

Polymere und Mikrowellen - CHE.170

Betreuerin: Bettina Schweda

E-Mail: bettina.schweda@tugraz.at

Raum: CE 04 006

Praktikum von 08:05 – 11:05 und 13:05 – 15:05 im 1. Stock (Raumnummer: CE 01 030)

Einleitung

Ziel dieser Übung ist die Erarbeitung von Synthesemethoden zur Stabilisierung von Nanopartikeln unter Zuhilfenahme von verschiedenen Polymeren in Kombination mit Mikrowellenreakorteknik. Die hergestellten Nanopartikel werden mittels ihrer charakteristischen Plasmonenresonanz im sichtbaren Licht mit UV-Vis charakterisiert und anhand von Tabellen deren ungefähre Größe sowie deren Größenverteilung abgeschätzt.

Herstellung

Als Startmaterial für die Synthese der Nanopartikel wird eine wässrige Silbernitrat- oder Tetrachlorogoldsäurelösung (10^{-4} M, 20 mL) präpariert, sowie 1 wt% wässrige Lösungen von Glucose, und den jeweiligen Polymeren. Danach werden die verschiedenen Startmaterialien in Mikrowellen-Vials überführt und unter stetigem Rühren in einer Labormikrowelle erhitzt und nach Abkühlen mit UV-Vis charakterisiert.

Mikrowellenreakorteknik

Mithilfe der Mikrowellenreakorteknik können Reaktionszeiten drastisch verkürzt werden. Das Gesetz von Arrhenius besagt, dass bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 °C, nur mehr ca. die Hälfte der Reaktionszeit benötigt wird. In der klassischen Synthesechemie ist man limitiert in Bezug auf den Siedepunkt der Lösungsmittel. In der Mikrowellensynthese arbeitet man jedoch in geschlossenen, druckstabilen Gefäßen und kann damit die Lösungsmittel bis über ihren Siedepunkt erhitzen.

Das Heizungsprinzip der Mikrowelle basiert auf der Polarisierung von Dipolen und der Leitfähigkeit von Ionen. Wenn das Mikrowellenfeld oszilliert, richten sich die Dipole danach aus. Durch die Ausrichtung kommt es zur Rotation, welche durch Reibung Wärme erzeugt. Im Fall der ionischen Moleküle bewirkt die Oszillation Kollisionen mit benachbarten Molekülen und Atomen, was wiederum zur Wärmeentwicklung führt.

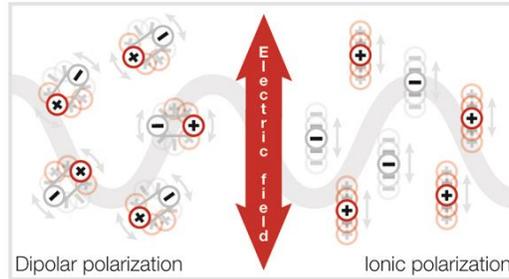


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Heizmechanismen, links: Polarisation von Dipolen, rechts: ionische Polarisation¹

Bildung der Nanopartikel

Das Wachstum der Nanopartikel kann grob vereinfacht durch das sogenannte LaMer Modell beschrieben werden (siehe Abbildung 1). So kommt es zuerst zu einer Reduktion des Precursors (z.B: Metallsalz) und der Bildung von Atomen, die sich zu kleinen Clustern zusammenschließen (Induktionsphase). Wenn die Konzentration dieser Cluster einen gewissen Schwellenwert erreicht (Sättigungskonzentration) beginnt das Stadium der Nukleation (Nukleationsphase). Durch den Nukleationsprozess sinkt die Anzahl der Cluster unter die Sättigungskonzentration und die Nanopartikel beginnen zu wachsen (Wachstumsphase). Die Anwesenheit von Polymeren ermöglicht eine Steuerung dieser Prozesse, um definierte Partikel mit gewissen Größen(Verteilungen) zu erhalten. Der Mechanismus der Stabilisierung von Nanopartikeln mittels Polymeren beruht auf einer Kombination aus sterischer Abschirmung der Partikel und elektrostatischer Abstoßung, die auch als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet wird. Dadurch kann man gut definierbare Nanopartikel erhalten, deren Größe durch den sterischen Anspruch und die effektive Ladung des verwendeten Polymer gesteuert werden kann.

