношення Ag(I) та іонних груп ОІР у вихідній реакційній суміші, рівного 1:9, з відповідною аббревіатурою НЧС-1:9. Вихід продукту 2,699 г. Отриманий продукт – це коричневий порошок, розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках.

Методи дослідження

ІЧ-спектри з перетворенням Фур'є знімали на спектрофотометрі "TENSOR 37" у спектральній області 600–4000 cm^{-1} .

Отримані зразки досліджували методом ширококутової рентгенографії на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія) з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,54$ Å) і графітового монохроматора. Дослідження виконували методом автоматичного покрокового сканування в режимі $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА в інтервалі кутів розсіювання від 3,0 до 55,0 градусів, час експозиції становив 5 с. Температура проведення досліджень становила 293 ± 2 К [15].

Морфологічні особливості отриманих НЧС досліджували методом просвічуальної електронної мікроскопії (ПЕМ) з використанням мікроскопа РЕМ-125К.

Результати дослідження та їх обговорення

У цій роботі вперше запропоновано використання протонної аніонної ОІР гіперроз-

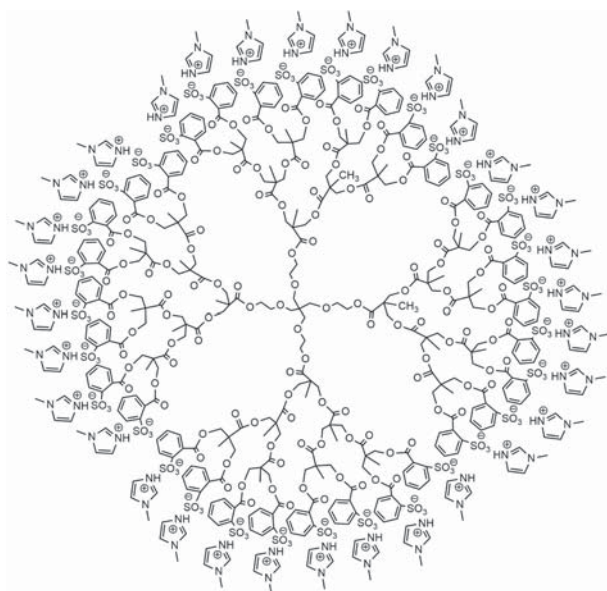


Рис. 1. ГРП- $([SO_3]^- [HMim]^+)_{32}$

галуженої будови як стабілізатора поверхні у синтезі НЧС. Як таку використано запропоновану нами раніше в [12, 13] ОІР (ГРП- $([SO_3]^- [HMim]^+)_{32}$, рис. 1). Згідно з [10], наявні у складі цієї ОІР іонні групи, зокрема їх катіона складова, карбонільні та залишкові гідроксильні групи здатні до адсорбції на поверхні НЧС, що забезпечує стабілізацію поверхні останніх і сприяє їх формуванню. Синтез цієї сполуки базується на вичерпному ацилюванні поліестерполіолу третьої генерації, який містить 32 кінцеві первинні гідроксильні групи, циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти з подальшою нейтралізацією сульфокислотних груп продукту реакції еквівалентною кількістю N-метилімідазолу. Слід відзначити, що різниця значень pK_a сульфокислотних груп (-1÷-3) та протонованого N-метилімідазолу (7) вказує на повний перенос протона при формуванні іонних груп ОІР (повний перенос протона від кислоти до основи реалізується за різниці значень pK_a більше 8 [16]).

Тринатрійцитрат обрано як м'який відновник іонів срібла $Ag(I)$ у складі $AgNO_3$, який також сприяє стабілізації поверхні утворюваних НЧС [1].

