

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA $\text{AgNO}_3$ VÀ POLYAMIDOAMIN (PAMAM) LÊN KÍCH THƯỚC HẠT NANOCOMPOZIT $\text{Ag/PAMAM}$

Đến Tòa soạn 15-11-2009

NGUYỄN CỬU KHOA<sup>1</sup>, CAO VĂN DƯ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Công nghệ Hóa học, Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hóa học & Thực phẩm Trường Đại học Lạc Hồng, Đồng Nai

### ABSTRACT

*Nanocomposites based on silver nanoparticles and nanopolymer dendritic PAMAM were synthesized. The structures were characterized by using UV-vis, NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and TEM. Studying on the influence of silver and PAMAM on the size of nanocomposites indicated that the sizes of nanocomposites were about 10 - 50 nm and depended on the amount of  $\text{AgNO}_3$  and PAMAM based on polyester or polyamine in nanocomposites.*

### I - MỞ ĐẦU

Dendrimer là nanopolyme được sử dụng như chất mang thuốc, enzym, AND, protein, kim loại dùng trong công nghệ xúc tác, y - dược...[1, 2]. Các hạt nano Ag được biết tới với các tính chất điện, từ, quang, xúc tác, hoạt tính kháng khuẩn mạnh...[3 - 6]. Vì vậy, kết hợp giữa các hạt nano Ag với dendrimer sẽ tạo ra một loại vật liệu nanocompozit với các tính chất mới như tính cơ lý, điện, quang, từ hoặc sinh-y học...[1, 3 - 8]. Vì thế, những vật liệu này có khả năng ứng dụng to lớn trong các ngành hóa học, thực phẩm, sinh học, y-dược, điện tử, quang điện tử, vật liệu bán dẫn...[7, 8].

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp nanocompozit trên cơ sở bạc (Ag) kích thước nano và polyme dendritic PAMAM có kích thước nano và khảo sát ảnh hưởng hàm lượng bạc, hàm lượng PAMAM lên kích thước hạt của nanocompozit nhằm tạo ra các hạt nanocompozit có kích thước đồng đều và như mong muốn. Kết quả thu được là cơ sở khoa học cho nghiên cứu các tính chất điện, quang, hoạt tính sinh học của nanocompozit tạo thành

trong giai đoạn tiếp theo.

Các phương pháp phân tích hiện đại như phổ NMR (Nuclear Magnetic Resonance)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , UV-vis (Ultra violet visible) và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM được sử dụng để theo dõi và xác định các tính chất, cấu trúc, kích thước và sự phân bố của hạt nano Ag được tạo thành trong nền PAMAM.

### II - THỰC NGHIỆM

Metyl metacrylat, etylendiamin,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  được mua của Merck và các hóa chất khác đạt tiêu chuẩn hóa chất tinh khiết phân tích. Cấu trúc của dendrimer được xác định bằng IR đo trên máy Vector 22 Bruker, phổ NMR được đo trên máy Bruker AM500 FT-NMR spectrometer, phổ UV-vis đo trên máy UV-2450-Shimadzu. Kích thước hạt đo bằng XRD trên máy Bruker D8 Advance và chụp ảnh TEM trên máy JEM 1400.

#### 1. Tổng hợp nanopolyme dendritic PAMAM trên cơ sở etylendiamin và metyl acrylat

Tổng hợp nanopolyme PAMAM đã được

các tác giả thực hiện và công bố theo tài liệu [2]. Sản phẩm PAMAM thu có G = 1.5; G = 2.5 có các nhóm este bên ngoài và PAMAM G = 1.0; G = 2.0; G = 3.0 có các nhóm amin bên ngoài dùng làm nguyên liệu để tổng hợp nanocompozit.

## 2. Tổng hợp nanocompozit trên cơ sở PAMAM và Ag kích thước nano

Hòa một lượng dendrimer PAMAM đã định trước vào 20 ml nước cất rồi cho vào bình cầu 2 cổ 250 ml, khuấy đều dung dịch trên ở nhiệt độ phòng. Sau đó cho tiếp vào bình phản ứng 0,2 ml dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,02 M, khuấy tiếp tục trong 1 giờ. Kế tiếp cho vào bình phản ứng 0,1 ml dung dịch  $\text{NaBH}_4$  0,4 M, khuấy đều trong 30 phút. Phản ứng được thực hiện trong môi trường khí trơ và không có ánh sáng. Sản phẩm thu được là dung dịch có màu đặc trưng.