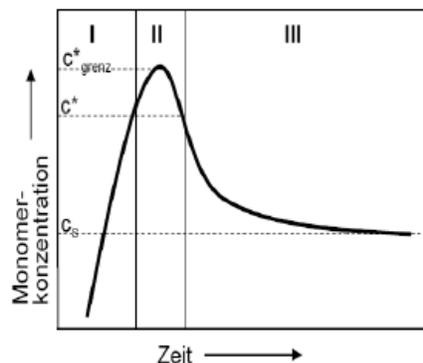


Abbildung 2: LaMer-Diagramm; I Induktionsphase, II Nukleationsphase und III Wachstumsphase^{2,3}.

¹ <https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-synthesis/>

² V. K. LaMer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 11, 4847-4854

³ Katja Topp, Dissertation, 'Kolloidale Goldnanopartikel – Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/Fulleren-Solarzellen'

Charakterisierung

Gewöhnlich werden die Größe und Form von Metallnanopartikeln mithilfe verschiedener analytischer Methoden bestimmt. Darunter zählen z.B. Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM), Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM), Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) und dynamische Lichtstreuung (DLS). Aufgrund der Plasmonenresonanz der Ag/Au Nanopartikel kann die Partikelgröße aber mithilfe der UV/Vis Spektroskopie abgeschätzt werden⁴. Als Plasmonen werden die elementaren Anregungen der kollektiven Schwingung eines Elektronengases (Plasmaschwingung) gegen den positiven Ionenhintergrund in Metallen, stark dotierten Halbleitern und ionischen Gasen bezeichnet⁵.

Beim Eindringen des Lichts einer bestimmten Wellenlänge, nimmt der Ag/Au-Partikel Energie auf und bringt die Leitungselektronen zum Schwingen. Aufgrund der Coulomb-Anziehung wirkt dann eine Rückstellkraft auf die Elektronen und es kommt zu einer Schwingung der freien Elektronen mit bestimmter Frequenz. Diese Frequenz ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Metalls, des umgebenden Mediums, sowie von Größe und Form der Nanopartikel. Das Licht mit der Frequenz, die in Resonanz mit der Oberflächen-Plasmonenschwingung ist, wird durch deren Anregung absorbiert, und es zeigt sich im Absorptionsspektrum eine Plasmonenbande. Bei sphärischen Au-Nanopartikeln tritt die Plasmonenbande typischerweise ab einem Partikeldurchmesser von etwa 3 nm bei einer Wellenlänge von ~520 nm auf. Diese Au-Nanopartikel zeigen in kolloidaler Lösung dann die typische rote Farbe (siehe Abbildungen 2 und 3)³.

