

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Г. Є. Монастирський

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра

зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

(код і назва)

на тему: **Спектр видимого і ближнього ІЧ діапазону гідрогелевих
нанокомпозитів AgNP-PVA, зшитих опроміненням електрон-
ним променем**

Виконав: студент 4 курсу, групи ФФ-91

Лицар Данило Ярославович

(прізвище, ім'я, по батькові)



(підпис)

Керівник: зав.кафедри, д. ф.-м. н., доц. Монастирський Г.Є

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант: аспірант, Демчишин С. С.

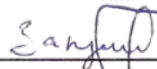
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)



(підпис)

Рецензент: аспірантка, Закусило Т.М.


(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)



(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент



(підпис)

Національний Технічний Університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий Фізико-технічний інститут
Кафедра прикладної фізики

Рівень вищої освіти — перший (бакалаврський)
Спеціальність 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

В. о. завідувача кафедри

Монастирський Г. Є.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« ___ » _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на бакалаврську роботу студенту

Лицарю Данилу Ярославовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Спектр видимого і ближнього ІЧ діапазону гідрогелевих нанокомполімерів AgNP-PVA, зшитих опроміненням електронним променем

Керівник: _____ зав.кафедри, д. ф.-м. н., доц. Монастирський Г.Є.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Затверджені наказом по університету від: « ___ » _____ р.№

2. Термін подання студентом роботи: « 12 » червня 2023 р.

3. Вихідні дані роботи: гідрогелеві нанокомполімери масовою часткою AgNO₃ 0,01%, 0,02% та 0,1%, зшиті опроміненням електронним променем, дозами 33, 66, 73, 99, 132 та 165 кГр

4. Об'єкт дослідження: Нанокомполімери AgNP-PVA, зшиті опроміненням електронним променем

5. Предмет дослідження: Спектр видимого і ближнього ІЧ діапазону

6. Перелік завдань, які потрібно розробити: Ознайомитись із існуючими методами гідрогелевих нанокомполімерів, зокрема із спектроскопіями видимого-ультрафіолетового діапазонів (UV-Vis) та інфрачервоного діапазону із перетворенням Фур'є (FTIR); Ознайомлення із принципами роботи та правилами вимірювання на спектрографах UV-Vis PerkinElmer Lambda 1050 та FTIR Bruker VERTEX 80. Проведення серії вимірювань в даних діапазонах та отримання спектральних даних та подальший їх аналіз.

7. Зміст роботи: Реферат, вступ, теоретичні відомості, опис експериментальних установок та методики дослідження, опис отриманих результатів, висновки по роботі.
8. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): презентація — 10 аркушів А4
- 9 Орієнтовний перелік публікацій:
- 10 Консультанти розділів роботи

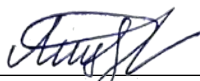
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2	аспірант, Демчишин С. С.	<i>С. Демчишин</i>	28.12.2022
3	аспірант, Демчишин С. С.	<i>С. Демчишин</i>	02.03.2022

11 Дата видачі завдання «25» _____ вересня _____ 2022 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання бакалаврської роботи	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Опрацювання літератури за темою	26.9.2022 — 10.11.2022	<i>виконано</i>
2.	Написання літературного огляду	7.01.2023 — 04.02.2023	<i>виконано</i>
3.	Написання другої частини дипломної роботи	03.03.2023 — 25.04.2023	<i>виконано</i>
4.	Написання третьої частини дипломної роботи	26.04.2023 — 19.05.2023	<i>виконано</i>
5.	Підготовка тез	05.05.2023 — 19.05.2023	<i>виконано</i>
6.	Написання висновків	20.05.2023 — 31.05.2023	<i>виконано</i>
7.	Підготовка доповіді та презентації	01.06.2023 — 10.06.2023	<i>виконано</i>
8.	Подання роботи на рецензування	11.06.2023	<i>виконано</i>
9.	Подання роботи до захисту	11.06.2023	<i>виконано</i>

Студент


(підпис)

Д. Я. Лицар

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник роботи

(підпис)

Г. Є. Монастирський

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Темою роботи є вплив параметрів технологічного циклу виготовлення гідрогелевих нанокompatитів AgNP-PVA, зшитих електронним пучком, на їх спектральні характеристики

Метою роботи є проведення вимірювань спектральних характеристик у ультрафіолетовому – видимому та ближньому інфрачервоному спектрах для подальшого їх аналізу. Для досягнення мети була опрацьована література, що відноситься до досліджень гідрогелів, в тому числі із вкroпленнями наночастинок та після процесу зшивання при різних вихідних даних. Для більш детального аналізу були обрані 10 зразків із різними дозами опромінення та із різною кількістю нітрату срібла при виготовлені нанокompatиту. Після цього були зроблені вимірювання та аналіз даних спектрів. Для аналізу були використані відповідні програмні забезпечення.

На основі отриманих даних, було обговорено розміри утворених наночастинок срібла та їх форми. Також була підтверджена хімічна стабільність гідрогелю щодо опромінення та масової долі нітрату срібла.

Ключові слова: *гідрогелеві нанокompatити, зшивання електронним пучком, спектральні характеристики, інфрачервоний спектр, видимий спектр, наночастишки срібла.*

SUMMARY

The subject of this work is an influence of the parameters of technological cycle of manufacturing hydrogel nanocomposites AgNP-PVA cross-linked by electron beam on their spectral characteristics

The aim of work is to measure the spectral characteristics in ultraviolet, visible, and near-infrared spectra for their further analysis. To achieve this goal, the literature related to study of hydrogels, including those with nanoparticle inclusions and after the crosslinking process at different initial data, was reviewed. For more detailed analysis, 10 samples were selected with different irradiation doses and with different amounts of silver nitrate in the nanocomposite. After that, the spectra were measured and analyzed. Appropriate software was used for the analysis.

Based on the data obtained, the size of the formed silver nanoparticles and their shapes were discussed. Chemical stability of hydrogel with respect to irradiation and the mass fraction of silver nitrate was also confirmed.

Keywords: *hydrogel nanocomposites, electron beam crosslinking, spectral characteristics, infrared spectrum, visible spectrum, silver nanoparticles.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ.	9
1.1. Опромінення електронними пучками.	9
1.2. Поверхневий плазмонний резонанс	11
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.	15
2.1. Склад досліджуваних композитів	15
2.2. Спектроскопія видимого та ультрафіолетового діапазонів	18
2.3. Спектроскопія інфрачервоного діапазону із перетворенням Фур'є	24
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ ДАНИХ.	31
3.1. Спостережувані бульбашки повітря.	31
3.2. UV-Vis спектроскопія	35
3.3. FTIR спектроскопія	41
ВИСНОВКИ.	46
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	47

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

UV-Vis — ультрафіолет-видимий спектр

FTIR — Фур'євська інфрачервона спектроскопія

TEM — трансмісійна електронна мікроскопія

PVA, ПВС — полівініловий спирт

PEG, ПЕГ — поліетиленгліколь

SPR, ППР — поверхневий плазмонний резонанс

AgNP — наночастинки срібла

AgNO₃ — нітрат срібла

ВСТУП

В останні десятиліття спостерігається активний розвиток нанотехнологій, які мають значний вплив на різні галузі науки і технології. Однією з найперспективніших галузей, що швидко розвиваються, є гідрогелі, що виокремилися як перспективні матеріали, знаходячи широке застосування в різних галузях, таких як медицина, тканинна інженерія та інших. Дослідженню гідрогелевих нанокомпозитів і присвячена дана робота.

Гідрогелеві нанокомпозити – це матеріали, які поєднують у собі унікальні властивості гідрогелів і наночастинок. Гідрогелі - це тривимірні гідрофільні полімерні мережі, здатні адсорбувати й утримувати в собі велику кількість води. При цьому вони зберігають свою структуру і не розчиняються. Вкраплення наночастинок у ці мережі призводить до утворення нанокомпозитів, які мають поліпшені властивості, такі як механічна міцність, термічна стабільність, електропровідність тощо. Залежно від типу вбудованих наночастинок, можна отримати гідрогелеві нанокомпозити з широким спектром функціональних властивостей, які можна використовувати в різних галузях. [1]

Проте, незважаючи на значні успіхи в цій галузі, існують і серйозні труднощі та проблеми, пов'язані з отриманням і дослідженням гідрогелевих нанокомпозитів. Вони пов'язані, в основному, з необхідністю подальшого вивчення і розуміння взаємодії між полімерною матрицею і наночастинками, а також з розробкою технологій для управління структурою і властивостями цих матеріалів.

У цій науковій роботі буде досліджено гідрогелевий нанокомпозит, який базується на полівініловому спирті (PVA) та включає срібні наночастинки (AgNP). Такі гідрогелеві нанокомпозити набули широкого визнання завдяки низці цікавих характеристик: вони відзначаються високою біосумісністю, низькою токсичністю, хімічною стабільністю, а також унікальними оптичними властивостями. AgNP-PVA-нанокомпозити відкривають широкий діапазон

потенційних застосувань, особливо у сфері біомедицини, включаючи анти-мікробні пов'язки, системи доставки ліків, біосенсори та область тканинної інженерії.

Срібні наночастинки (AgNP) у сучасному світі активно використовуються в нанотехнологіях, основними перевагами яких є висока стійкість до окислення, антибактеріальна активність та унікальні оптичні властивості. Ці останні роблять їх надзвичайно привабливими для застосування в оптичній спектроскопії. Для виготовлення нанокомпозиту в даній роботі було використано полівінілацетат (PVA) та поліетиленгліколь (PEG) в якості матриці для інкапсуляції AgNP. Це сприяло подальшому покращенню стабільності та функціональності наночастинок.

У цьому контексті, дослідження нанокомпозитів AgNP-PVA, зшитих опроміненням електронним пучком, становить особливий інтерес. Опромінення електронним пучком – це потужна технологія, яка застосовується для модифікації структури та властивостей полімерних матеріалів. Цей метод здатний стимулювати утворення крос-зв'язків у полімерній матриці без використання хімічних зв'язувальних речовин, що призводить до утворення гідрогелю. У результаті, можна отримати матеріали з регульованими властивостями, такими як гідратація, механічна міцність і біологічна активність.

Характеризація отриманих нанокомпозитів буде проводитись за допомогою спектроскопічних методів. Вимірювання спектрів поглинання та пропускання будуть виконані в видимому і ближньому ІЧ діапазонах.

Ця робота має на меті дослідити спектральну відповідь гідрогелевих нанокомпозитів AgNP-PVA після зшивання опроміненням електронним променем. Вона також спрямована на вивчення впливу дози опромінення та масової складової нітрату срібла на структурні, морфологічні та оптичні властивості отриманих нанокомпозитів. Результати цього дослідження можуть бути використані для оптимізації методів зшивання та виготовлення гідрогелевих

нанокompatитів з бажаними властивостями для потенційних застосувань у біомедицині, сенсорних та електронних пристроях.

У рамках даної роботи було проведено аналіз впливу параметрів технологічного циклу на спектральні характеристики гідрогелевих нанокompatитів AgNP-PVA, зшитих електронним пучком. Дослідження проводились з використанням інструментів: спектрометра видимого та ультрафіолетового спектру (UV-Vis spectroscopy) PerkinElmer Lambda 1050 з модулем 3D WB Detector і спектрометра інфрачервоного спектру з перетворенням Фур'є (FTIR) – Bruker Vertex 80.

Аналіз UV-Vis спектроскопії показав, що зміни в технологічному процесі впливають на світлопоглинання і, отже, на спектральні характеристики нанокompatитів. Ці зміни, ймовірно, пов'язані зміною розміру або форми наночастинок срібла та їхнього розподілу в гідрогелі PVA.

FTIR-спектроскопія використовувалася для визначення характеристик хімічних зв'язків у матеріалі та їхніх змін у результаті модифікації технологічного процесу. Зміни в піках поглинання свідчать про присутність або відсутність певних хімічних груп, що використалось для виявлення змін у хімічній структурі гідрогелю.

Отримані дані було проаналізовано з використанням спеціального програмного забезпечення, написаного мовою Python у середовищі PyCharm та ImageJ. Це дало змогу забезпечити глибокий і точний аналіз результатів, виявити тенденції та взаємозв'язки.

Загальна інтерпретація результатів дослідження свідчить про те, що технологічний цикл виготовлення гідрогелевих нанокompatитів AgNP-PVA має вплив на їхні спектроскопічні властивості. Знання, отримані в результаті цього дослідження, можуть бути використані для поліпшення процесу виробництва та підвищення якості отримуваних матеріалів. Таким чином, комплексне дослідження впливу технологічних факторів на спектроскопічні характеристики гідрогелевих нанокompatитів AgNP-PVA є важливим завданням, що має по-

тенціал для подальшого вдосконалення їх функціональних властивостей та ефективності застосування.

Пропонується провести подальші дослідження з метою оптимізації технологічного процесу та вдосконалення властивостей гідрогелевих нанокompatитів AgNP-PVA. Розгляд можливості впливу інших параметрів, таких як концентрація нітрату срібла та доза опромінення електронним променем, може принести більш глибоке розуміння взаємозв'язку між структурними, морфологічними та оптичними властивостями нанокompatитів.

Остаточні висновки з даного дослідження можуть бути використані для розробки нових технологічних підходів та покращення властивостей гідрогелевих нанокompatитів AgNP-PVA для різноманітних застосувань, зокрема у біомедицині, сенсорних технологіях та електроніці.

РОЗДІЛ 1.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

1.1. Опромінення електронними пучками

Зшивання електронними пучками гідрогелевих наноконкомпозитів відбувається за допомогою кросзв'язування полімерних ланцюгів. (рис. 1.1) Основна сутність процесу полягає в тому, що енергія, перенесена електронним променем, викликає розрив полімерних ланцюгів, що присутні у гідрогелі. Це може призводити до утворення вільних радикалів. Вільні радикали мають незакінчений електронний заряд і можуть реагувати з іншими молекулами у матриці гідрогелю.

Під час реакцій з вільними радикалами відбувається кросзв'язування, тобто утворення нових хімічних зв'язків між полімерними ланцюгами або між полімерними ланцюгами і наночастинками. Цей процес призводить до утворення тривимірної мережі, яка зміцнює структуру гідрогелю і покращує його механічні властивості. Розрив полімерних ланцюгів, і утворення нових зв'язків можуть впливати на структуру гідрогелю і його здатність до гідратації [2].