Синтез НЧС здійснювали відновленням іонів срібла $Ag(I)$ у складі $AgNO_3$ тринатрійцитратом за наявності ОІР гіперрозгалуженої будови ГРП- $([SO_3]^- [HMim]^+)_{32}$ за $T=100$ °C

протягом години у водному розчині. При цьому варіювали співвідношення $Ag(I)$ та іонно-рідинних груп ОІР, яке становило 1:3 (НЧС-1:3) і 1:9 ((НЧС-1:9)) відповідно за сталого співвідношення $Ag(I)$ і тринатрійцитрату, рівного 1:4. Співвідношення $Ag(I)$ та іонно-рідинних груп ОІР змінювали для визначення впливу концентрації іонів срібла $Ag(I)$ на структуру, форму, розміри та стабільність НЧС [10, 11]. Отримані НЧС, незалежно від кількості взятої для стабілізації їх поверхні ОІР, – це водорозчинні порошки коричневого кольору, а виходи продукту (див. Експериментальну частину) кількісні, що свідчить про повний перебіг окисно-відновних реакцій та ефективність адсорбції стабілізатора на поверхні утворюваних НЧС. У літературі описано отримання водорозчинних НЧС, стабілізованих апротонною катіонною імідазоліевою ОІР полііоненового типу гіперрозгалуженої будови [10], однак їх розміри значно перевищують такі НЧС, отриманих у цій роботі (40–100 нм проти 5–10 нм, див. нижче дослідження ПЕМ).

Будову отриманих НЧС досліджено методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри вихідної ОІР (спектр 1), НЧС-1:3 (спектр 4), НЧС-1:9 (спектр 5) і спектри модельних систем, а саме сумішей ОІР з $AgNO_3$ (співвідношення іонних груп та іонів $Ag(I)$ рівне 1:3 (спектр 2) і 1:9 (спектр 3)), витриманих за $T=100$ °C протягом 1 год у воді без відновника з подальшим упарюванням. В ІЧ-спектрах НЧС у порівнянні з вихідною ОІР

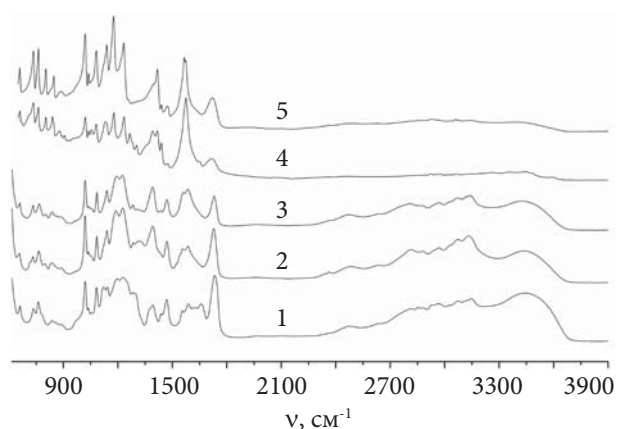


Рис. 2. ІЧ-спектри: вихідної ОІР (1); сумішей ОІР з $AgNO_3$ за співвідношення іонних груп та іонів $Ag(I)$, рівного 1:3 (2) і 1:9 (3); НЧС-1:3 (4) та НЧС-1:9 (5)

спостерігається значне зменшення інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С=О-зв'язків естерних груп, зсув і зміна інтенсивностей смуг поглинання валентних коливань С-С (1360–1683 cm^{-1}) та С-Н-зв'язків (3000–3100 cm^{-1}) ароматичної складової і валентних та комбінованих коливань $\text{N}^+\text{-H}$ (2300–3700 cm^{-1}).

Це свідчить про адсорбцію карбонільних та іонних (їх катіонної складової) груп на поверхні сформованих НЧС [17] та утворення комплексів типу «гість-господар» між ОІР та іонами срібла. Слід зазначити, що в спектрах НЧС (рис. 2, спектри 4 та 5) наявні інтенсивні смуги поглинання за 1418 і 1575 cm^{-1} , які належать до симетричних й асиметричних валентних коливань карбоксилатних аніонів тринатрійцитрату [18] і перекриваються з таким валентних коливань С-С-зв'язків ароматичної складової і деформаційних коливань С-Н-зв'язків метильних і метиленових груп ОІР. Це свідчить про наявність адсорбованого на поверхні синтезованих НЧС тринатрійцитрату та такого, що утворив комплекси з іонами срібла (див. нижче обговорення результатів ширококутової рентгенографії). При цьому тринатрійцитрат у поєднанні з ОІР виконує стабілізуючу дію щодо утворюваних частинок колоїдного срібла. При порівнянні спектрів модельних систем (спектри 2 і 3) з вихідною ОІР спостерігається збереження профілю кривих із незначними змінами в області валентних коливань С-С-зв'язків ароматичної складової, а також незначне зниження інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С=О-зв'язків естерних груп за 1720 cm^{-1} для системи за співвідношення Ag(I) та іонних груп ОІР, рівного 1:3 (спектр 2) та більш помітне зниження інтенсивності цієї смуги поглинання для системи за співвідношення, рівного 1:9 (спектр 3). Це вказує на відсутність процесів автовідновлення іонів срібла [19] за рахунок ОІР для систем за співвідношення Ag(I) та іонних груп ОІР, рівного 1:3 (для НЧС-1:3) та прояв цього процесу в поєднанні з комплексоутворенням при значенні співвідношення, рівного 1:9 (для НЧС-1:9). Такі залежності для вказаних модельних систем підтверджуються даними ширококутової рентгенографії (див. нижче).

