

УДК 541.138.3:547

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2020 г. С. А. Саргисян^а, *, Т. С. Саргсян^б, К. М. Хизанцян^а, И. Г. Агаджанян^а,
А. С. Саркисян^б, К. С. Маргарян^б

^аНациональный политехнический университет Армении, ул. Теряна, 105, Ереван, 0009 Армения

^бЕреванский государственный медицинский университет им. М. Гераци
ул. Корьюна, 2, Ереван, 0025 Армения

*e-mail: artsar86@mail.ru

Поступила в редакцию 08.01.2020 г.

После доработки 11.04.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

В водной и водно-этанольной среде синтезированы нанокomпозиты и нанокomпозитные покрытия серебра на основе сополимера N-винилимидазол с N-винилпирролидоном, на чисто железном и стальном электродах электрохимическим методом. Состав и структура нанокomпозитов подтверждена методом электронной, ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, просвечивающей электронной микроскопией, термогравиметрическим методом и т.д. Установлено, что растворимость нанокomпозитов зависит от концентрации частиц серебра в (co)полимерной матрице. Термораспад нанокomпозитов происходит стадийно.

Ключевые слова: N-винилимидазол, N-винилпирролидон, электролиз, электрополимеризация, нанокomпозит, серебро, сополимер, мономер, чистое железо, сталь, электрод

DOI: 10.31857/S0424857020120208

ВВЕДЕНИЕ

Нанокomпозитные материалы, содержащие наночастицы металлов, обладают уникальными свойствами и являются перспективными для медицины, нанофотоники, оптоэлектроники [1–6] и др. Наночастицы металлов термодинамически неустойчивы, и в чистом виде их можно получить только при фиксации на твердой поверхности [7]. В растворах наночастицы металлов подвержены агрегации с образованием более крупных частиц. Для подавления агрегации используют полимерные матрицы, которые изготавливают изначально или образуются в ходе электросинтеза [8–11]. Основным механизмом стабилизации наноразмерных частиц (НРЧ) полимерами является их адсорбция на поверхности наночастиц и формирование защитного адсорбционного слоя, который препятствует их агрегации [12].

Прочность и жесткость полимерного слоя, его пространственная протяженность, а также способ взаимодействия с частицей являются основными характеристиками эффективности стабилизации НРЧ.

В настоящей работе обсуждаются результаты по электросинтезу нанокomпозитов, содержащих наночастицы серебра, стабилизированные сопо-

лимером N-винилимидазола (**ВИМ**) с N-винилпирролидоном (**ВП**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимический синтез проводили в стеклянных электролизерах без диафрагмы при потенциалах $-0.6...-1.2$ В (х. с. э.) или при плотностях тока $j = 0.5-20$ мА/см². ИК-спектры полимеров и нанокomпозитов снимали на спектрометрах “Specord M-80” и “Bruker Vertex 70”, используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с KBr. Электронные микрофотографии получили на электронном микроскопе марки “Leo960E” (Германия). Рентгенографический анализ выполнен на порошковом дифрактометре “D8 ADVANCE” (Cu-излучение). Содержание металла в нанокomпозитах определяли методом элементного и атомно-абсорбционного анализа на спектрометре “Perkin Elmer Analyst 200”.

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе фирмы “MOM” (Венгрия), скорость повышения температуры 5 град/мин.

ВИМ синтезировали по методике, описанной в работе [13], а ВП по методике, описанной [14].