В нашому випадку функція опромінення електронними пучками пов'язана з формуванням наночастинок срібла. Опромінення може сприяти редукції іонів срібла, присутніх у гідрогелі, призводячи до утворення наночастинок срібла. Ці наночастинки можуть надавати гідрогелю нових властивостей, таких як антибактеріальна активність. Також це впливає на оптичні властивості гідрогелю (рис. 1.2), включно з його здатністю абсорбувати і розсіювати світло, а також на його антибактеріальну активність. Висока доза опромінення може сприяти формуванню більшої кількості наночастинок срібла шляхом редукції іонів срібла.

більш висока доза опромінення. Однак для застосувань, де важливо зберегти високий ступінь набухання, може бути кращою нижча доза опромінення.

Загалом, опромінення електронними пучками використовується для тонкого налаштування властивостей гідрогелю і може бути ключовим етапом у процесі його виробництва.

1.2. Поверхневий плазмонний резонанс

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР, або Surface Plasmon Resonance, SPR) – це фізичне явище, яке спостерігається на межі двох середовищ за певних умов. Найчастіше воно використовується для вивчення взаємодій на поверхні металів, зокрема благородних металів, таких як золото і срібло. У контексті наночастинок, ППР відноситься до колективної осциляції електронів на поверхні наночастинок при взаємодії з електромагнітним полем світла.

Коли електромагнітне поле падаючого світла відповідає частоті поверхневого плазмону, вони можуть «резонувати» або посилювати один одного (рис. 1.3). Це призводить до збільшення поглинання світла і сильної локалізації електромагнітного поля на поверхні металу. У випадку наночастинок, це може призвести до появи унікальних оптичних властивостей, таких як зміна кольору залежно від розміру та форми частинок, що досліджується в рамках даної роботи.

Резонансне поглинання світла при ППР дуже чутливе до розміру, форми та навколишнього середовища наночастинок. Зміна будь-якого з цих параметрів призводить до зміщення ППР піку в спектрі поглинання. У контексті наночастинок срібла, найсильніше поглинання зазвичай спостерігається у видимій ділянці спектра, що надає наночастинкам срібла їхнього характерного жовто-сріблястого кольору (рис. 1.4).

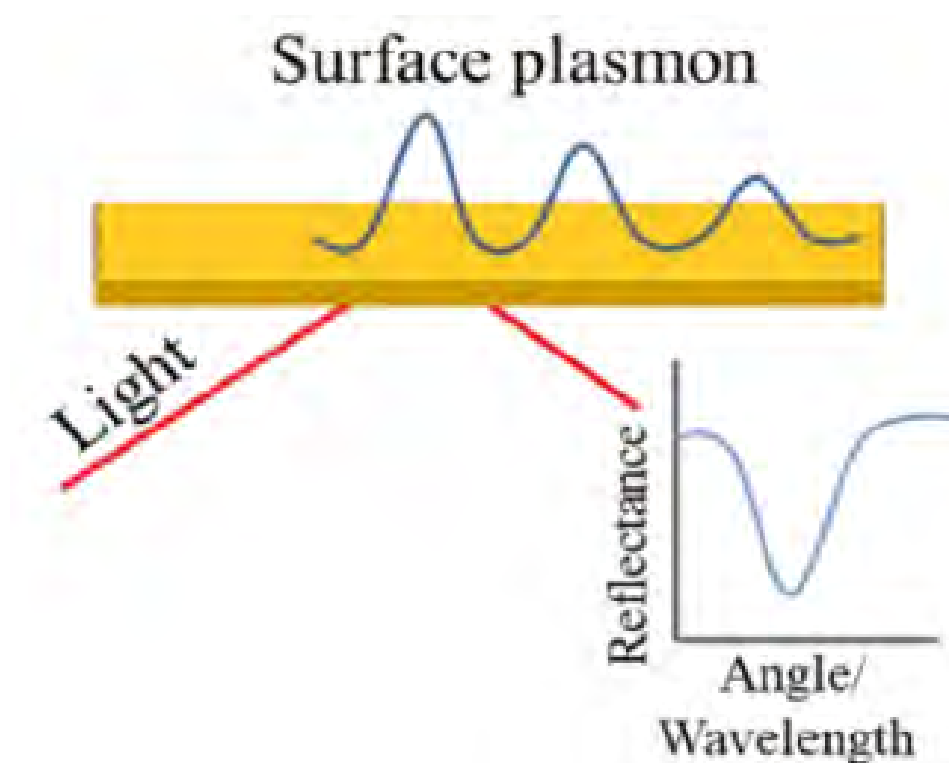


Рис. 1.3. Поверхневий плазмонний резонанс [4]



Рис. 1.4. Характерне забарвлення полімеру після опромінення

Щодо визначення властивості гідрогелевого нанокompозиту AgNP-PVA, зшитого опроміненням електронним пучком, поверхневий плазмонний резонанс (ППР) є ключовим феноменом. У цих композитах наночастинки срібла

(AgNP) розподіляються всередині мережі полівінілалкоголю (PVA), і ППР цих наночастинок впливає на властивості композиту, включно з його оптичними та антибактеріальними властивостями.

Для оптичних властивостей наночастинки срібла є сильними абсорберами та розсіювачами світла у видимому діапазоні через ППР. Колір композиту AgNP–PVA, а також його поглинання і розсіювання світла, значною мірою визначаються ППР наночастинок срібла. Як було сказано раніше, ППР чутливий до розміру і форми наночастинок, а також до діелектричних властивостей навколишнього середовища. Таким чином, зміна структури гідрогелю під час опромінення електронним пучком може викликати зміну в ППР, що, в свою чергу, призведе до зміни оптичних властивостей композиту.

У даній роботі електронно-променеве опромінення, що застосовується для зшивання гідрогелю і спричиняє зміни в структурі та розташуванні наночастинок срібла. Ці зміни, своєю чергою, спричиняють зсув у ППР і відповідно зміну кольору гідрогелю. Це, своєю чергою, може спричинити зміну в ППР наночастинок і, отже, в положенні та інтенсивності ППР піку. Таким чином, спостереження змін у ППР піку в даних UV-Vis спектроскопії може слугувати індикатором змін у структурі та властивостях гідрогелевого нанокompозиту AgNP–PVA під час опромінення.

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) у досліджуваному композиті, можна спостерігати в результаті UV-Vis спектроскопії у вигляді характерного піку поглинання. Для наночастинок срібла, цей пік зазвичай спостерігається у видимій області спектра, близько 400-450 нм. Цей пік є результатом резонансного поглинання світла і його інтенсивність та положення, як було сказано раніше, можуть змінюватися залежно від розміру та форми наночастинок, а також від властивостей навколишнього середовища.

Слід зазначити, що подібний метод, повинен використовуватися разом з іншими аналітичними методами для отримання повного уявлення про властивості гідрогелевого нанокompозиту AgNP–PVA. Наприклад, методи, такі

як динамічне світлорозсіювання (DLS) або скануюча електронна мікроскопія (SEM), можуть бути використані в подальших вимірюваннях для отримання інформації про розмір і форму наночастинок срібла.

Розуміння ППП і його зв'язку з оптичними властивостями гідрогелевого нанокompозиту AgNP–PVA є ключовим для визначення і контролю кольору та інших властивостей цього матеріалу. Це також дає розуміння того, як зміни, спричинені опроміненням, впливають на оптичні властивості гідрогелю.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Склад досліджуваних композитів



Рис. 2.1. 0.01%-33kGy



Рис. 2.2. 0.01% 73kGy



Рис. 2.3. 0.01% 99kGy



Рис. 2.4. 0.02%-33kGy



Рис. 2.5. 0.02%-73kGy

Зразки, що було надано для досліджень лабораторією «Прикладної фізики» КПІ ім. Ігоря Сікорського, виготовлялися за технологією, що містить дані етапи:



Рис. 2.6. 0.1%-33kGy



Рис. 2.7. 0.1%-66kGy



Рис. 2.8. 0.1%-99kGy



Рис. 2.9. 0.1%-132kGy



Рис. 2.10. 0.1%-165kGy

1) Підготовка розчину PVA і додавання AgNP: проводиться підготовка розчину полівінілового спирту та поліетиленгліколю, який розчиняється у паровій бані при температурі 90 °С. Після повного розчинення полімерів, в розчин вводять срібні наночастинки. Розчин ретельно перемішують для забезпечення рівномірного розподілу наночастинок по всьому об'єму, захищаючи при цьому від фотокаталітичної дії світла на AgNO_3 . Для завершення гідратації полімера, його доводять до температури 50 °С;

2) Фасування та надання стандартної форми: готовий розчин розфасовується у zip—lock пакети розмірами 10 см × 12 см. Після цього, для забезпечення рівномірного шару однакової товщини (3мм), зразки поміщаються між двома скляними поверхнями у холодильник;

3) Опромінення електронним пучком: Отриманий розчин піддаються опроміненню електронним пучком. У процесі опромінення відбувається утворення крос-зв'язків у матриці PVA, що призводить до формування гідрогелю. Параметри опромінення, такі як доза і швидкість опромінення, в подальшому впливають на ступінь зшивання і властивості отриманого гідрогелю.

4) Характеризація: Після опромінення гідрогелю ми провели його характеризацію за допомогою UV-Vis та FTIR спектроскопії для визначення ступеня зшивання, а також аналіз розподілу наночастинок у гідрогелі.

Для детального вивчення даної теми, було відібрано 10 зразків із різними масовими частками нітрата срібла, та опромінені різними дозами електронних променів, а саме були обрані зразки із такими складами:

- 1) Масова частка нітрата срібла: 0.01 %
 - Поліетиленгліколь (ПЕГ): 1.5 %
 - Полівініловий спирт (ПВС): 12%
 - Дистильована вода: 86.49 %
 - Опромінені дозами: 33, 73, 99 *kGy* (рис. 2.1, 2.2, 2.3)
- 2) Масова частка нітрата срібла: 0.02 %
 - ПЕГ: 1.5 %
 - ПВС: 12 %
 - Дистильована вода: 86.48 %
 - Опромінені дозами: 33, 73 *kGy* (рис. 2.4, 2.5)
- 3) Масова частка нітрата срібла: 0.1 %
 - ПЕГ: 1.5 %
 - ПВС: 12 %
 - Дистильована вода: 86.4 %
 - Опромінені дозами: 33, 66, 99, 132, 165 *kGy*(рис. 2.6, 2.8, 2.8, 2.6, 2.9, 2.10)

2.2. Спектроскопія видимого та ультрафіолетового діапазонів

Спектроскопія видимого та ультрафіолетового діапазонів (UV-Vis спектроскопія) – це метод аналізу, заснований на вивченні взаємодії ультрафіолетового (UV) і видимого (Vis) світла з матеріалом.

В основі цього методу лежить явище поглинання світла молекулами. Коли світло певної енергії (і, отже, певної довжини хвилі) потрапляє на молекулу, воно може спричинити перехід електронів з нижчого енергетичного рівня на вищий. У діапазоні ультрафіолетового і видимого світла ці переходи зазвичай пов'язані з валентними електронами, тобто електронами, що беруть участь у хімічних зв'язках.

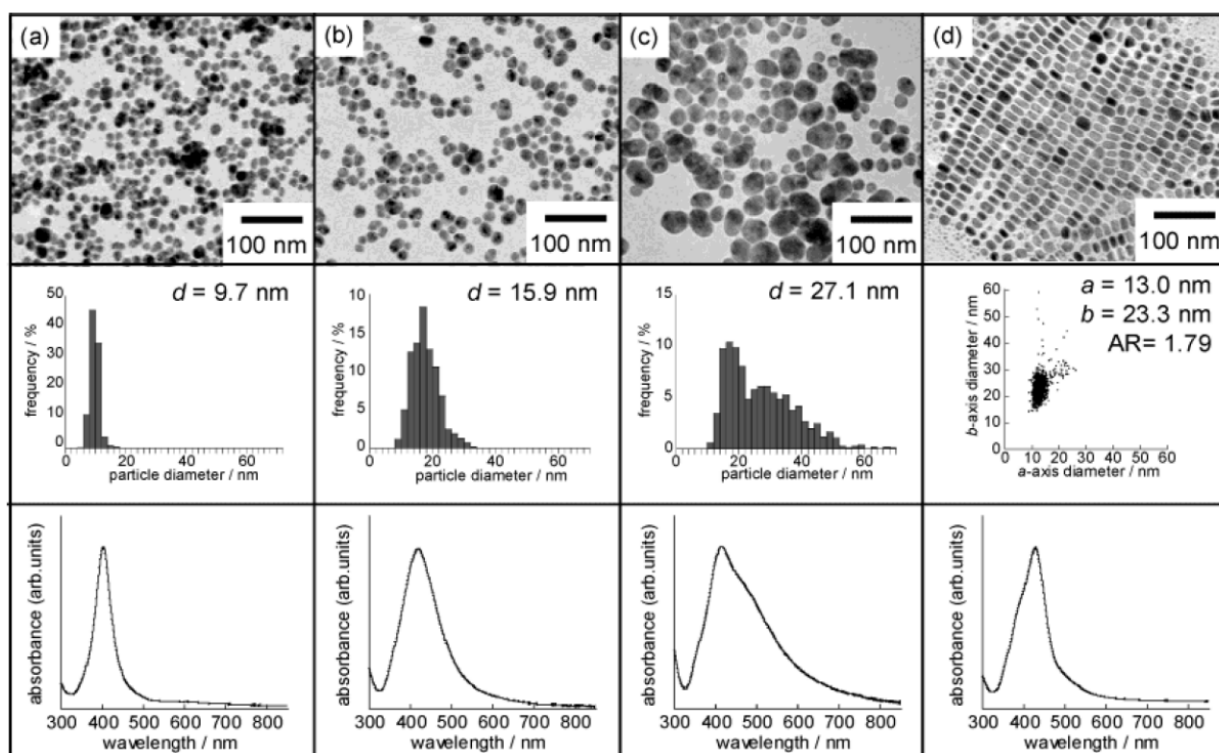


Рис. 2.11. Мікрофотографії ТЕМ, розподіл розмірів і спектри оптичного поглинання сферичних наночастинок срібла, отримані при (а) 90 °С, $[AgNO_3] = 0,125$ М, (б) 90 °С, $[AgNO_3] = 0,250$ М, і (с) 110 °С, $[AgNO_3] = 0,250$ М і (д) стержнеподібної наночастинок срібла. [5]