## 3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng $\text{AgNO}_3$ trong nanocompozit lên kích thước hạt của nanocompozit với dendrimer PAMAM G = 2.5 có nhóm este ở bên ngoài và dendrimer PAMAM G = 3.0 có nhóm amin ở bên ngoài

Cho 20 ml dung dịch dendrimer PAMAM G = 2,5 ( $C_M = 0,1625 \cdot 10^{-3}$  mol/l) hoặc 20 ml dung dịch dendrimer PAMAM G = 3.0 ( $C_M = 0,125 \cdot 10^{-3}$  mol/l) vào bình cầu 2 cổ 250 ml, khuấy đều dung dịch trên ở nhiệt độ phòng. Sau đó cho tiếp vào bình phản ứng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,02 M và dung dịch  $\text{NaBH}_4$  0,2 M theo thể tích trong bảng 1 hoặc 2, khuấy 1 giờ. Phản ứng được thực hiện trong môi trường khí trơ và không có ánh sáng. Sản phẩm thu được ở dạng dung dịch có màu đặc trưng.

Bảng 1: Hàm lượng  $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$

STT	Tên mẫu	$\text{AgNO}_3$ , ml	$\text{NaBH}_4$ , ml
1	G2.5G	0	0
2	G2.5G0K	0,1	0,1
3	G2.5G0	0,15	0,15
4	G2.5G1	0,2	0,2
5	G2.5G2	0,25	0,25
6	G2.5G3	0,3	0,3
7	G2.5G4	0,35	0,35
8	G2.5G5	0,4	0,4

Bảng 2: Hàm lượng  $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$

STT	Tên mẫu	$\text{AgNO}_3$ , ml	$\text{NaBH}_4$ , ml
1	G3KD	0	0
2	G3D0	0,05	0,05
3	G3D1	0,1	0,1
4	G3D2	0,2	0,2
5	G3D3	0,3	0,3
6	G3D4	0,4	0,4
7	G3D5	0,5	0,5
8	G3D6	0,6	0,6

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Tổng hợp nanopolyme dendritic PAMAM trên cơ sở etilendiamin và metil acrylat.

Thu được sản phẩm PAMAM G = 1.5; G = 2.5 có các nhóm este bên ngoài và PAMAM G = 1.0; G = 2.0; G = 3.0 có các nhóm amin bên ngoài. Sản phẩm PAMAM có các phổ NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  và MS tương tự như kết quả trong [2].

### 2. Tổng hợp nanocompozit trên cơ sở Ag kích thước nano và nanopolyme PAMAM

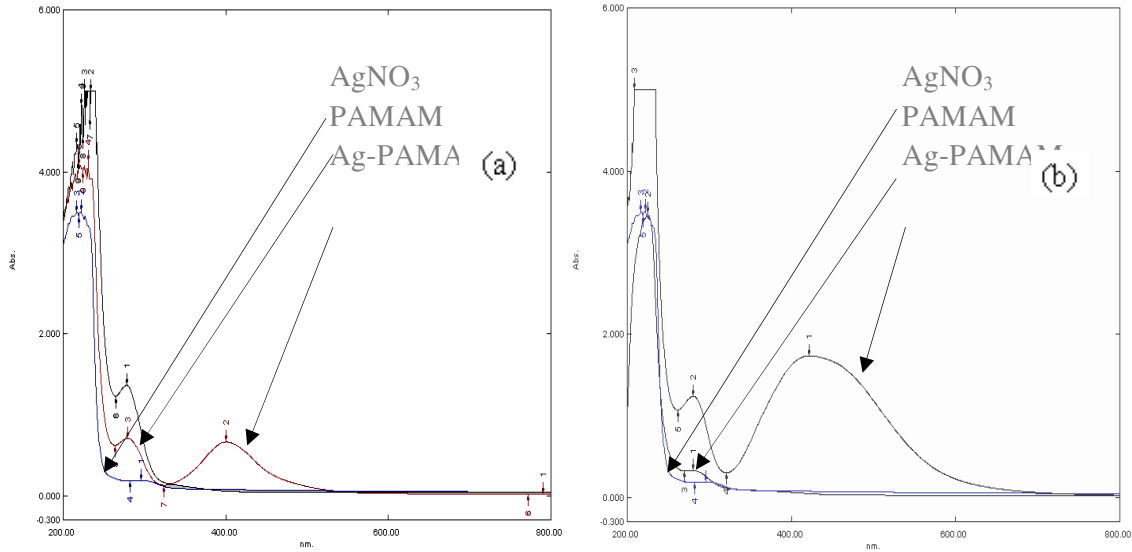
#### a) Kết quả phổ NMR của các nanocompozit