Общая методика электросинтеза нанокomпозитов и покрытий. В стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл проводили электролиз

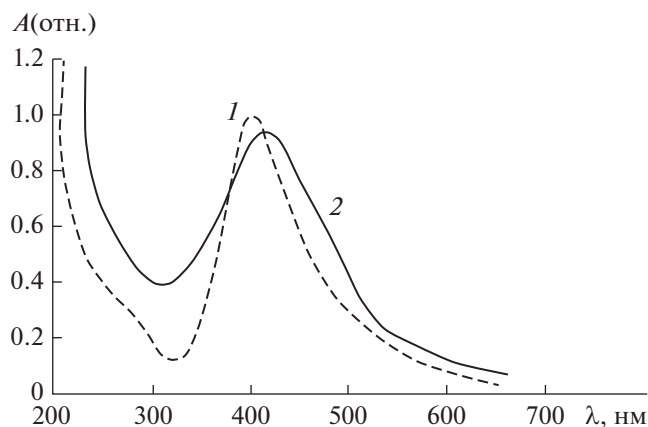


Рис. 1. Электронные спектры нанокompозитов с наночастицами серебра в сополимере (1 – (Ag – 8.1%, 2 – (Ag – 10.3%)).

$[E = -0.1...-1.2$ В (х. с. э.) или $j = 1-20$ мА/см²] в водном или водноэтанольном растворах, содержащих 0.5–1 моль/л ВИМ, 0.5–1 моль/л ВП, 0.5–3 ммоль/л AgNO₃, 0.02–0.05% 4-требутилперокси-4-оксобутановой кислоты (ТБОВК) и 0.5–1.5 ммоль/л KI. В качестве рабочего электрода использовали чисто железную или стальную пластину площадью 1–2 см², а в качестве анода – платиновую или стеклоуглеродную (СУ-12, СУ-20) пластину той же площадью. При больших плотностях тока $j \geq 7$ мА/см² нанокompозит осаждался на дне электролизера. После окончания электрополимеризации снимали электродный пакет, отделяли катод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. Синтезированные пленки с включением серебра имели темно-коричневую окраску.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Выбор ВИМ обусловлен тем, что гомо- и сополимеры этого (со)мономера обладают такими ценными свойствами, как гидрофильность, химическая стабильность, биосовместимость, тромборезистентность и т.д. Поливинилимидазол (ПВИМ) является нетоксичным (LD₅₀ > 3500 мг/л) водорастворимым полимером и может служить эффективной матрицей для синтеза металлонанокompозитов и нанокompозитных покрытий [15–17].

Поливинилпирролидон (ПВП) является эффективным восстановителем ионов серебра, за счет своей концевой альдегидной группы, и выступает в качестве полимерной матрицы, стабилизирующей наночастицы, как в ходе синтеза, так и после восстановления серебра [18].

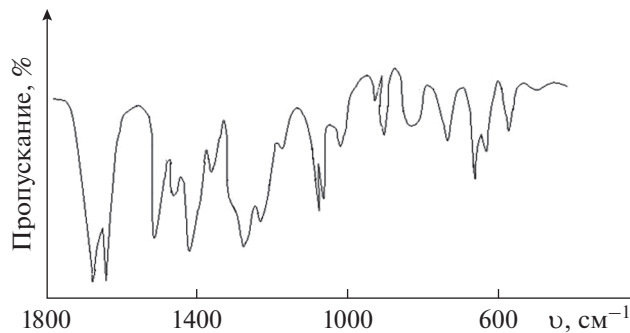


Рис. 2. ИК-спектр нанокompозита (Ag – 8.1%).

лизирующей наночастицы, как в ходе синтеза, так и после восстановления серебра [18].

Электролиз водных или водно-этанольных растворов ВИМ и ВП, а также смесей указанных мономеров в присутствии AgNO₃, иногда и KI приводит к формированию нанокompозитов и нанокompозитных покрытий с содержанием серебра 3–25 мас. % при наличии инициатора пероксидного типа, например ТБОВК, потенциал электровосстановления которого близок к потенциалам выделения металлов.

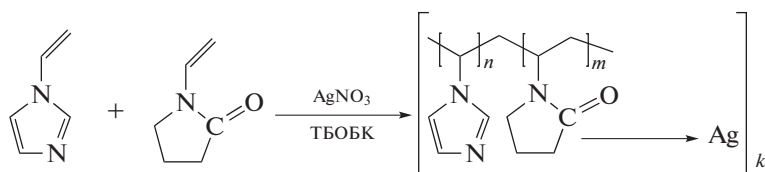
Содержание наночастиц серебра, их размеры и характер распределения в полимерной матрице, зависят от природы мономеров, плотности тока или потенциала электрода.