Цей метод дає змогу виміряти поглинання та розсіювання світла матеріалом в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Це особливо важливо для наночастинок срібла, оскільки їхні оптичні властивості визначаються ППР, що

призводить до сильного поглинання світла на певних довжинах хвиль. Отже за допомогою даного методу, можна отримати інформацію про:

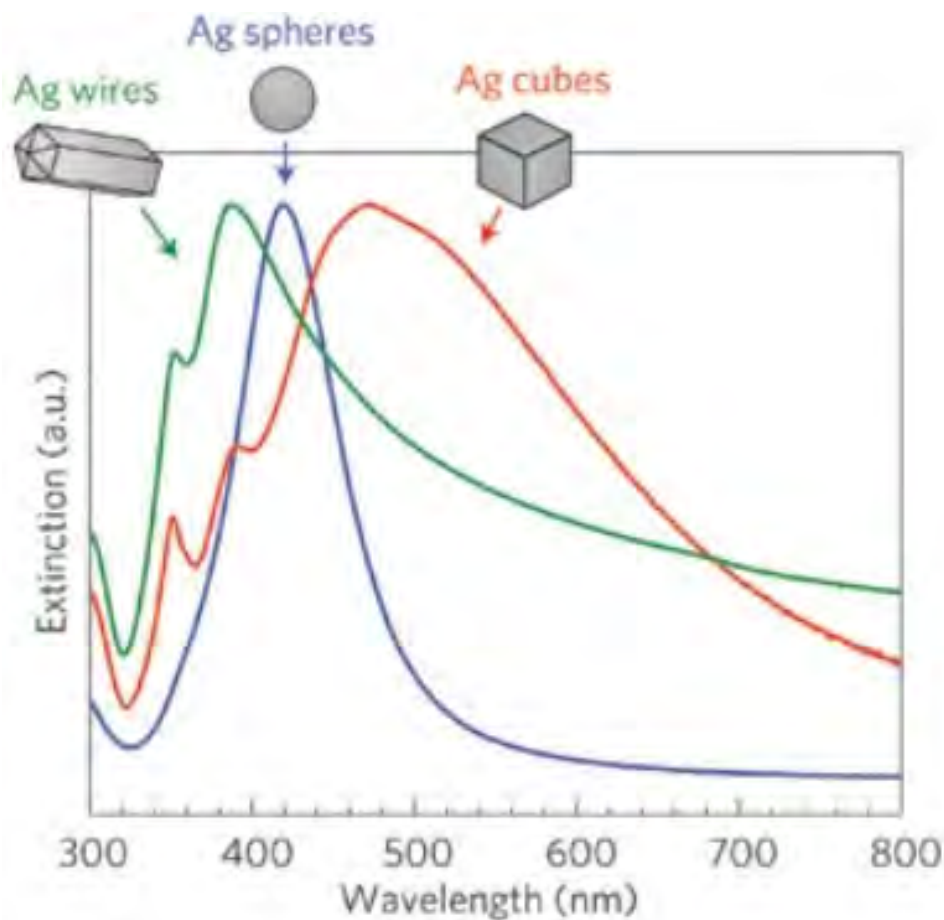


Рис. 2.12. Нормовані спектри екстинкції для наночастинок дроту, куба та сфери Ag. Частинки дрітної форми мають діаметр 90 ± 12 нм і співвідношення сторін >30 , кубічні частинки мають довжину краю 79 ± 12 нм, а сферичні частинки мають діаметр 38 ± 12 нм. с, Нормовані спектри екстинкції для нанокубів Ag як функція розміру (довжини країв 56 ± 8 нм, 79 ± 13 нм і 129 ± 7 нм відповідають помаранчевому, червоному та синьому спектрам відповідно). На вставці показано фотографію трьох зразків нанокубів в етанолі. [6]

- Оптичні властивості, такі як пропускання та поглинання світла. Це може бути корисно для визначення концентрації наночастинок срібла в гідрогелевому композиті або для вивчення взаємодії між гідрогелем і наночастинок.
- Розмір і форму наночастинок у гідрогелевому композиті. Поглинання світла наночастинок срібла залежить від їхнього розміру та форми, і аналіз спектра поглинання може дати інформацію про ці параметри.

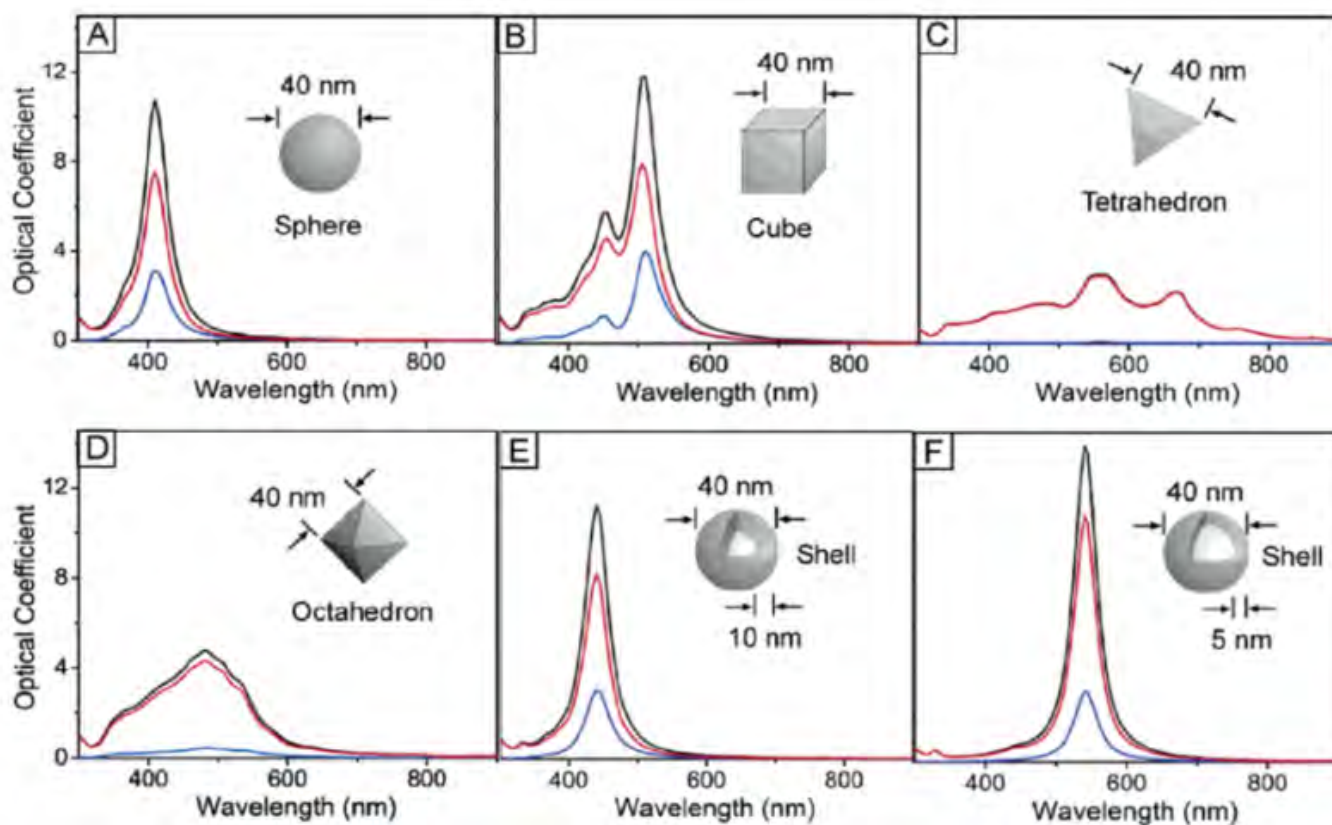


Рис. 2.13. Розраховані спектри екстинкції (чорний), поглинання (червоний) і розсіювання (синій) наноструктур срібла в УФ-виді, що ілюструє вплив форми наноструктури на її спектральні характеристики. Ізотропна сфера (A) демонструє спектри з одним резонансним піком. Анізотропні куби (B), тетраедри (C) і октаедри (D) демонструють спектри з кількома резонансними піками, зміщеними в червоний колір. Резонансна частота сфери червоно зміщується, якщо її зробити порожнистою (E), з подальшим червоним зміщенням для тонших стінок оболонки (F). [7]

- Зміни у гідрогелі в процесі його опромінення. Це може бути корисно для розуміння впливу цих процесів на властивості гідрогелю.

Важливо враховувати, що, хоча UV-Vis спектроскопія може дати багато корисної інформації, вона може бути нездатна визначити деякі параметри, як-от механічні властивості гідрогелю або детальну структуру наночастинок. Для цих цілей можуть знадобитися додаткові методи аналізу.

У даній роботі використовується UV-Vis спектрометр PerkinElmer Lambda 1050 (рис. 2.14), що є передовим спектрофотометром у галузі ультрафіолетового та видимого світла (UV-Vis) і ближнього інфрачервоного (NIR) діапазонів. Принцип виконання аналізу за допомогою даного спектрографа (рис. 2.15) можна описати наступними кроками:



Рис. 2.14. Спектрограф UV-Vis PerkinElmer Lambda 1050

1) Генерація світла: Джерело світла генерує широкий спектр довжин хвиль, що покриває ультрафіолетовий (UV) та видимий (Vis) діапазони. На цьому кроці генеруються два світлових промені (вимірювальний і референсний).

2) Проходження світла через зразок: Світло з джерела проходить через кювету, що містить аналізований зразок. Частина світла поглинається зразком, а частина, що залишилася, проходить через нього.

3) Детектування поглиненого світла: Світло, що пройшло через зразок, потрапляє на детектор. Lambda 1050 використовує широкосмуговий (WB) 3D-детектор, який може вимірювати інтенсивність світла на різних довжинах хвиль одночасно. Це дає змогу швидко отримати повний спектр поглинання.

4) Аналіз даних: У міру того як детектор вимірює інтенсивність світла на різних довжинах хвиль, дані обробляються і перетворюються в спектр поглинання. Цей спектр показує, яку кількість світла поглинає зразок на кожній довжині. Поглинання світла зразком визначається шляхом порівняння інтенсивності світла двох променів після їхнього проходження через оптичні шляхи.

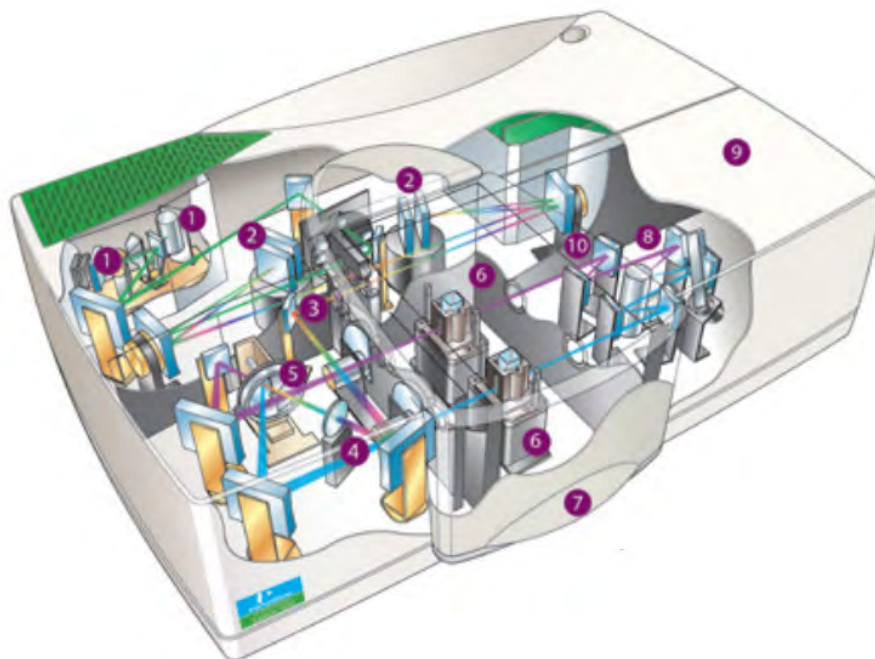


Рис. 2.15. Внутрішня схема спектрографа PerkinElmer Lambda 1050 [8]