Thu được sản phẩm nanocompozit: Ag-PAMAM G = 1.5; G = 2.5 có các nhóm este bên ngoài và Ag-PAMAM G = 1.0; G = 2.0; G = 3.0 có các nhóm amin bên ngoài. Sản phẩm Ag-PAMAM có các phổ NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  và MS tương tự như kết quả trong [2]. Điều đó cho thấy không có thay đổi cấu trúc hóa học của PAMAM và cũng không có liên kết hóa học giữa Ag và PAMAM trong nanocompozit [2, 4].

#### b) Kết quả phổ UV-vis của các nanocompozit

Kết quả phổ UV-vis trên hình 1 cho thấy, phổ của nanocompozit có 01 đỉnh cực tiểu và 01 đỉnh cực đại hấp thụ ở vùng có bước sóng 216 - 219 nm và ở 278 - 296 nm của PAMAM, ngoài ra còn thêm 01 đỉnh cực đại ở vùng có bước sóng 400 - 422 nm trùng khớp với đỉnh hấp thụ của Ag kim loại kích thước nano trong vùng bước sóng 390 - 450 nm [1, 3 - 8]. Điều đó cho thấy ion  $\text{Ag}^+$  đã được khử thành  $\text{Ag}^0$  và tham gia vào nanocompozit. Cả nanocompozit của Ag-PAMAM có các nhóm este bên ngoài và

nanocompozit của Ag-PAMAM có các nhóm amin bên ngoài đều cho kết quả tương tự.



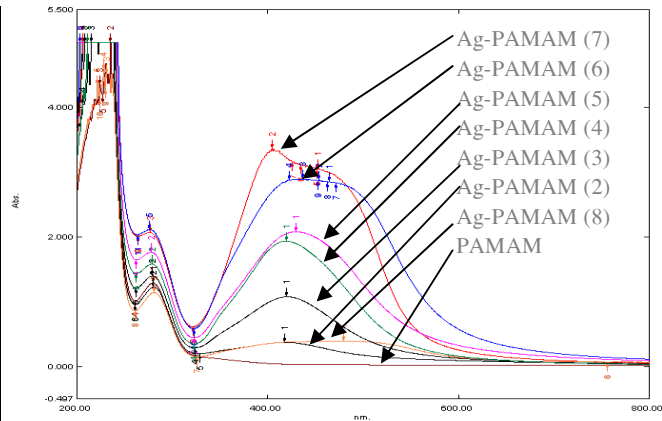
Hình 1: Phổ Uv-vis của (a) AgNO<sub>3</sub>, PAMAM G = 1.0, nanocompozit Ag-PAMAM; (b) của AgNO<sub>3</sub>, PAMAM G = 2.5, nanocompozit Ag-PAMAM G = 2.5

### 3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng AgNO<sub>3</sub> trong nanocompozit lên kích thước hạt của nanocompozit

Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng AgNO<sub>3</sub> lên kích thước hạt của nanocompozit với dendrime PAMAM G = 3.0 D có các nhóm amin ở bên ngoài.