На электронных спектрах нанокompозитов появляются полосы поглощения с максимумом в области 412 и 426 нм (рис. 1), характерные для систем с содержанием частиц серебра в наноразмерном нульвалентном состоянии [1, 19, 20].

В ИК-спектрах (рис. 2) сформированных нанокompозитов, появляются полосы поглощения в областях 630, 685, 905 см⁻¹ – плоскостные деформационные колебания имидазольного кольца, 1075; 1080, 1290, 1435, 1547 см⁻¹ – скелетное колебание гетерокольца.

Интенсивность полос поглощения имидазольного кольца, которое может выступать в качестве координационных центров НРЧ серебра, показывает слабое смещение (2–4 см⁻¹), которое характерно валентным колебаниям гетерокольца. Такое смещение может указывать на координационное взаимодействие имидазольного кольца с поверхностными атомами металлических наночастиц. Полосы поглощения в областях 1625 и 1660 см⁻¹ характерны для карбонильной группы ВП.

Исчезновение –C=C– связи винильной группы при 1650 см⁻¹ свидетельствуют о протекании сополимеризации с раскрытием двойных связей (схема 1).



Реагенты и условия: электролиз, вода, этанол, ТБОБК, AgNO_3 , 23–25°C

Схема 1.

Образование органо-неорганических металло-наноконкомпозитов, а именно наличие аморфной полимерной фазы и металлического серебра, подтверждают результаты рентгенографического анализа. На дифрактограммах наноконкомпозитов дифференцируются аморфные галлоорганические составляющие и интенсивные рефлексы, характерные для нульвалентного серебра (рис. 3).

Из данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) следует, что синтезированные наноконкомпозиты на основе ПВИМ сополиме-

ра ВИМ-ВП состоят из электроноконтактных изолированных наночастиц серебра, в основном сферической формы.

Дисперсность наночастиц зависит от используемого плотности тока, потенциала электрода, природы мономера и растворителя, концентрации нитрата серебра и т.д.

Более равномерное распределение наночастиц серебра в полимерной матрице наблюдается в гомополимерных ПВИМ наноконкомпозитах, преимущественно 2–10 нм, а в сополимерной матрице 2–14 нм (рис. 4, 5). На размеры наночастиц серебра большое влияние оказывают природа и методика формирования стабилизирующего (со)полимера.

При увеличении времени электролиза вязкость раствора увеличивается, что вероятно, связано с образованием специфических координационных поперечных сшивок между макромолекулами гомополимера ПВИМ и сополимера ВИМ-ВП, где в роли координационно-сшивающего агента выступают ионы серебра. Восстановленные наночастицы серебра инкорпорируются в макромолекулы и удерживаются в полимерной матрице посредством координационных связей между имидазольными, пирролидонными циклами и НРЧ серебра преимущественно за счет, по

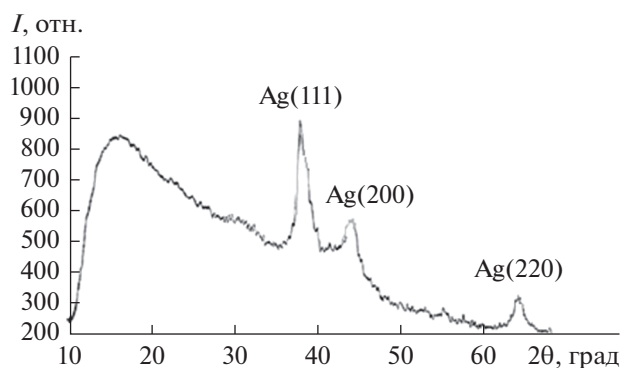


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма наноконкомпозита с наночастицами серебра в сополимере ВИМ-ВП.