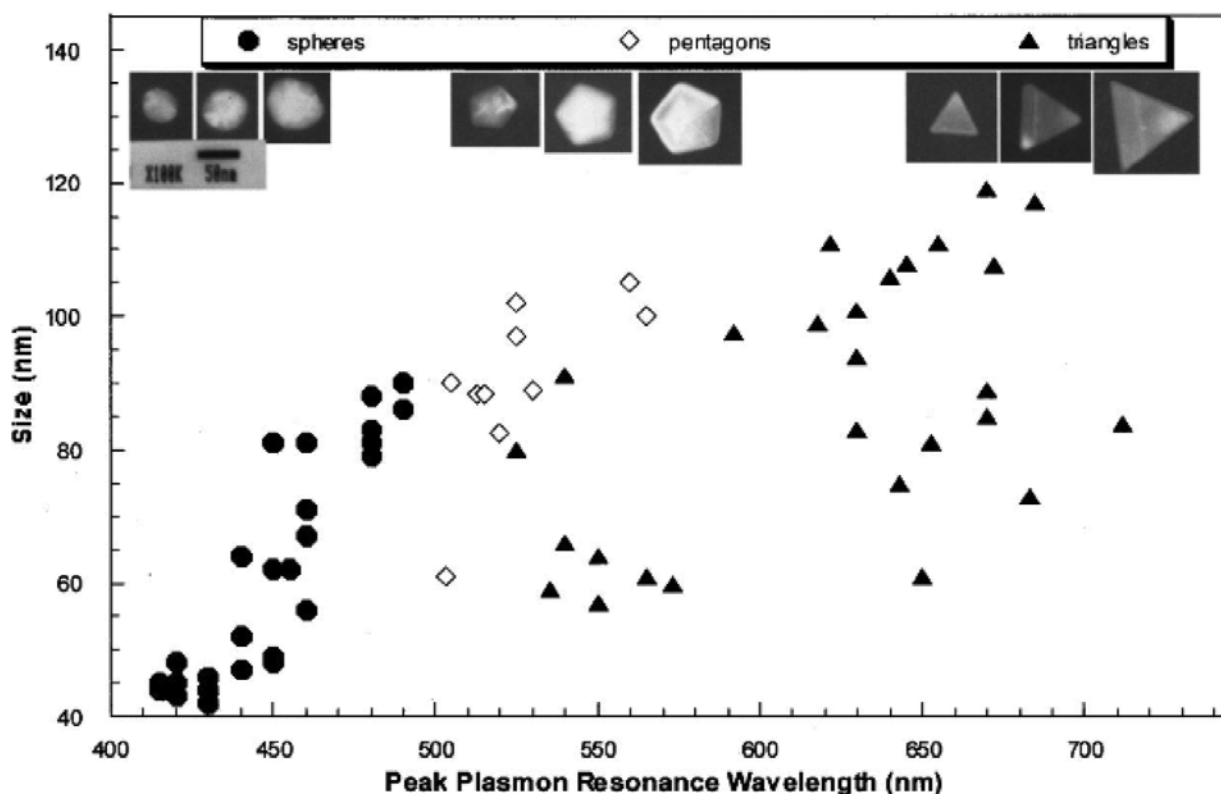


Рис. 2.16. ЕМ-зображення сріблястих сфер, п'ятикутників і трикутників різного розміру (вгорі) та їх пікової довжини хвилі LSPR, що залежить від розміру. Розмір срібного трикутника - це довжина його краю; розмір срібного п'ятикутника - це відстань між його протилежними кутами; розмір срібної кулі - її діаметр. [9]

Дослідження гідрогелевих наноконкомпозитів AgNP–PVA за допомогою UV-Vis спектроскопії надає цінні відомості про розмір, форму та концентрацію

наночастинок срібла в композиті, а також про поверхневий плазмонний резонанс (ППР), властивість, що притаманна металевим наночастинкам. Доза опромінення та масова частка нітрату срібла можуть значно впливати на ці параметри, що, своєю чергою, відображається на графіках UV-Vis спектроскопії.

Нітрат срібла є вихідною речовиною для синтезу наночастинок срібла. Таким чином, його масова частка безпосередньо впливає на концентрацію наночастинок срібла в композиті. Зі збільшенням масової частки нітрату срібла, можна очікувати збільшення інтенсивності піку ППР на графіку UV-Vis, що відображає збільшення концентрації наночастинок. Однак надлишок нітрату срібла може призвести до агломерації наночастинок, що може призвести до зсуву і розширення піку ППР.

У підсумку, шляхом аналізу змін на графіках UV-Vis спектроскопії за різних масових часток нітрату срібла та доз опромінення, можна отримати цінну інформацію щодо формування та властивостей наночастинок срібла в гідрогелевих нанокомпозитах AgNP–PVA.

Для отримання спектрографії ультрафіолетового та видимого діапазону для даної роботи за допомогою UV-Vis спектрографа PerkinElmer Lambda 1050, були виконані наступні кроки:

- 1) Підготовка зразка: полімерний зразок був підготовлений у вигляді пластинок гідрогелю. Для деяких із зразків (а саме для зразків із масовою часткою нітрата срібла 0.1%), через їх непрозорість, було вирішено розрізати їх на вдвічі тонші пластини, щоб це було достатньо прозорим для поглинання UV-Vis світла. Зразок фіксується в кюветі (рис. 2.17)

- 2) Налаштування спектрофотометра: після увімкнення спектрофотометра та очікування на прогрівання (відповідає рекомендаціям виробника), було запущено відповідне, наперед встановлене програмне забезпечення та налаштовані досліджувані діапазони довжин хвиль від 300 до 800 нм, швидкість сканування та роздільну здатність у 0,5 нм. Також були проведені тестові заміри деяких із зразків для калібрування.



Рис. 2.17. Внутрішня частина PerkinElmer Lambda 1050. Кювета із зіфіксованим полімером

3) Вимірювання зразка: досліджуваний зразок поміщається у кювету, яку, згодом поміщають в камеру вимірювання спектрофотометра, після чого відбувається вимірювання в програмному забезпеченні.

4) Аналіз даних: після завершення вимірювання дані були збережені та в подальшому оброблені (у вигляді графіків) завдяки мові програмування Python та IDE PyCharm.

2.3. Спектроскопія інфрачервоного діапазону із перетворенням Фур'є

Спектроскопія в інфрачервоному діапазоні з перетворенням Фур'є, або FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) – це метод, який використову-

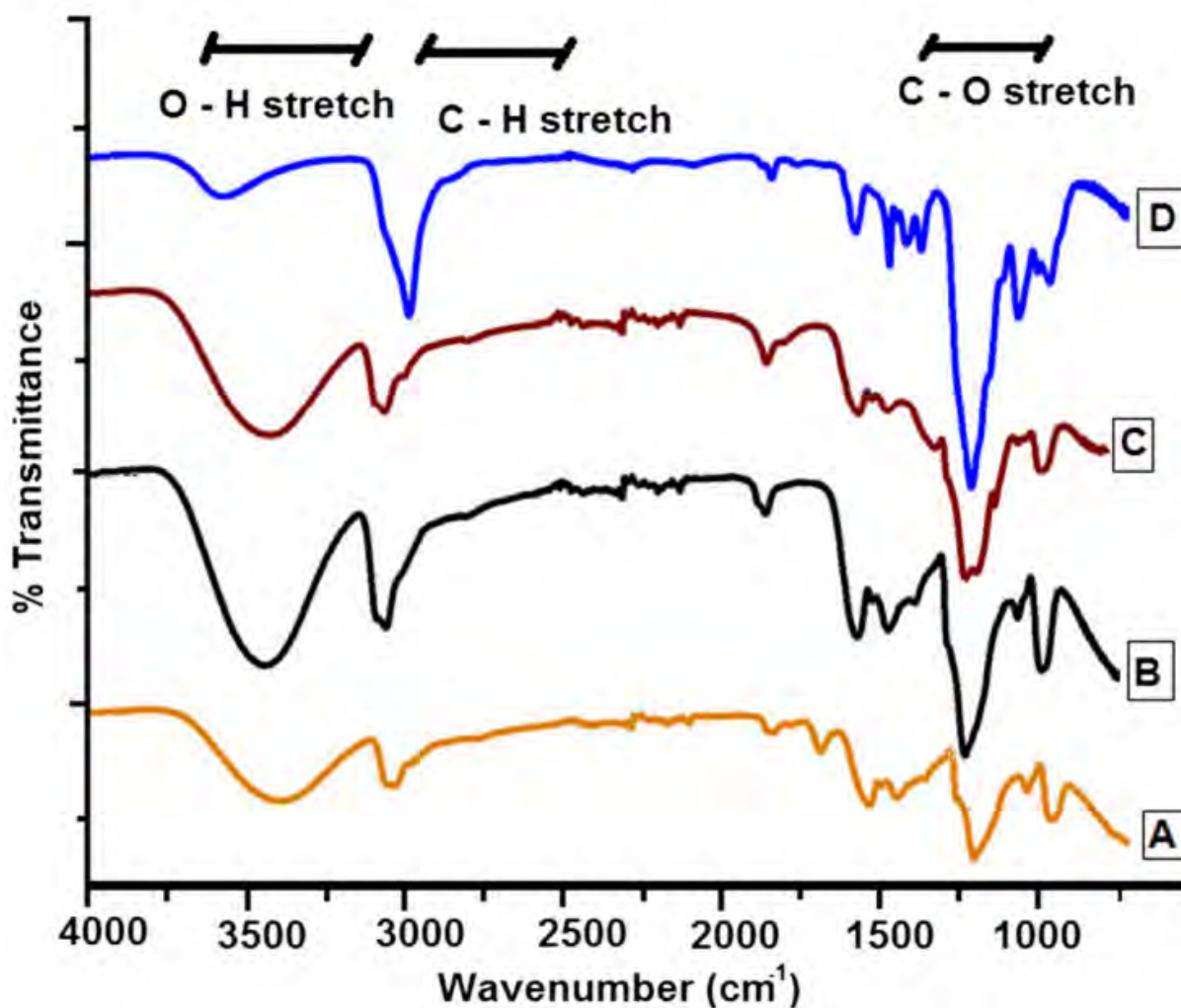


Рис. 2.18. FTIR спектр PVA:PEG: неопромінений (а) 50:50, опромінений (б) 80:20, (с) 50:50, та (д) 20:80 [10]

ється для отримання інформації про хімічну структуру матеріалів шляхом вивчення їхньої взаємодії з інфрачервоним (IR) випромінюванням.

В основі FTIR лежить явище поглинання інфрачервоного випромінювання молекулами під час вібраційних і обертальних переходів. Коли молекула поглинає інфрачервоне випромінювання, енергія випромінювання може бути використана для збудження вібраційних або обертальних станів молекули. Причому кожен тип хімічного зв'язку (наприклад, зв'язок C–H, O–H або N–H) і кожна група молекул (наприклад, амінна або карбоксильна група) мають унікальні вібраційні та обертальні властивості, а отже, унікальні інфрачервоні спектри.

Апаратура FTIR включає в себе джерело інфрачервоного випромінювання, інтерферометр (зазвичай інтерферометр Майкельсона), кювету для зразка і детектор. Інфрачервоне випромінювання з джерела проходить через інтерферометр, де воно розділяється на два пучки, що проходять різні шляхи, перед тим, як вони знову об'єднуються. Це створює інтерференційний патерн, який залежить від довжин хвиль інфрачервоного випромінювання. Потім випромінювання проходить через зразок і реєструється детектором. Спектр аналізується з використанням перетворення Фур'є – математичного методу, який перетворює сигнал від часу до частоти, щоб виявити характерні піки поглинання, які відповідають певним типам хімічних зв'язків. Шляхом порівняння цих піків з еталонними значеннями можна ідентифікувати різні хімічні групи в зразку і, отже, визначити його хімічну структуру.

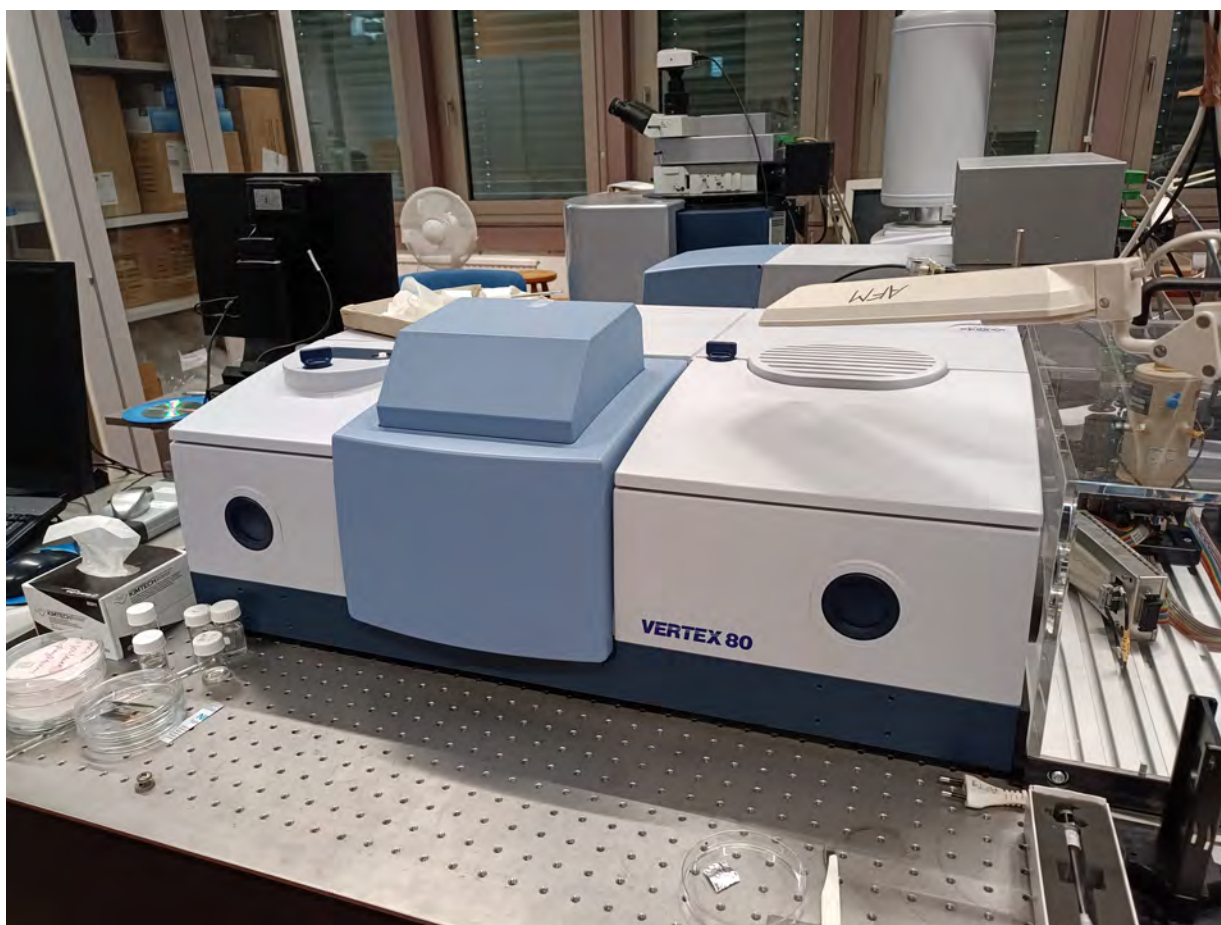


Рис. 2.19. FTIR спектрограф Bruker VERTEX 80

Bruker VERTEX 80, (рис. 2.19) що використовується у роботі, розроблений для високопродуктивного аналізу широкого спектра зразків, включно з твердими речовинами, рідинами і газами, в діапазоні від дальнього-ІЧ до ближнього УФ.