Bảng 5: Hàm lượng AgNO<sub>3</sub> trong dung dịch 1 mol PAMAM G = 3.0/ 20 ml H<sub>2</sub>O

STT	Tên mẫu	Tỷ lệ số mol PAMAM : AgNO <sub>3</sub>
1	G3KD	1 : 0
2	G3D0	1 : 0,04
3	G3D1	1 : 0,08
4	G3D2	1 : 0,16
5	G3D3	1 : 0,24
6	G3D4	1 : 0,32
7	G3D5	1 : 0,40
8	D3D6	1 : 0,48



Hình 2: Phổ UV-vis của các nanocompozit Ag-PAMAM G = 3.0D

Kết quả Uv-vis trên hình 2 cho thấy:  
Đường 1: là phổ của dendrimer, chỉ cho thấy

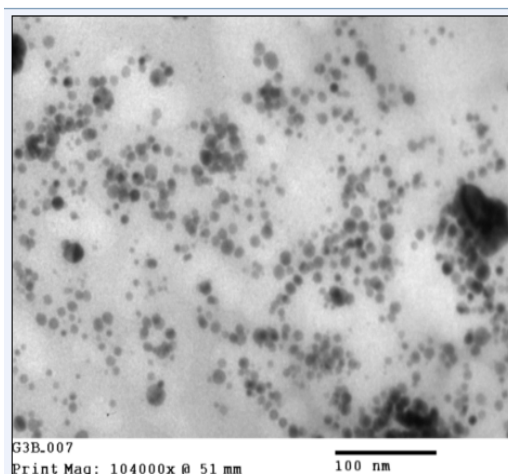
đỉnh đặc trưng của PAMAM tại bước sóng 220 nm và 280 nm, mà không thấy có đỉnh của Ag.

Đường 2-5: là phổ của nanocompozit Ag-PAMAM. Khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tăng dần nên độ hấp thụ của bạc tại đỉnh ở 417 - 429 nm cũng cao dần và với độ phân tán hẹp của đường phổ cho thấy Ag tạo thành có kích thước tương đối đồng đều.

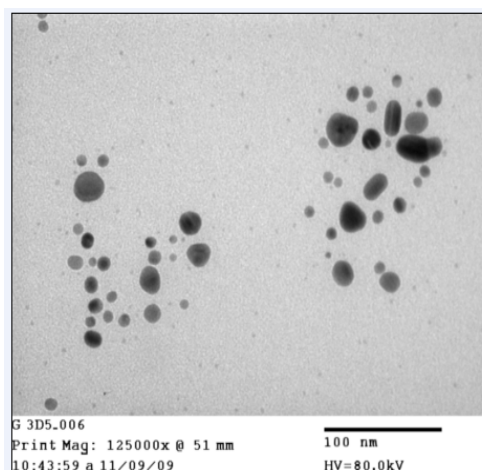
Đường 6,7: là phổ của Ag-PAMAM. Khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tiếp tục tăng thì độ hấp thụ của Ag tại đỉnh ở 417 - 429 nm cũng tăng lên, tuy nhiên đỉnh của 2 đường phổ này rộng và gồm nhiều đỉnh nhỏ, điều này cho thấy kích thước Ag tạo thành không đồng đều; bởi vì khi lượng

$\text{AgNO}_3$  tăng lên nhiều thì Ag tạo thành tăng lên và chúng dễ dàng kết tụ lại với nhau thành những hạt Ag to nhỏ không đồng đều.

Đường 8: là phổ của Ag-PAMAM. Khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tăng lên, lúc này lượng Ag quá nhiều nên các hạt Ag dễ dàng kết tụ với nhau tạo thành những hạt bạc có kích thước lớn tách ra khỏi dung dịch nanocompozit tạo thành lớp Ag màu xám lắng đọng ở đáy bình phản ứng. Vì thế, nanocompozit còn rất ít Ag và đỉnh của phổ Ag-PAMAM cho thấy độ hấp thụ rất thấp và độ phân tán rất rộng.



Hình 3: Ảnh chụp TEM của mẫu G3D1



Hình 4: Ảnh chụp TEM của mẫu G3D5

Kết quả ảnh TEM trên hình 3 và 4 cho thấy, ở mẫu G3D1 các hạt nanocompozit phân tán tương đối đều còn ở mẫu G3D5 các hạt nanocompozit đang có xu hướng kết tụ lại với nhau.