Утворення НЧС також підтверджується методом рентгенографічного аналізу (рис. 3).

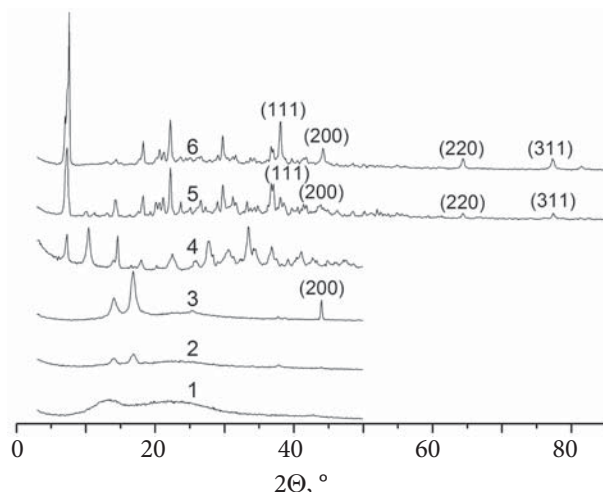


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми: ОІР (1); сумішей ОІР з AgNO_3 за співвідношення іонних груп та іонів Ag(I) , рівного 1:3 (2) і 1:9 (3); цитрату срібла (4); НЧС-1:3 (5) і НЧС-1:9 (6)

На рентгенівських дифрактограмах отриманих НЧС-1:3 (крива 5) і НЧС-1:9 (крива 6) спостерігаються рефлекси за 38,0; 44,2; 64,4 та 77,3°, які належать до (111), (200), (220) і (311) рефлексів кристалічних площин і вказують на утворення частинок колоїдного срібла гранецентрованої кубічної структури [20]. Слід відмітити, що вищезазначені рефлекси виявилися більш інтенсивними для НЧС-1:9 у порівнянні з такими для НЧС-1:3, що підтверджує стабілізуючу дію ОІР щодо НЧС.

Слід зазначити, що порівняння дифрактограми цитрату срібла (крива 4) з такими НЧС свідчить про наявність цитрат аніонів у складі НЧС у вигляді як стабілізуючого адсор-