Рис. 2.20. Bruker VERTEX 80. Кювета із зіфікованим полімером

Принцип роботи VERTEX 80 заснований на інтерферометрії Майкельсона, яка використовує інтерференцію між двома променями світла для генерації інтерферограми. Ця інтерферограма, яка є функцією інтенсивності світла залежно від шляху, потім обробляється за допомогою перетворення Фур'є для отримання спектра поглинання залежно від хвильового числа (або довжини хвилі).

Bruker VERTEX 80 використовує джерело штучного чорного тіла для генерації широкого спектра інфрачервоного випромінювання, який направляється через зразок. Інфрачервоне випромінювання, яке пройшло через зразок

або відбилося від нього, потім аналізується інтерферометром. Детектор, що використовується, залежить від спектрального діапазону: для середнього ІЧ діапазону зазвичай використовується детектор із криогенним охолодженням, такий як МСТ (розплавлений телурид кадмію). Більш детально внутрішню схему даного спектрометра (зображено на рис. 2.21).

FTIR спектроскопія дає змогу дослідити хімічну структуру та функціональні групи у зразку. При зміні масової частки нітрату срібла і дози опромінення, можна очікувати наступних змін у спектрі FTIR:

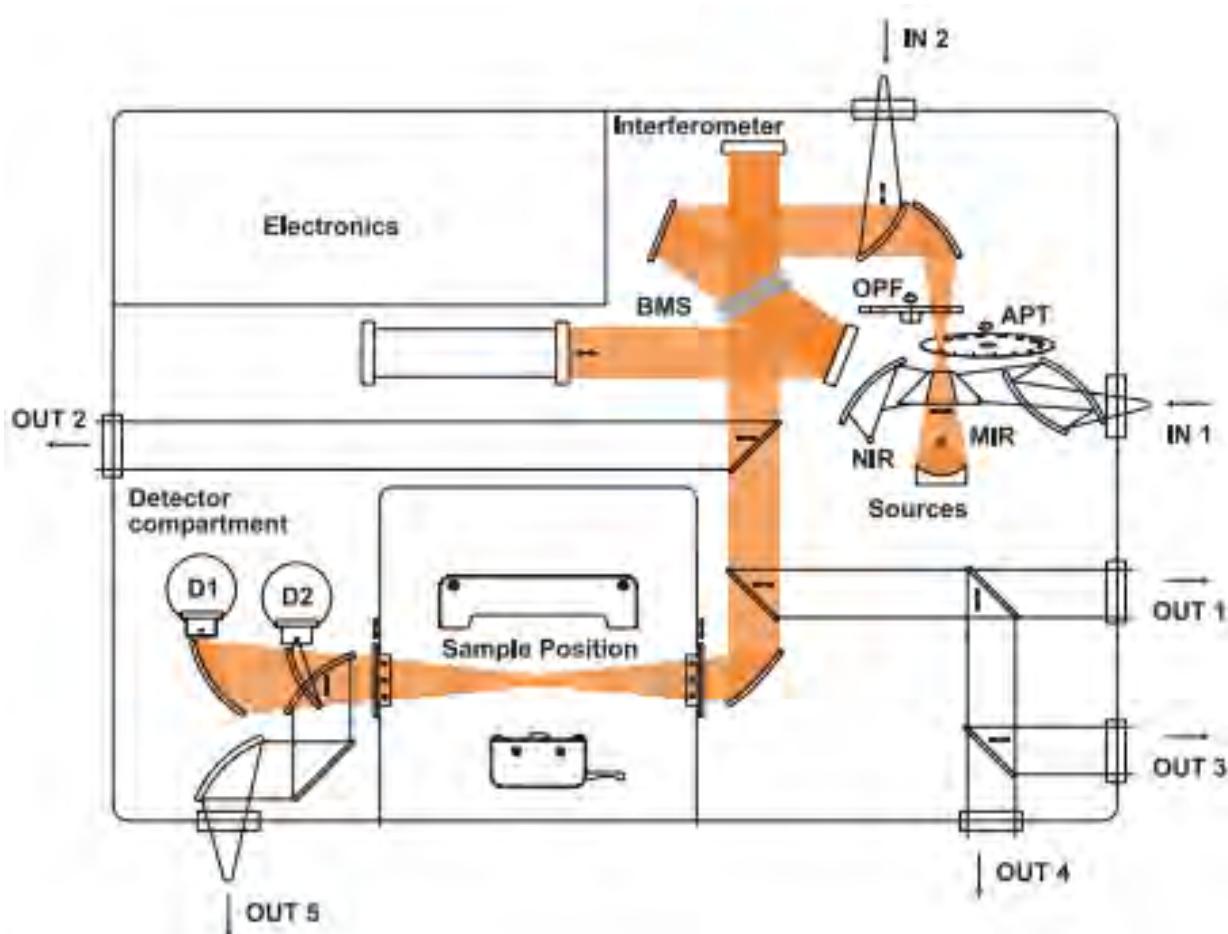


Рис. 2.21. Внутрішня схема спектрографа Bruker VERTEX 80 [11]

- Масова частка нітрату срібла: Збільшення масової частки нітрату срібла призводить до збільшення концентрації наночастинок срібла в композиті. Однак, це не повинно призвести до суттєвих змін у FTIR спектрі, оскільки срібло не володіє активними коливальними модами в діапазоні ІЧ

випромінювання. Однак можуть спостерігатися незначні зміни через можливу взаємодію наночастинок срібла з полімерною матрицею або через зміни в оточенні полімерних груп, спричинені присутністю наночастинок.

- Доза опромінення: Опромінення електронним променем застосовується для зшивання полімерної матриці гідрогелю, що призводить до утворення крос-зв'язків між полімерними ланцюгами. Це зазвичай призводить до змін у FTIR спектрі, таких як зміна інтенсивності або положення піків, пов'язаних із певними функціональними групами. Наприклад, у випадку PVA, можна очікувати зміни в піках, пов'язаних із групами $-OH$ і $C-O-C$, які беруть участь в утворенні крос-зв'язків. Збільшення дози опромінення може призвести до більшої кількості крос-зв'язків, що проявляється у вигляді зменшення інтенсивності піків вільних $-OH$ груп і можливої появи нових піків, пов'язаних з утворенням крос-зв'язків.

Для отримання спектрографії за допомогою Bruker VERTEX 80 FTIR, були виконані наступні кроки:

1) Підготовка зразка: було використано попередньо підготовлений зразок із вимірювань спектру UV-Vis. Зразок зажимають та фіксують у положенні на шляху проходження IR променів (рис. 2.20)

2) Налаштування спектрофотометра: після увімкнення спектрофотометра, відповідно до рекомендацій виробника, деякий час було витрачено на його прогрівання. Використовуючи програмне забезпечення, було встановлено такі параметри вимірювання як роздільна здатність у 1 cm^{-1} , швидкість сканування і діапазон хвильових чисел від 400 до 4000 cm^{-1} ,. Після чого було проведено калібрування на повітрі для референсу, що було необхідно в подальшому для корекції фонових шумів.

3) Вимірювання зразка: зразок поміщається у відповідний тримач, який згодом переноситься в камеру вимірювання спектрофотометра, після чого починається вимірювання FTIR спектру.

4) Аналіз даних: після завершення вимірювання дані були збережені та в подальшому оброблені (у вигляді графіків) завдяки мові програмування Python та IDE PyCharm.

РОЗДІЛ 3.

АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ ДАНИХ

3.1. Спостережувані бульбашки повітря

Поява бульбашок повітря при опроміненні гідрогелю електронним променем (рис. 3.1) може бути зв'язаним із кількома чинниками. Важливо уточнити, що ці бульбашки насправді можуть містити не тільки повітря, а й інші гази, зокрема водень та кисень, які можуть утворюватися внаслідок радіолізу води.



Рис. 3.1. Фотографія полімеру. Додано із дозволу автора (чат в телеграмі Гідрогель)

Радіоліз води — це процес, у якому водяні молекули іонізуються і розкладаються під впливом іонізуючого випромінювання, у разі електронного пучка. Продуктами цього процесу є різні іонні та неіонні форми, включаючи водень та кисень. Ці гази можуть збиратися та формувати бульбашки всередині гідрогелю. Варто зазначити, що конкретні умови (такі як доза опромінення, щільність

електронного пучка, температура та інші параметри) можуть суттєво впливати на ефективність цих реакцій та відповідно на утворення газових бульбашок.

Ще одним фактором може бути деструкція органічних компонентів гідрогелю, зокрема полівінілацетату (PVA) та поліетиленгліколю (PEG), що також може призводити до утворення газів та подальшого формування бульбашок. Це може бути пов'язане з утворенням радикалів та іонів при опроміненні, які можуть ініціювати ланцюгові реакції, що призводять до розриву хімічних зв'язків та утворення газових продуктів.

Важливо зазначити, що присутність бульбашок повітря може впливати на властивості гідрогелю, включно з його оптичними властивостями, ступенем набухання та механічною міцністю. Тому під час виробництва гідрогелю може знадобитися контролювати умови, щоб мінімізувати утворення бульбашок повітря.

За допомогою програмного забезпечення ImageJ було порівняно розміри ціни поділки лінійки (1мм) разом із розмірами бульбашок повітря, що знаходяться у полімері, було пораховано та усереднено їх кількість та діаметр (рис. 3.2).

З даних видно, що кількість і розмір бульбашок змінюються залежно від дози опромінення. Для зразка із масовою часткою срібла 0.01% спостерігається збільшення кількості бульбашок при переході від дози 33 *kGy* до 73 *kGy*, що може бути пов'язане зі збільшенням ефективності процесів радіолізу води та/або деструкції органічного матеріалу зі зростанням дози опромінення. Однак при подальшому збільшенні дози опромінення кількість бульбашок зменшується. Ймовірно, при більш високих дозах опромінення відбувається прискорений процес дифузії газів, який призводить до збільшення розміру бульбашок за рахунок їхньої коалесценції, а не утворення нових бульбашок.

Спостерігається тенденція до збільшення середнього діаметра бульбашок зі зростанням дози опромінення, що узгоджується з припущенням про процес

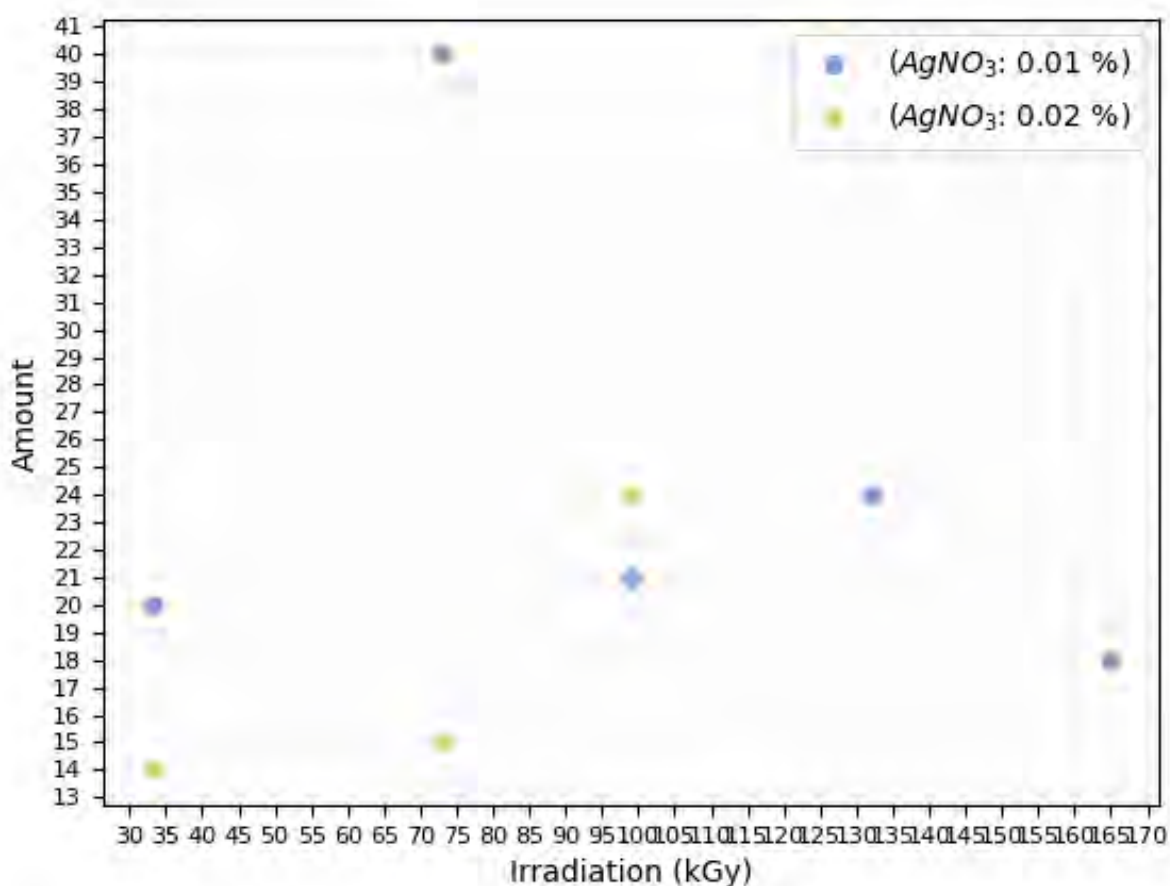


Рис. 3.2. Кількість бульбашок повітря в залежності від дози опромінення та масової частки срібла

дифузії та коалесценції газів. Однак при переході від дози 99 kGy до 132 kGy відбувається зменшення середнього діаметра (рис. 3.3).

Для зразка із масовою часткою срібла 0.02% кількість бульбашок не показує значного збільшення під час переходу від дози 33 kGy до 73 kGy , проте різко збільшується при опроміненні дозою 99 kGy . Це може вказувати на те, що існує гранична доза опромінення, при досягненні якої починається інтенсивне утворення бульбашок у гідрогелі. Ймовірно, при нижчих дозах опромінення процеси, що призводять до утворення бульбашок, або проходять з недостатньою інтенсивністю, або балансуються процесами розчинення газів у воді або дифузії їх з гідрогелю.