Như vậy, trong môi trường phản ứng gồm 1 mol PAMAM (có các nhóm amin bên ngoài) trong 20 ml nước tinh khiết, hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  từ 0,08 - 0,24 mol là tối ưu để phản ứng tạo ra nanocompozit Ag-PAMAM với các hạt Ag đồng đều và kích thước hạt của nanocompozit cũng đồng đều trong khoảng 5 - 15 nm và không kết tụ với nhau. Hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  thấp hơn 0,08 hoặc lớn hơn 0,24 mol đều cho nanocompozit có Ag với kích thước không đồng đều và hạt nanocompozit lớn hơn từ 5 - 20 nm.

Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  lên kích thước hạt của nanocompozit với dendrime PAMAM G = 2.5G có các nhóm ester ở bên ngoài.

Uv-vis trên hình 5 cho thấy, đường 1: là phổ của PAMAM nên chỉ có xuất hiện đỉnh của PAMAM tại 238 nm, không có đỉnh của bạc. Đường 2-6: là phổ của Ag-PAMAM. Khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tăng dần thì độ hấp thụ của Ag cũng cao dần và với độ phân tán hẹp của đường phổ cho thấy Ag tạo thành có kích thước tương đối đồng đều. Đường 7,8: là phổ của Ag-PAMAM. Khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tiếp tục tăng thì độ hấp thụ của Ag tăng lên rất khá rõ, tuy nhiên đỉnh của 2 đường phổ này rộng và gồm nhiều đỉnh nhỏ, điều này cho thấy kích thước Ag tạo thành không đồng đều; bởi vì khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tăng

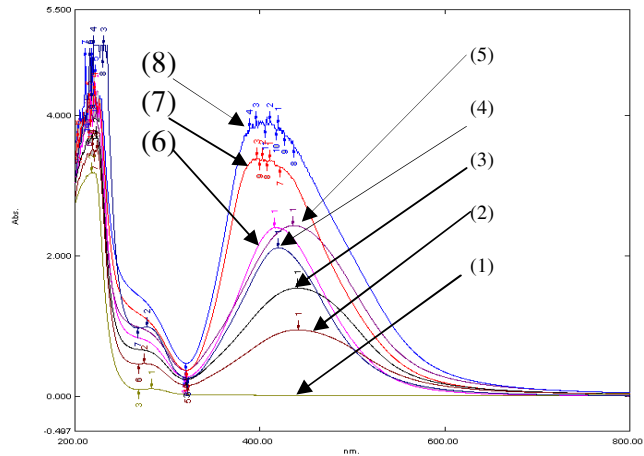
lên nhiều thì Ag tạo thành trong nanocompozit sẽ nhiều và dễ dàng kết tụ lại với nhau hình thành những hạt Ag có kích thước không đồng đều.

Quan sát ảnh TEM trên hình 6 và 7 có thể thấy mẫu G2.5G1 gồm các hạt nanocompozit có kích thước từ 10 - 50 nm và phân tán tương đối đều; còn mẫu G2.5G4 gồm các hạt nanocompozit có kích thước rất chênh lệch và có xu hướng kết tụ lại với nhau. Điều này phù hợp với kết quả của phổ UV-vis ở trên.

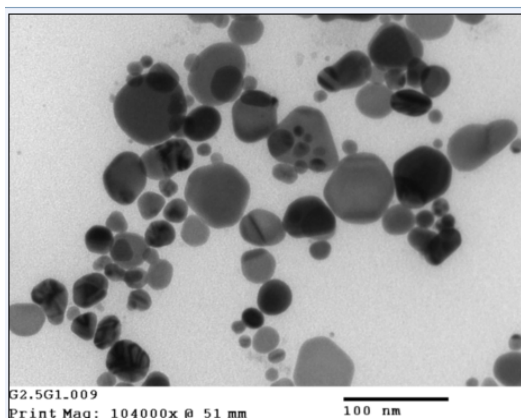
Như vậy, trong môi trường phản ứng gồm 1 mol PAMAM (có các nhóm este bên ngoài) trong 20 ml nước, hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  từ 0,96 - 1,92 mol là tối ưu để phản ứng tạo ra nanocompozit Ag-PAMAM với các hạt Ag đồng đều và kích thước hạt của nanocompozit cũng đều trong khoảng 10 - 45 nm và không kết tụ với nhau. Hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  thấp hơn 0,96 hoặc lớn hơn 1,92 mol đều cho nanocompozit có Ag với kích thước không đồng đều và hạt nanocompozit lớn hơn từ 10 - 80 nm.