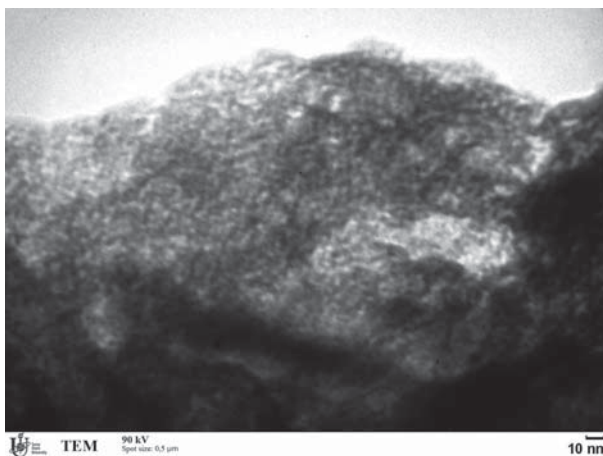


Рис. 4. ПЕМ зображення НЧС-1:3

бованого шару, так і комплексів з іонами срібла. Відсутність аморфного гало вихідної ОІР (крива 1) на дифрактограмах НЧС вказує на наявність ОІР у складі останніх в «структурованому» вигляді, що зумовлено її адсорбцією на поверхні утворюваних наночастинок. Порівняння дифрактограм модельних систем, які є сумішами ОІР з AgNO_3 , витриманих за $T=100^\circ\text{C}$ протягом 1 год у воді без відновника з подальшим упарюванням (криві 2 та 3), з дифрактограмами вихідної ОІР (крива 1) і НЧС (криві 5 і 6) дало можливість установити відсутність процесу автовідновлення срібла в модельній системі за співвідношення іонів Ag(I) та іонно-рідинних груп, рівного 1:3 (при синтезі НЧС-1:3) та прояв часткового відновлення срібла в модельній системі за співвідношення, рівного 1:9 (при синтезі НЧС-1:9). При цьому на дифрактограмах обох модельних систем спостерігаються рефлекси за $14,0^\circ$ і $16,8^\circ$, які відповідають комплексам ОІР зі сріблом, а на дифрактограмі системи за співвідношення Ag(I) та іонно-рідинних груп 1:9 додатково наявний рефлекс за $44,2^\circ$, який належить до рефлексу (200) кристалічної площини наночастинок відновленого срібла гранецентрованої кубічної структури.

Формування НЧС також підтверджується даними ПЕМ (рис. 4).

На мікрофотографії ПЕМ НЧС-1:3 спостерігаються нанорозмірні частинки, які, згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу, характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ОІР у поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку. Отримані наночастинки характеризуються сферичною формою, вузьким розподілом за розмірами в інтервалі 5–10 нм. При цьому наночастинки утворюють структури у вигляді роїв. За цим показником запропоновані НЧС співставні з такими, описаними в [11] (2–13 нм, використано апротонну катіонну імідазолієву фторвмісну ОІР гіперрозгалуженої будови як стабілізатор) і значно менші в порівнянні з НЧС, отриманими в [10] (40–100 нм, стабілізатор – апротонна катіонна імідазолієва гіперрозгалужена ОІР полііоненового типу). Слід зазначити, що форма НЧС, синтезованих у цій роботі і описаних у джерелах [10, 11], сферична, однак в [11] також отримано наночастинки пласкої форми залежно від концентрації іонів Ag(I) .

Висновки

Отже, в цій роботі вперше використано протонну аніонну ОІР гіперрозгалуженої будови як стабілізатор поверхні в синтезі НЧС. Запропоновано метод синтезу НЧС відновленням іонів срібла Ag(I) у складі AgNO_3 тринатрійцитратом за наявності розробленої нами протонної аніонної ОІР гіперрозгалуженої будови. Методами ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є, рентгенографічного аналізу і ПЕМ встановлено характер взаємодії НЧС з ОІР, будову та структуру утворюваних НЧС, а також розмір останніх. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено утворення комплексів типу «гість-господар» між ОІР й іонами срібла та адсорбцію карбонільних й іонних (їх катіонної складової) груп ОІР на поверхні сформованих НЧС. Встановлено, що тринатрійцитрат також частково адсорбується на поверхні утворюваних наночастинок срібла та бере участь у комплексоутворенні. Рентгенівські дифрактограми отриманих НЧС свідчать про їх гранецентровану кубічну структуру та наявність ОІР у поєднанні з тринатрійцитратом у їх складі у вигляді як стабілізатора поверхні, так і комплексів з іонами срібла. На мікрофотографії ПЕМ спостерігаються нанорозмірні частинки, які, згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу, характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ОІР у поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку. При цьому отримані НЧС характеризуються сферичною формою, вузьким розподілом за розмірами в інтервалі 5-10 нм й утворюють структури у вигляді роїв. Встановлено, що зміна співвідношення іонів Ag(I) та іонних груп ОІР не впливають на структуру наночастинок, однак зменшення концентрації іонів срібла Ag(I) сприяє формуванню НЧС, у тому числі за рахунок процесу автовідновлення. Розроблений нами підхід до синтезу НЧС за наявності аніонної ОІР гіперрозгалуженої будови як стабілізатора поверхні при певній функціоналізації останньої відкриває нові можливості в синтезі НЧС як таких, а також отриманні високодисперсних систем на їх основі, зокрема гідрозолів і нанокompозитних полімерних матеріалів з антимікробними властивостями. Такий підхід перспективний також для отримання наночастинок інших перехідних металів.