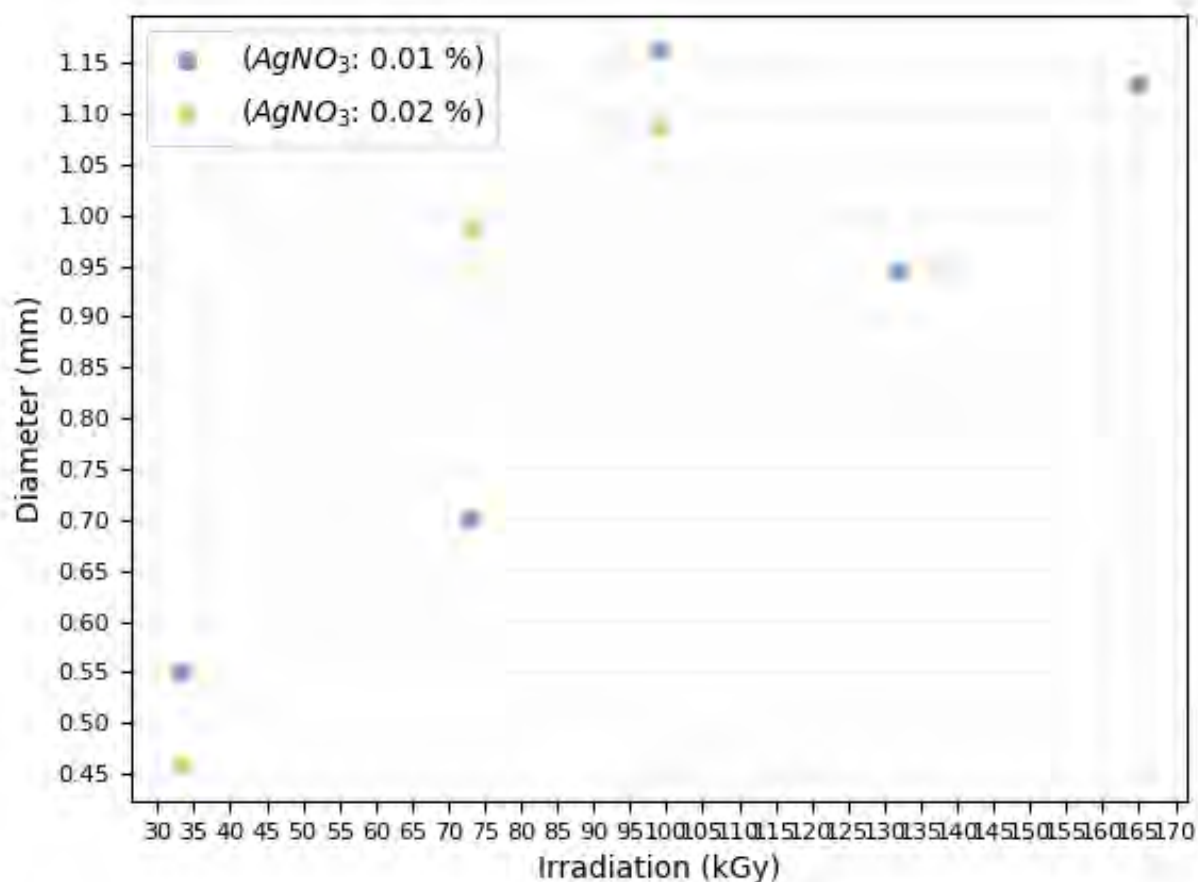


Рис. 3.3. Середній діаметр бульбашок повітря в залежності від дози опромінення та масової частки срібла

У той же час середній діаметр бульбашок значно збільшується при переході від дози 33 kGy до 73 kGy , а потім залишається практично незмінним при подальшому збільшенні дози опромінення. Це може говорити про те, що процеси, що призводять до збільшення розміру бульбашок (така як дифузія газів), активізуються при досягненні певної дози опромінення, а потім протікають з постійною інтенсивністю.

Таким чином, дані говорять про складний характер залежності процесів утворення та розвитку бульбашок у гідрогелі від дози опромінення. Ця залежність, ймовірно, обумовлена низкою конкуруючих та взаємопов'язаних факторів, включаючи ефективність радіолізу води та деструкції органічного

матеріалу, дифузію та розчинення газів, їх коалесценцію, а також можливий вплив структури та властивостей гідрогелю.

Розміри бульбашок у цьому випадку (сотні мікрметрів) значно перевищують довжини хвиль випромінювання, що використовується при UV-Vis спектроскопії (зазвичай у діапазоні від 200 до 800 нанометрів) та FTIR спектроскопії (зазвичай у діапазоні від 2.5 до 25 мікрметрів).

Проте навіть за таких розмірів бульбашки можуть викликати деякі ефекти розсіювання, які потенційно можуть впливати на результати спектроскопії. Це залежатиме від безлічі факторів, включаючи властивості гідрогелю, розподіл та концентрацію бульбашок, тощо.

Специфічно стосовно досліджуваного гідрогелевого наноконкомпозиту AgNP–PVA розсіювання світла бульбашками може внести складнощі в інтерпретацію спектрів UV-Vis, які зазвичай використовуються для аналізу розмірів та розподілу частинок срібла.

Що стосується FTIR спектроскопії, присутність бульбашок у матеріалі може внести деякі спотворення, але меншою мірою, ніж у випадку з UV-Vis спектроскопією. В основному ефект від бульбашок буде проявлятися у вигляді додаткового розсіювання та втрати інтенсивності у FTIR спектрах. Це може утруднити розпізнавання деяких слабких піків, пов'язаних, наприклад, із наявністю конкретних хімічних груп у матеріалі.

3.2. UV-Vis спектроскопія

Дані UV-Vis спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.01% (рис. 3.4) показують зміну інтенсивності піку в районі 416 нм при зміні дози опромінення електронним пучком. Положення піку, близько 415 нм, характерне для поверхневого плазмонного резонансу (колективним осциляторним рухом валентних електронів під дією електромагнітного поля світла) срібних нано-

частинок (AgNPs), що дає змогу визначити їхню наявність. Ці дані свідчать про формування наночастинок срібла в гідрогелі AgNP–PVA за різних доз опромінення.

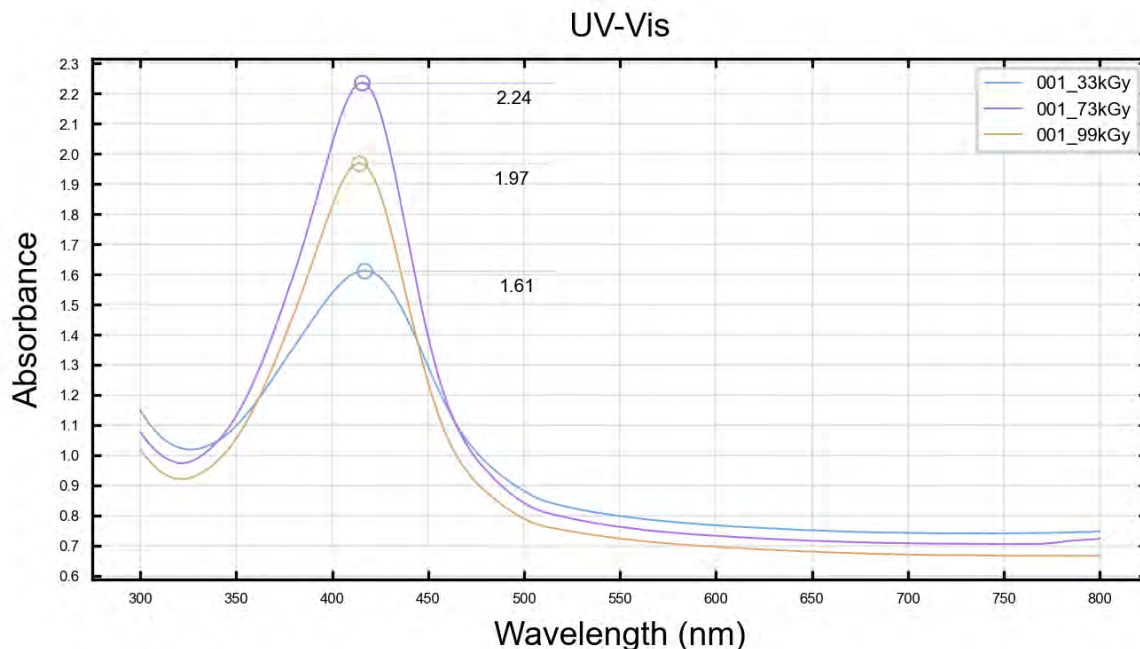


Рис. 3.4. Результати UV-Vis спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.01%

Спостережуване збільшення інтенсивності піку при переході від дози опромінення 33 kGy до 73 kGy може вказувати на збільшення концентрації або зміну розмірів/форми наночастинок срібла в гідрогелі, оскільки більша кількість або більші частки зазвичай ведуть до збільшення інтенсивності піка поглинання. Така зміна може бути результатом опромінення, що може викликати відновлення іонів срібла та утворення наночастинок, а також додаткове збільшення їх розмірів за рахунок агломерації або зростання частинок.

Наступне зниження інтенсивності піку при переході до дози опромінення 99 kGy може відбуватися агломерація наночастинок, що призводить до утворення більших структур або їх часткове руйнування під впливом електронного опромінення. Пов'язане зі збільшенням інтенсивності опромінення, це може викликати додаткове руйнування наночастинок або зміну їх структури, можливо,

включаючи утворення бульбашок газу, які можуть впливати на стабільність наночастинок та спектру поглинання/розсіювання.

Таким чином, надані дані вказують на складну взаємодію процесів відновлення іонів срібла, утворення та розвитку наночастинок, а також їх можливої руйнації чи модифікації під впливом опромінення.

Що стосується конкретних розмірів, важко сказати, виходячи тільки з даних UV-Vis спектроскопії, оскільки вони можуть бути сильно варіабельними. Тим не менш, у загальному випадку, пік близько 416 нм зазвичай свідчить про наявність сферичних AgNPs діаметром приблизно від 10 до 100 нм. Таке припущення базується на літературних даних про пік поверхневого плазмонного резонансу (ППР) для сферичних наночастинок срібла цього розміру. Отримані AgNP відображають чітку смугу поглинання LSPR при λ_{max} 416 нм, що є типовим для невеликих сферичних AgNP і надає їх розчинам характерний жовто-коричневий колір [12; 13].

Важливо замітити, що розмір, форма і стан агрегації наночастинок благородного металу, а також хімічний склад суспензійного середовища значно впливають на характеристики ППР. Більш точне визначення розмірів і форми AgNPs, а також їх зміни під впливом опромінення потребує додаткових методів характеристикації, таких як, наприклад, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ).

Для наступного зразка із масовою часткою срібла 0.02% (рис. 3.5) піки поглинання розташовуються в області довжин хвиль близько 413 нм, що, як правило, вказує на присутність срібних наночастинок у гідрогелі (а відповідно і успішне їх утворення). Це значення близьке до того, що ми бачили для зразків із масовою часткою нітрату срібла 0,01%, що вказує на подібну розмірність наночастинок срібла. Проте зі збільшенням концентрації нітрату срібла в розчині, колір наночастинок колоїдного срібла змінюється від блідо-жовтого до темно-жовтого [14].

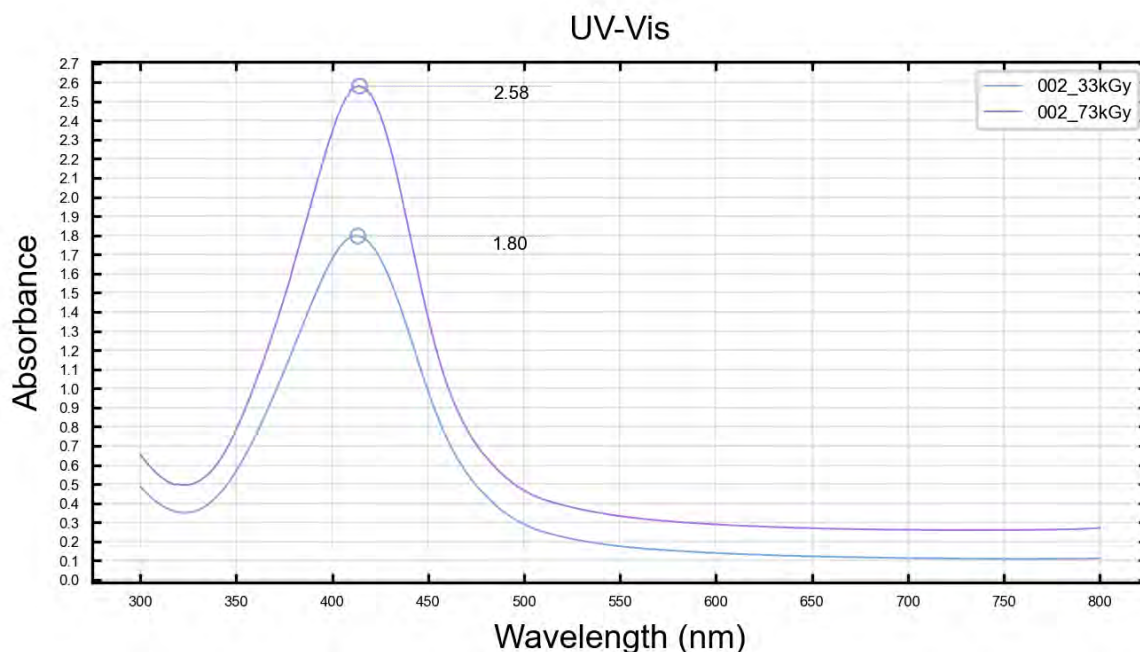


Рис. 3.5. Результати UV-Vis спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.02%

Далі, для обох доз опромінення, піки поглинання вищі, ніж для масової частки срібла 0,01%. Це може свідчити про більш високу концентрацію наночастинок срібла в гідрогелі за більшої масової частки нітрату срібла. Це очікуваний результат, оскільки більша кількість доступного для відновлення срібла має призвести до утворення більшої кількості наночастинок.

Зі збільшенням дози опромінення з 33 до 73 *kGy*, пік поглинання знову зміщується вгору, що вказує на збільшення концентрації наночастинок срібла в гідрогелі. Це підтверджує роль опромінення в інтенсифікації процесу відновлення іонів срібла до наночастинок.