Bảng 6: Hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  trong dung dịch 1 mol PAMAM G = 2.5/20 ml  $\text{H}_2\text{O}$

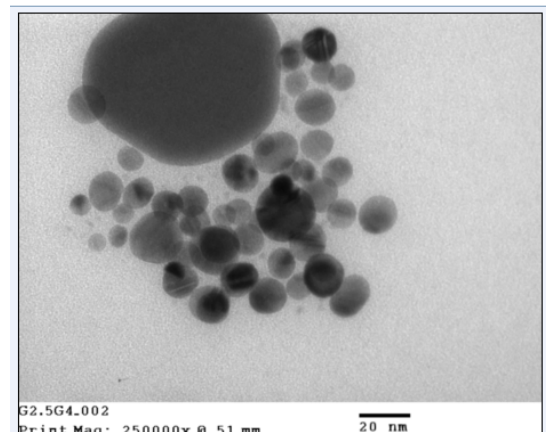
STT	Tên mẫu	Tỉ lệ số mol PAMAM: $\text{AgNO}_3$
1	G2.5G	1 : 0
2	G2.5G0K	1 : 0,64
3	G2.5G0	1 : 0,96
4	G2.5G1	1 : 1,28
5	G2.5G2	1 : 1,60
6	G2.5G3	1 : 1,92
7	G2.5G4	1 : 2,24
8	G2.5G5	1 : 2,56



Hình 5: Phổ UV-vis của các nanocompozit Ag-PAMAM G = 2.5G



Hình 6: Ảnh TEM của mẫu G2.5G1



Hình 7: Ảnh TEM của mẫu G2.5G4

#### IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được nanocompozit có kích thước từ 10 đến 50 nm trên cơ sở Ag và PAMAM cùng có kích thước nano. Thành phần và cấu trúc của nanocompozit Ag-PAMAM được xác định bằng phổ NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Uv-vis. Kích thước của Ag-PAMAM được theo dõi và xác định bằng Uv-vis và kính hiển vi truyền qua (TEM).

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  và hàm lượng PAMAM lên kích thước của nanocompozit theo các qui luật sau: Với môi trường phản ứng gồm 1 mol PAMAM trong 20 ml nước, đối với PAMAM có các nhóm amin bên ngoài thì hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  tối ưu để tạo nanocompozit là 0,08 - 0,24 mol; đối với PAMAM có các nhóm este bên ngoài thì hàm lượng  $\text{AgNO}_3$  tối ưu là 0,96 - 1,92 mol.

*Tác giả xin cảm ơn Chương trình Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam hỗ trợ kinh phí cho công trình này.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Cửu Khoa, Hoàng Thị Kim Dung.

Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 46 (4A), 166 - 171 (2008).

2. Nguyễn Cửu Khoa, Nguyễn Công Trục, Hoàng Thị Kim Dung. Tạp chí Hóa học, T. 47(4A), 123 - 126 (2009).
3. Atanu Mitra, and Toyoko Imae. Chemistry Letters, Vol. 33 (7), 930 - 934 (2004)
4. P. K. Khanna, Narendra Singh, Shobhit Charan, V. V. V. S. Subbarao, R. Gokhale, U. P. Mulik. Materials Chemistry and Physics, 93, 1107 - 121 (2005).
5. N. V. Serebryakova, O. Ya. Uryupina and V. I. Roldughin. Colloid Journal, Vol. 67(1), 79 - 84 (2005).
6. Szilvia Papp, Rita Patakfalvi and Imre Dékány. Original Scientific Paper, 80, 493 - 502 (2007).
7. S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan and R. P. Viswanath. Nanotechnology, 19, 45603 - 45610 (2008).
8. Demberelnyamba Dorjnamjin, Maama Ariunaa and Young Key Shim. International Journal of Molecular Sciences, 9, 807 - 820 (2008).

*Liên hệ:* **Nguyễn Cửu Khoa**

Viện Hóa học Công nghệ Hoá học  
Số 1 Mạc Đĩnh Chi, quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh  
e-mail: nckhoavn@yahoo.com.