REFERENCES

1. Dawadi S., Katuwal S., Gupta A., Lamichhane U., Thapa R., Jaisi S., Lamichhane G., Bhattarai D.P., Parajuli N. Current research on silver nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. *J. Nanomater.*, 2021, **2021**, Article ID 6687290. <https://doi.org/10.1155/2021/6687290>.
2. Lee S.H., Jun B.-H. Silver nanoparticles: Synthesis and application for nanomedicine. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, **20**, no. 4: 865–889. <https://doi.org/10.3390/ijms20040865>.
3. Khodashenas B., Ghorbani H.R. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arab. J. Chem.*, 2019, **12**, no. 8: 1823–1838. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.014>.
4. Stetsyshyn Y., Awsiuk K., Kusnezh V., Raczowska J., Jany B.R., Kostruba A., Harhay K., Ohar H., Lishchynskiy O., Shymborska Y., Kryvenchuk Y., Krok F., Budkowski A. Shape-Controlled synthesis of silver nanoparticles in temperature-responsive grafted polymer brushes for optical applications. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **463**: 1124–1133. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.033>.
5. Lodeiro P., Achterberg E.P., Rey-Castro C., El-Shahawi M.S. Effect of polymer coating composition on the aggregation rates of Ag nanoparticles in NaCl solutions and seawaters. *Sci. Total Environ.*, 2018, **631-632**: 1153–1162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.131>.
6. Zhao Y., Liu L., Li C. Ye B., Xiong J., Shi X. Immobilization of polyethyleneimine-templated silver nanoparticles onto filter paper for catalytic applications. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2019, **571**: 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.075>.
7. Bae J., Park H.J., Kim M.-R. Kim I. Dumbbell-type hyperbranched-polyglycidol-assisted green synthesis of metal nanoparticles. *Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, **17**, no. 10: 7373–7380. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14795>.
8. Husanu E., Chiappe C., Bernardini A., Cappello V., Gemmi M. Synthesis of colloidal Ag nanoparticles with citrate based ionic liquids as reducing and capping agents. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, 2018, **538**: 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.033>.
9. Meischein M., Fork M., Ludwig L. On the effects of diluted and mixed ionic liquids as liquid substrates for the sputter synthesis of nanoparticles. *Nanomaterials*, 2020, **10**, no. 3, Article N 525. <https://doi.org/10.3390/nano10030525>.
10. Tian N., Ni X.F., Shen Z.Q. Synthesis of main-chain imidazolium-based hyperbranched polymeric ionic liquids and their application in the stabilization of Ag nanoparticles. *React. Funct. Polym.*, 2016, **101**: 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.02.005>.
11. Schadt K., Kerscher B., Thomann R., Mülhaupt R. Structured semifluorinated polymer ionic liquids for metal nanoparticle preparation and dispersion in fluorinated compartments. *Macromolecules*, 2013, **46**, no. 12: 4799–4804. <https://doi.org/10.1021/ma400551e>.
12. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*, 2014, **55**, no. 16: 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>.
13. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, no. 23: 12570–12596. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01833>.
14. Rivas L., Sanchez-Cortes S., Garcia-Ramos J.V., Morcillo G. Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the raman enhancement factor. *Langmuir*, 2001, **17**, no. 3: 574–577. <https://doi.org/10.1021/la001038s>.
15. Mirkin L.I. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. М.: Наука, 1976: 327.
16. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A., Shevchenko V.V., Sobko O., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength. *Macromolecules*, 2016, **49**, no. 22: 8697–8710. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01562>.
17. Kumar B., Smita K., Cumbal L., Debut A. Green synthesis of silver nanoparticles using andean blackberry fruit extract. *Saudi J. Biol. Sci.* 2017, **24**, no. 1: 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.09.006>.
18. Barani H., Mahltig B. Using microwave irradiation to catalyze the in-situ manufacturing of silver nanoparticles on cotton fabric for antibacterial and UV-protective application. *Cellulose*, 2020, **27**: 9105–9121. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03400-6>.
19. Tomaz V.A., Follmann H.D.M., Fragal V.H., Fragal E.H., Witt M.A., Garcia F.P., Nakamura C.V., Silva R., Rubira A.F. Solid-state synthesized hyperbranched polyamides as hosts for antimicrobial silver nanoparticles. *Mater. Today Commun.*, 2019, **21**, Article no. 100647. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100647>.
20. Aziz S.B., Abidin Z.H.Z., Arof A.K. Effect of silver nanoparticles on the DC conductivity in chitosan–silver triflate polymer electrolyte. *Phys. B Condens. Matter.* 2010, **405**, no. 21: 4429–4433. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.08.008>.