Загалом, дані підтверджують вплив масової частки нітрату срібла та дози опромінення на формування срібних наночастинок у гідрогелі.

Окремо також варто приділити увагу розгляду графіку спектроскопії UV-Vis для полімера, при масовій частці нітрату срібла 0.1% (рис. 3.6), який дещо відрізняється від попередніх графіків при нижчій масовій частці нітрату срібла:

На відміну від зразків з меншим вмістом срібла, ми спостерігаємо не виразний пік поглинання, а ширшу ділянку, або «плато», у спектрі. Це пла-

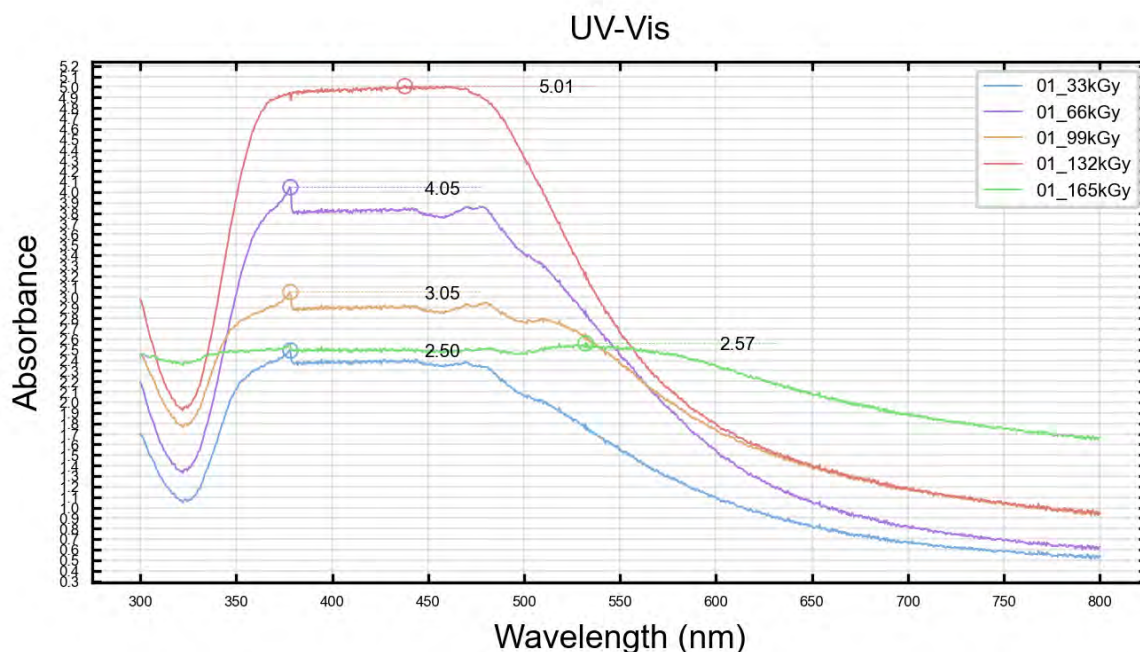


Рис. 3.6. Результати UV-Vis спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.1%

то розташоване між 380 і 480 нм. Цей широкий спектр може вказувати на наявність більших або агрегованих наночастинок срібла, оскільки пік плазмонного резонансу наночастинок срібла зміщується в довші хвилі зі збільшенням їхнього розміру.

Широке плато в районі 370-480 нм замість виразного піку поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Це може свідчити про розподіл наночастинок срібла з більш широким діапазоном розмірів частинок. Іншою ймовірною причиною може бути іммобілізація наночастинок срібла глибоко всередині плівки гідрогелю, що може призвести до того, що їхня спектральна поведінка відрізнятиметься від поведінки ізольованих наночастинок. Агломерація наночастинок також може призвести до широкого плато, оскільки агломерати можуть мати різні форми та розміри і, отже, можуть показувати ППР у різних довжинах хвиль. Це припущення виявляється ще більш вірогідним, враховуючи підвищену концентрацію нітрату срібла 0.1%, що може сприяти агломерації [13; 15].

Невеликий пік в районі 380 нм може свідчити про наявність невеликої фракції порівняно малих наночастинок срібла, що мають ППР у цьому діапа-

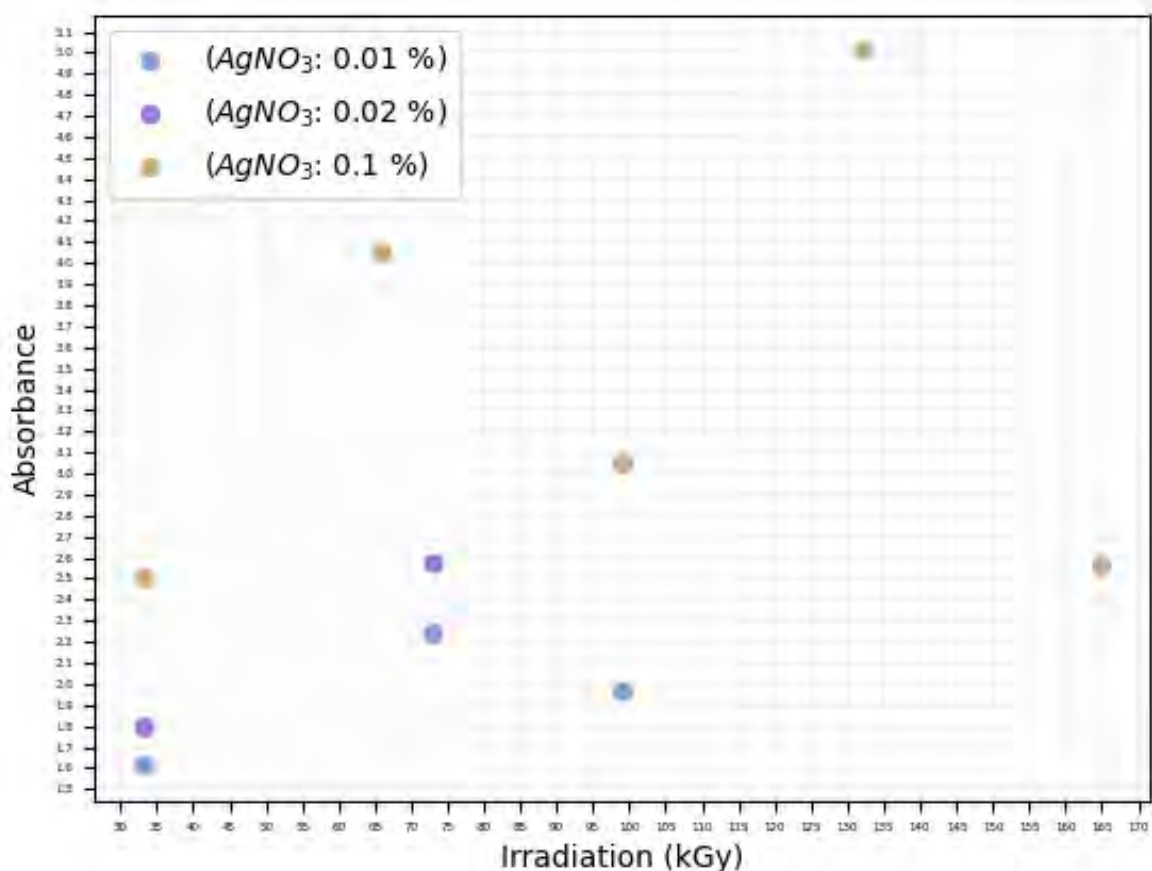


Рис. 3.7. Значення піків ППР в залежності від дози опромінення та масової частки срібла зоні. Можливо, це говорить про наявність гетерогенної системи, в якій існують як окремі наночастинки, так і агломерати.

При збільшенні дози опромінення від 33 до 73 *kGy*, ми бачимо збільшення інтенсивності поглинання, яке знову може вказувати на більш інтенсивне відновлення іонів срібла до наночастинок.

Однак, при ще більшій дозі опромінення 99 *kGy*, поглинання зменшується, можливо, через агрегацію наночастинок срібла, як було зазначено раніше.

Збільшення дози опромінення до 132 *kGy* призводить до максимального поглинання, що може вказувати на максимальну кількість утворених наночастинок срібла.

Але при подальшому збільшенні дози опромінення до 165 *kGy* спостерігається різке зниження поглинання, що може свідчити про суттєву агрегацію наночастинок, внаслідок якої вони втрачають свої оптичні властивості.

Таким чином, для гідрогелю з високою масовою часткою нітрату срібла, доза опромінення відіграє ключову роль у балансі між відновленням іонів срібла до наночастинок та їхньою подальшою агрегацією.

Ці припущення, в майбутньому, слід перевірити за допомогою додаткових методів аналізу (наприклад просвічувальною електронною мікроскопією), щоб отримати підтвердження форми та розміру наночастинок. Але загалом, ці дані вказують на те, що за підвищених концентрацій нітрату срібла можуть спостерігатися більш складні структури наночастинок у гідрогелі.

3.3. FTIR спектроскопія

У контексті спектроскопії ІЧ (інфрачервоної) з перетворенням Фур'є (FTIR) термін «піки» зазвичай відноситься до максимумів поглинання, тобто мінімумів пропускання (transmittance). Ці піки є області, де молекули в матеріалі активно поглинають ІЧ-випромінювання, що відповідає певним вібраційним режимам (коливанням) цих молекул.

Спектроскопія FTIR використовується для визначення хімічної структури і складу матеріалів за допомогою вимірювання їхніх вібраційних спектрів. Спостережувані в спектроскопії FTIR піки відповідають вібраційним модам різних хімічних груп у матеріалі. У контексті цього дослідження гідрогелевого наноконкомпозиту AgNP–PVA, що містить нітрат срібла, поліетиленгліколь, полівініловий спирт і дистильовану воду, можна припустити таку інтерпретацію спостережуваних піків (рис. 3.8, 3.9, 3.10):

Піки:

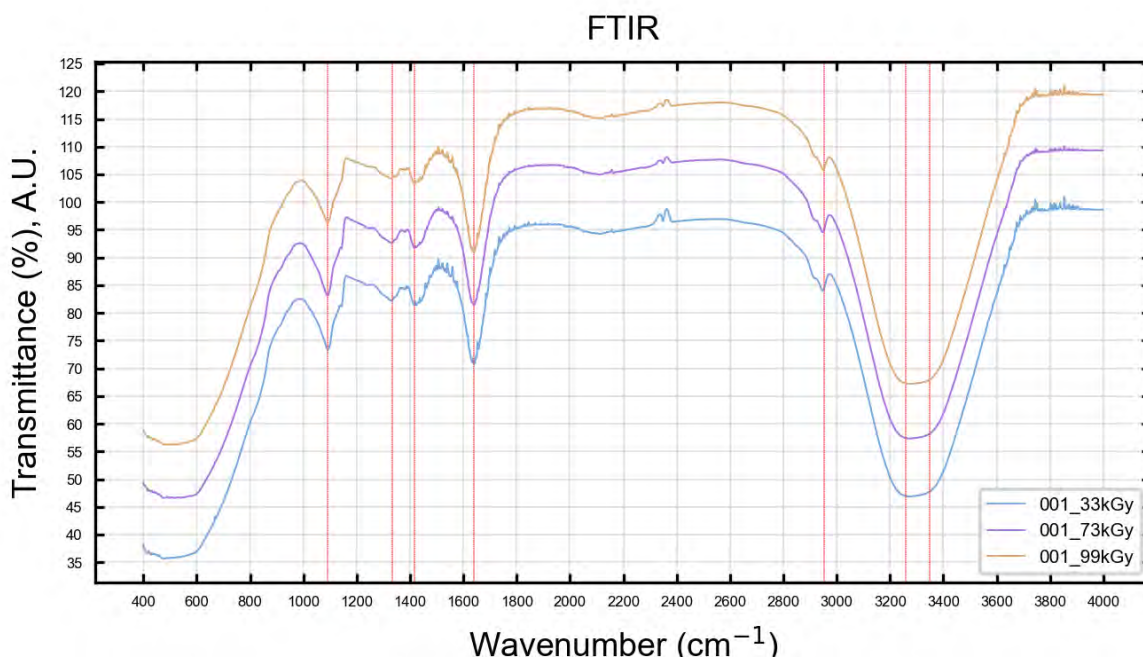


Рис. 3.8. Результат FTIR спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.01%

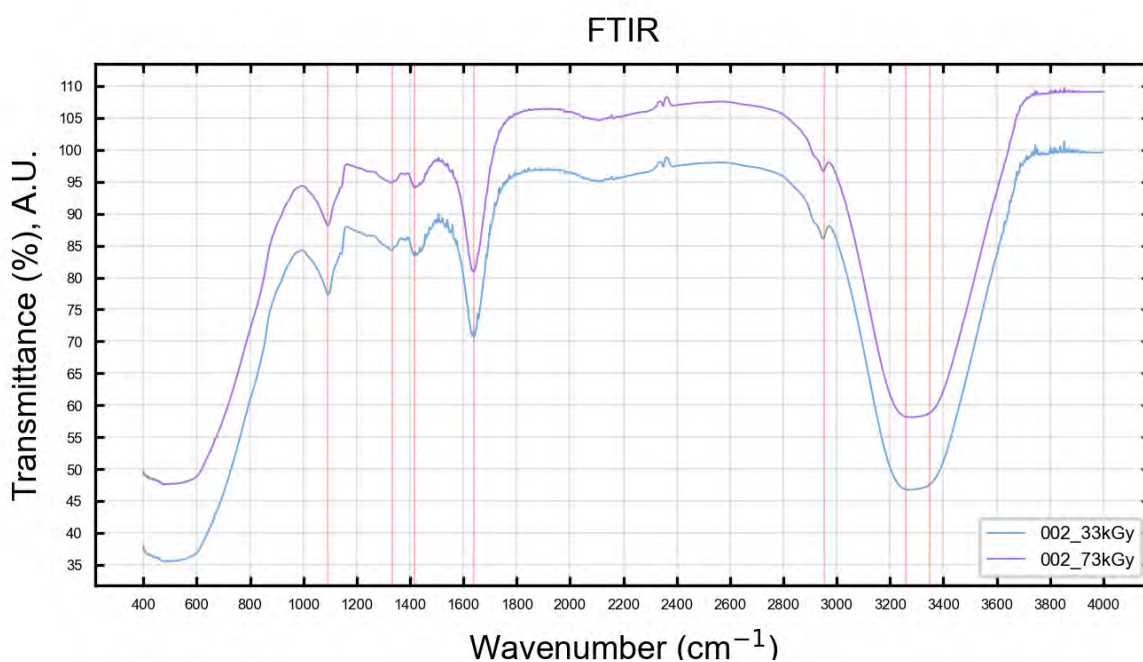


Рис. 3.9. Результат FTIR спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.02%