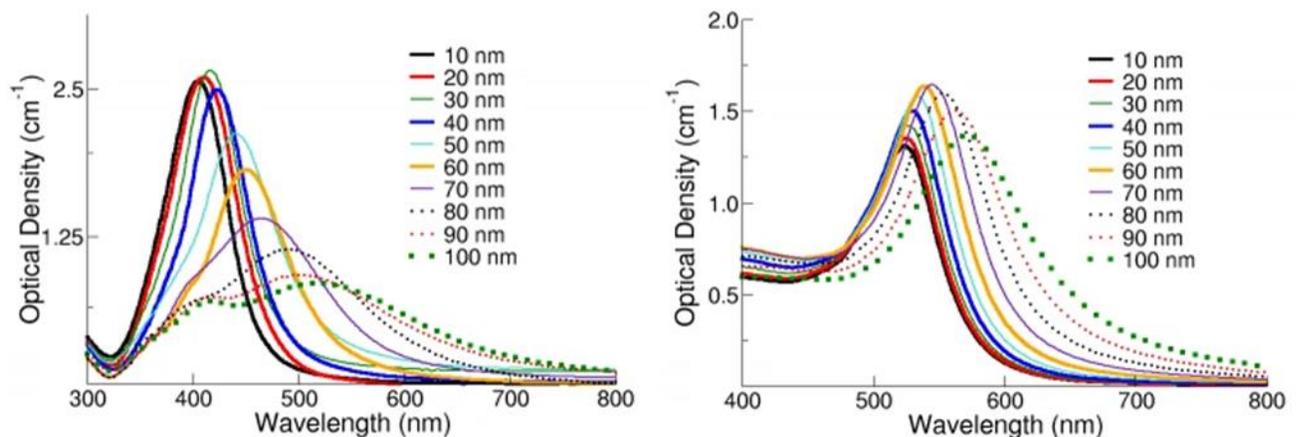


Abbildung 3: Absorptionsspektren von Silber- (links) und Goldnanopartikeln (rechts) in verschiedenen Größen.^{6, 7}

⁴ <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>

⁵ <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-02694?searchterm=plasmonen>

⁶ https://nanocomposix.eu/pages/silver-nanoparticles-optical-properties?_pos=7&_sid=9d8430b47&_ss=7

⁷ <https://nanocomposix.eu/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>



Abbildung 4: Silber- (links) und Goldnanopartikel (rechts) in verschiedenen Partikelgrößen in Lösung^{6, 7}

Eigenschaften/Anwendungen

Silbernanopartikel sind wegen ihrer hohen unspezifischen Aktivität gegenüber den meisten Mikroorganismen von großem Interesse im Design von antimikrobiellen Materialien und es gibt eine Vielzahl an medizinischen Produkten (Wundauflagen, Katheter, etc.) sowie Textilien (hauptsächlich Socken), die zurzeit auf dem Markt erhältlich sind. Goldnanopartikel finden in der Diagnostik und Biochemie Verwendung. Antikörper und Biomoleküle konjugieren an der Oberfläche der Nanopartikel und finden z.B. Verwendung in der Markierung von Krebszellen⁷.

Versuchsbeschreibung

Im Rahmen der Laborübung werden Ag/Au-Salze mit unterschiedlichen Polymerlösungen vermischt und Ag/Au Nanopartikel in der Mikrowelle hergestellt. Die erhaltenen Nanopartikel werden mittels UV/Vis untersucht um die Partikelgröße abzuschätzen.

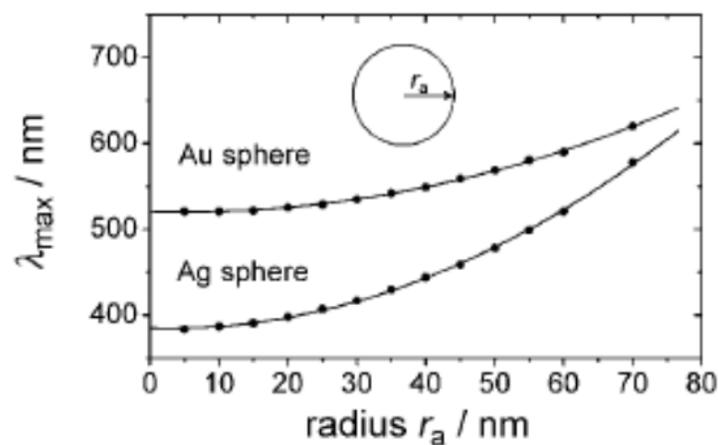


Abbildung 5: Abhängigkeit der absorbierten Wellenlänge zum Radius von sphärischen Ag- und Au-Nanopartikeln in wässriger Lösung⁸

⁸ S.Schlücker, SERS Microscopy: Nanoparticle Probes and Biomedical Applications, *ChemPhysChem*. **2009**, *10*, 1344-1354

Ziel der Laborübung ist selbstständiges Arbeiten!

Es sollen selbstständig Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und die Verhältnisse der Lösungen verändert werden um einen möglichst hohe Absorption der Nanopartikel zu erreichen bzw. Partikel mit unterschiedlicher Größe herzustellen. Die Planung der Versuche und das Einbeziehen von ersten Ergebnissen in Folgeversuche muss von der Gruppe selbst durchgeführt werden.

Festgesetzte Parameter sind das Reaktionsvolumen (ungefähr 3 mL), die maximale Reaktionstemperatur von 120 °C und die maximale Reaktionszeit von 10 Minuten.