Received 13.02.2023

O.V. Stryutsky,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: stiutskyi@gmail.com

E.A. Lysenkov,

Petro Mohyla Black Sea National University, 10, 68-Desantnykiv Steet, Mykolayiv, 54003, Ukraine
e-mail: ealysenkov@ukr.net

V.L. Demchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: dvaleriyl@nas.gov.ua

M.A. Gumenna,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: mary-g@ukr.net

D.V. Kozachuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: dkozachuk65@gmail.com

O.O. Sobko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: lgsobko@meta.ua

L.P. Klymenko,

Petro Mohyla Black Sea National University, 10, 68-Desantnykiv Steet, Mykolayiv, 54003, Ukraine
e-mail: rector@chmnu.edu.ua

V.V. Kravchenko,

L.M. Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, 50, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: V.V.Kravchenko@nas.gov.ua

A.V. Shevchuk,

L.M. Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, 50, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: Shevchuk@nas.gov.ua

V.V. Shevchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: valpshevchenko@gmail.com

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES IN THE PRESENCE OF HYPERBRANCHED OLIGOMERIC IONIC LIQUID AS THEIR SURFACE STABILIZER

A method for synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) in the presence of proposed by us protic anionic oligomeric ionic liquid (OIL) of hyperbranched structure as a stabilizer of their surface was developed. Reduction of Ag(I) silver cations was carried out with trisodium citrate in an aqueous environment at temperature of 100°C for an hour. The OIL proposed and used by us as a surface stabilizer of colloidal AgNPs is a product of exhaustive acylation of hyperbranched oligoester polyol of the 3rd generation (contains 32 terminal primary aliphatic hydroxyl groups) with cyclic 2-sulfobenzoic anhydride and subsequent neutralization of the resulting sulfonic compound with N-methylimidazole. The synthesized AgNPs stabilized with the OIL are powders soluble in water that opens up wide possibilities of using the developed AgNPs to obtain nanodisperse systems, in particular hydrosols and nanocomposite functional polymer materials. The formation of «guest-host» type complexes between the OIL and silver ions Ag(I) and the adsorption of carbonyl and ionic (their cationic component) groups on the surface of the formed AgNPs were established by FTIR. According to FTIR data trisodium citrate is also partially adsorbed on the surface of the formed silver nanoparticles and takes part in complex formation. The formation of AgNPs was also confirmed by X-ray analysis. The X-ray diffractograms of the obtained AgNPs show reflections at 38.0, 44.2, 64.4 and 77.3°, which are correspondingly related to (111), (200), (220) and (311) reflections of crystal planes and indicates the formation of silver nanoparticles with a face-centered cubic structure. It should be noted that the intensity of the above-mentioned reflexes increases with an increase in amount of the OIL used in the synthesis that confirms the stabilizing effect of the OIL in relation to the AgNPs and favoring the formation of the last ones due to autoreduction of silver. X-ray data evidences presence of trisodium citrate in the composition of the AgNPs being absorbed on the surface or as the complex with silver ions. The formation of AgNPs is also confirmed by TEM data. The TEM micrograph shows nanosized spherical particles of the «core-shell» type, where

according to FTIR and X-ray analysis a reduced silver is the core, and the OIL and trisodium citrate forms the shell as a stabilizer. These nanoparticles form swarm-like structures. Analysis of the microphotograph showed that the obtained AgNPs are characterized by a narrow size distribution in the range of 5–10 nm. The synthesized AgNPs stabilized with OIL and trisodium citrate are powders soluble in water, which opens up wide possibilities of their use for obtaining highly dispersed systems, in particular hydrosols and nanocomposite functional polymer materials based on them.

Keywords: protic anionic oligomeric ionic liquid, hyperbranched structure, silver nanoparticles, colloidal system, hyperbranched surface stabilizer.