- 1092 cm^{-1} : Смуга при 1095 cm^{-1} відповідає розтягувальним коливанням С-О, які присутні в полімерних ланцюгах. Ця смуга відноситься до валентних коливань СО в мембрані PVA/PEG. [16; 17]

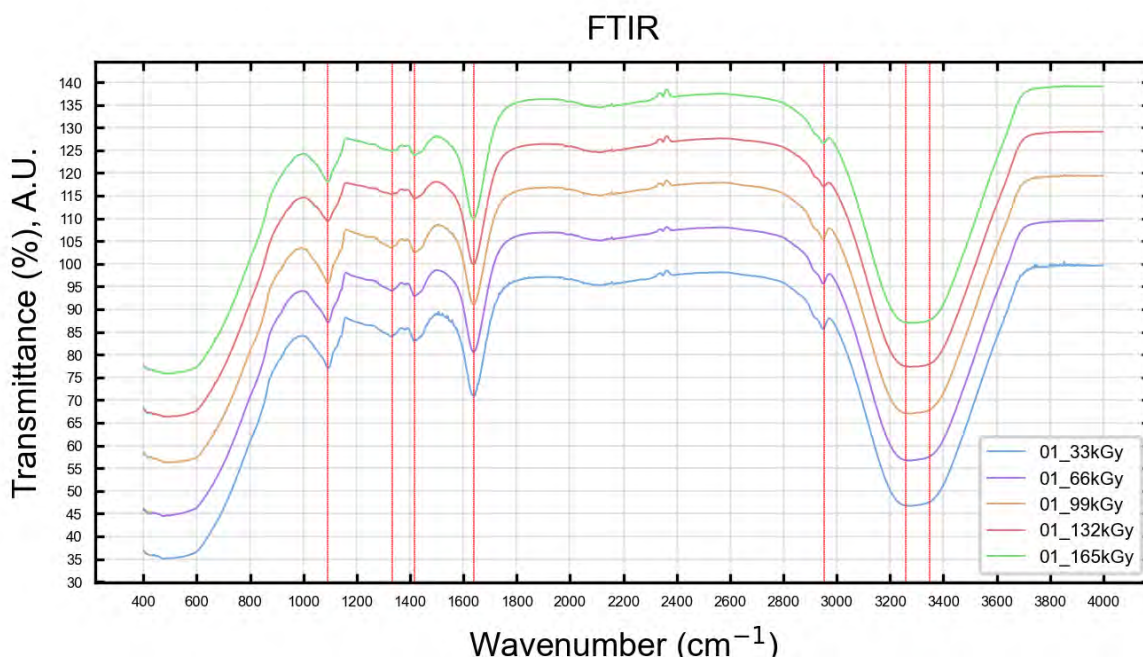


Рис. 3.10. Результат FTIR спектроскопії для зразків із масовою часткою срібла 0.1%

- 1333 cm^{-1} : Пік поглинання на 1333 cm^{-1} у спектрі Фур'є-інфрачервоної (FTIR) спектроскопії зазвичай відповідає коливанням у хімічних зв'язках, що містять вуглець та кисень.

У контексті полімерів PVA і PEG, цей пік може відображати коливання зв'язку C-O гідроксильних (OH) та/або ефірних (-O-) групах. Обидва ці полімери мають ефірні та гідроксильні групи у своїй структурі, які можуть давати піки у цій галузі спектру.

- 1415 cm^{-1} : Пік на 1415 cm^{-1} у спектрі FTIR зазвичай відповідає коливанням C-O-H у гідроксильних групах. У контексті полімерів PVA (полівінілового спирту) та PEG (поліетиленгліколю), такі групи присутні в обох полімерах і їх коливання можуть проявлятися в цьому діапазоні. Порівнюючи спектри, можна помітити, що AgNP-PVA має характерні смуги для чистого PVA, а пік при 1428 cm^{-1} , ідентифікуються як коливання розтягування карбонільних та O-H груп. Важливо замітити, що для зразків із невисокою масовою часткою срібла цей пік проявляється чіткіше. Відповідно до попередніх досліджень, карбонільні та гідроксильні

групи мають більш високу спроможність до взаємодії з металом Ag, що підтверджено ІЧ-спектроскопічним дослідженням. Тому, найімовірніше, PVA може формувати оболонку, яка покриває металеві наночастинки, щоб запобігти їх агломерації [18].

- 1638 cm^{-1} : Пік поглинання близько 1638 cm^{-1} на спектрі FTIR зазвичай асоціюється з коливаннями C=O (карбонільної групи) або водневими зв'язками O-H, зокрема при наявності асоційованих молекул води. У контексті PVA (полівініловий спирт) і PEG (поліетиленгліколь), цей пік може відображати водневі зв'язки між полімерними ланцюгами або молекулами води, зв'язаної з полімером. [19; 20]. Таким чином, ці гідроксильні групи являють собою ідеальні місця для закріплення іонів срібла, що згодом сприяє іммобілізації наночастинок срібла. Це також підтверджується тим фактом, що при вищому вмісті срібла, пік проявляється сильніше. Це також може вказувати на водневі зв'язки між полімерами та наночастинами срібла, хоча це потребує додаткового дослідження.
- 2958 cm^{-1} : Пік поглинання близько 2950 cm^{-1} на спектрі FTIR, як правило, відповідає асиметричним та симетричним стречинговим коливанням метильних (-CH₃) та метиленових (-CH₂-) груп. Ці коливання є характерними для алкільних груп, які є важливою складовою полімерних ланцюгів, таких як полівінілацетат та поліетиленгліколь. Як у чистому гідрогелі, так і в гідрогелях із нано-сріблом, виникають через асиметричне розтягнення CH₂ і зв'язку C-H. Цікаво, що інтенсивність піка підвищується в гідрогелях, які містять наночастинки срібла, що може свідчити про посилення розтягування полімерних основних ланцюгів, що в свою чергу сприяє підвищенню гнучкості гідрогеля [21—24]. Враховуючи, що із збільшенням дози опромінення даний пік «згладжується», це може

свідчити про зниження гнучкості під навантаженнями.

- 3300 cm^{-1} : Широкий пік на FTIR спектрі близько $3300\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ зазвичай позначає коливання розтягування -O-H (водневих зв'язків). У контексті полімерів, таких як полівінілацетат та поліетиленгліколь, ці коливання можуть відображати присутність гідроксильних груп, що є частиною молекулярної структури PVA.

Також варто зауважити, що широкий пік у цьому діапазоні може вказувати на наявність води в зразку. Молекули води мають сильні -OH групи, які можуть проявлятися на FTIR спектрі в цьому діапазоні.

Гідроксильна смуга розтягування в даному діапазоні свідчить про наявність покриття PVA на поверхні AgNPs та зв'язку між PVA та AgNPs (тобто є доказом успішного закріплення PVA на поверхні AgNP) [20; 25; 26].

Плато:

- $3750\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$: Плато в цьому діапазоні хвильових чисел зазвичай свідчить про присутність водних молекул (вібрації O-H) у матеріалі. У даному контексті це підтверджує, що вода була інтегрована в структуру гідрогелю під час його формування.

Однак слід зазначити, що точна інтерпретація спектрів FTIR є складною через перекриття піків та ефектів довкілля, а отже тут є місце припущенням. Разом з тим, ця інтерпретація спектра FTIR підтверджує присутність основних компонентів, використаних для створення гідрогелю.

ВИСНОВКИ

У результаті роботи було:

1) Проведено дослідження полімеру AgNP–PVA на основі його досліджень у видимому, ультрафіолетовому та інфрачервоному спектрах.

2) Методом UV-Vis спектроскопії було розглянуто зміну положення та ширини піку плазмонного резонансу, що свідчить про зміну розміру, форми наночастинок та їх агрегацію. Форма піку та її положення свідчить про розмір одиничних наночастинок приблизно 10-100 нм та їх сферичну форму.

3) Було проведено порівняння кількості та розмірів утворених після опромінення гідрогелю, бульбашок повітря.

4) Проведений FTIR аналіз підтвердив успішну інтеграцію наночастинок срібла (AgNPs) у полімерний матрицю гідрогеля. Це було встановлено на основі зміни інтенсивності піків, що відповідають різним хімічним групам.

5) Виялено наявність окремих хімічних груп, характерні для PVA та PEG у досліджуємого полімера, що підтвердило його склад та стабільність протягом опромінення із різними масовими частками срібла.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Idumah C. I., Nwuzor I. C., Odera R. S. Recent advances in polymer hydrogel nanoarchitectures and applications // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. — 2021. — Т. 4. — С. 100143.
2. Chen J., Garcia E. S., Zimmerman S. C. Intramolecularly cross-linked polymers: from structure to function with applications as artificial antibodies and artificial enzymes // Accounts of chemical research. — 2020. — Т. 53, № 6. — С. 1244—1256.
3. Simultaneous hydrogel crosslinking and silver nanoparticle formation by using ionizing radiation to obtain antimicrobial hydrogels / M. T. S. Alcântara [та ін.] // Radiation Physics and Chemistry. — 2020. — Т. 169. — С. 108777.
4. Masson J.-F. Portable and field-deployed surface plasmon resonance and plasmonic sensors // Analyst. — 2020. — Т. 145, № 11. — С. 3776—3800.
5. Nabika H., Deki S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase // The Journal of Physical Chemistry B. — 2003. — Т. 107, № 35. — С. 9161—9164.
6. Linic S., Christopher P., Ingram D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy // Nature materials. — 2011. — Т. 10, № 12. — С. 911—921.
7. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis / B. J. Wiley [та ін.]. — 2006.
8. [Accessories for LAMBDA Series](#) / PerkinElmer, Inc. — 2010-2012. — LAMBDA 650/750/850/950/1050.

9. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles / J. Mock [та ін.] // The Journal of Chemical Physics. — 2002. — Т. 116, № 15. — С. 6755—6759.
10. Abu Ghalia M., Dahman Y. Radiation crosslinking polymerization of poly (vinyl alcohol) and poly (ethylene glycol) with controlled drug release // Journal of Polymer Research. — 2015. — Т. 22. — С. 1—9.
11. [VERTEX Series Brochure](#) / Bruker Corporation. — 2021. — VERTEX 80.
12. PVA films with mixed silver nanoparticles and gold nanostars for intrinsic and photothermal antibacterial action / P. Grisoli [та ін.] // Nanomaterials. — 2021. — Т. 11, № 6. — С. 1387.
13. Wei H., Abtahi S. M. H., Vikesland P. J. Plasmonic colorimetric and SERS sensors for environmental analysis // Environmental Science: Nano. — 2015. — Т. 2, № 2. — С. 120—135.
14. Physicochemical properties of colloidal Ag/PVA nanoparticles synthesized by gamma irradiation / P. Wiguna [та ін.] // Journal of Physics: Conference Series. Т. 1428. — IOP Publishing. 2020. — С. 012022.
15. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. Antimicrobial chitosan–PVA hydrogel as a nanoreactor and immobilizing matrix for silver nanoparticles // Applied Nanoscience. — 2012. — Т. 2. — С. 179—188.
16. Antimicrobial Activity and Cytotoxicity to Tumor Cells of Nitric Oxide Donor and Silver Nanoparticles Containing PVA/PEG Films for Topical Applications / W. Rolim [та ін.] // ACS Applied Materials and Interfaces. — 2019. — С. 6593—6594.
17. Barooah M., Mandal B. Enhanced CO₂ separation performance by PVA/PEG/silica mixed matrix membrane // Journal of Applied Polymer Science. — 2018. — Т. 135, № 28. — С. 46481.

18. Shadpour M., Mohammad D., Meysam T. [A facile, efficient, and green fabrication of nanocomposites based on L-leucine containing poly\(amide-imide\) and PVA-modified Ag nanoparticles by ultrasonic irradiation](#) // Colloid and Polymer Science. — 2015. — C. 1827—1833.
19. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. [Antimicrobial chitosan–PVA hydrogel as a nanoreactor and immobilizing matrix for silver nanoparticles](#) // Applied Nanoscience. — 2012.
20. Nguyen N., Le C. H. Synthesis of PVA encapsulated silver nanoparticles as a drug delivery system for doxorubicin and curcumin // Int. J. High Sch. Res. — 2021. — T. 3. — C. 41—47.
21. Ali Z., Saleh H., Afify T. Synthesis of Highly Mono-dispersed AgNPs within PVP Matrix via Gamma Irradiation // Egyptian Journal of Radiation Sciences and Applications. — 2014. — T. 27, № 1/2. — C. 135—150.
22. Tawfik E. K. M. Radiation effect on characterization and physical properties of polymer nano composites. — 2013.
23. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. Antimicrobial chitosan–PVA hydrogel as a nanoreactor and immobilizing matrix for silver nanoparticles // Applied Nanoscience. — 2012. — T. 2. — C. 179—188.
24. Antimicrobial activity and cytotoxicity to tumor cells of nitric oxide donor and silver nanoparticles containing PVA/PEG films for topical applications / W. R. Rolim [та ін.] // ACS applied materials & interfaces. — 2019. — T. 11, № 6. — C. 6589—6604.
25. A novel three dimensional carbon Nanotube-polyethylene glycol-Polyvinyl alcohol Nanocomposite for Cu (II) removal from water. Egypt J Aquatic Biol Fish 22 (2): 103–118 / E. Serag [та ін.]. — 2018.

26. Mathew S., Mathew J., Radhakrishnan E. Polyvinyl alcohol/silver nanocomposite films fabricated under the influence of solar radiation as effective antimicrobial food packaging material // Journal of Polymer Research. — 2019. — T. 26. — C. 1—10.