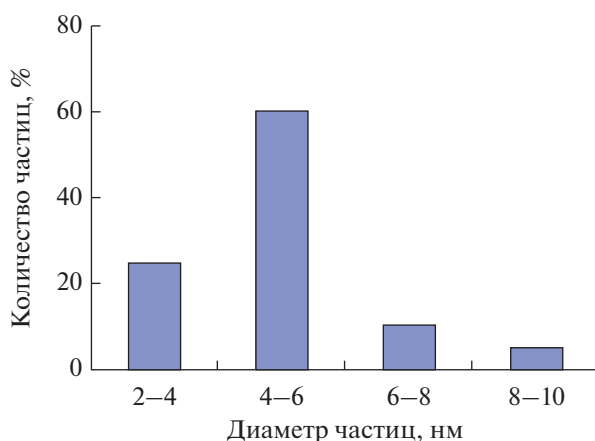
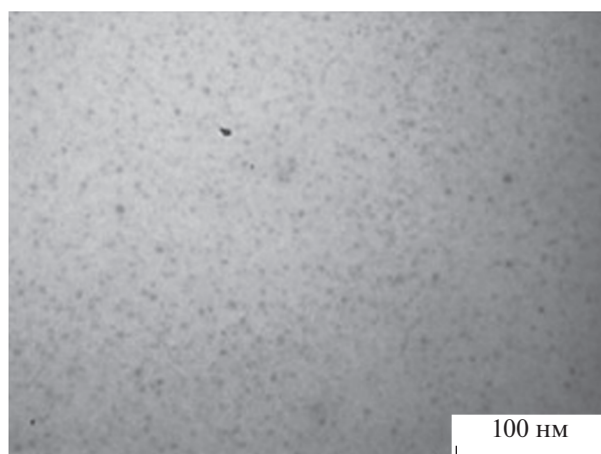


Рис. 4. ПЭМ микрофотография наноконкомпозита и диаграмма распределения частиц серебра по размерам в матрице ПВИМ (Ag – 8.1%).

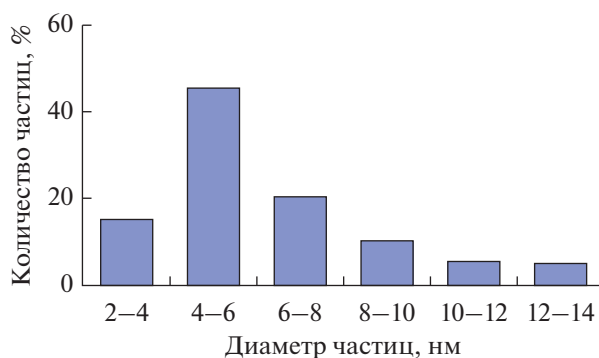
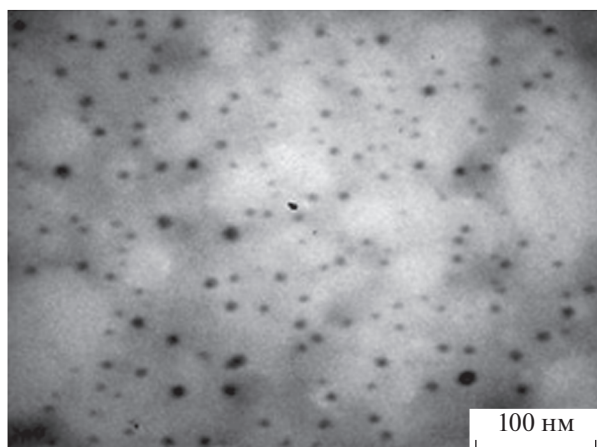


Рис. 5. ПЭМ микрофотография нанокompозита и диаграмма распределения частиц серебра по размерам в сополимерной матрице ВИМ-ВП (Ag – 10.3%).

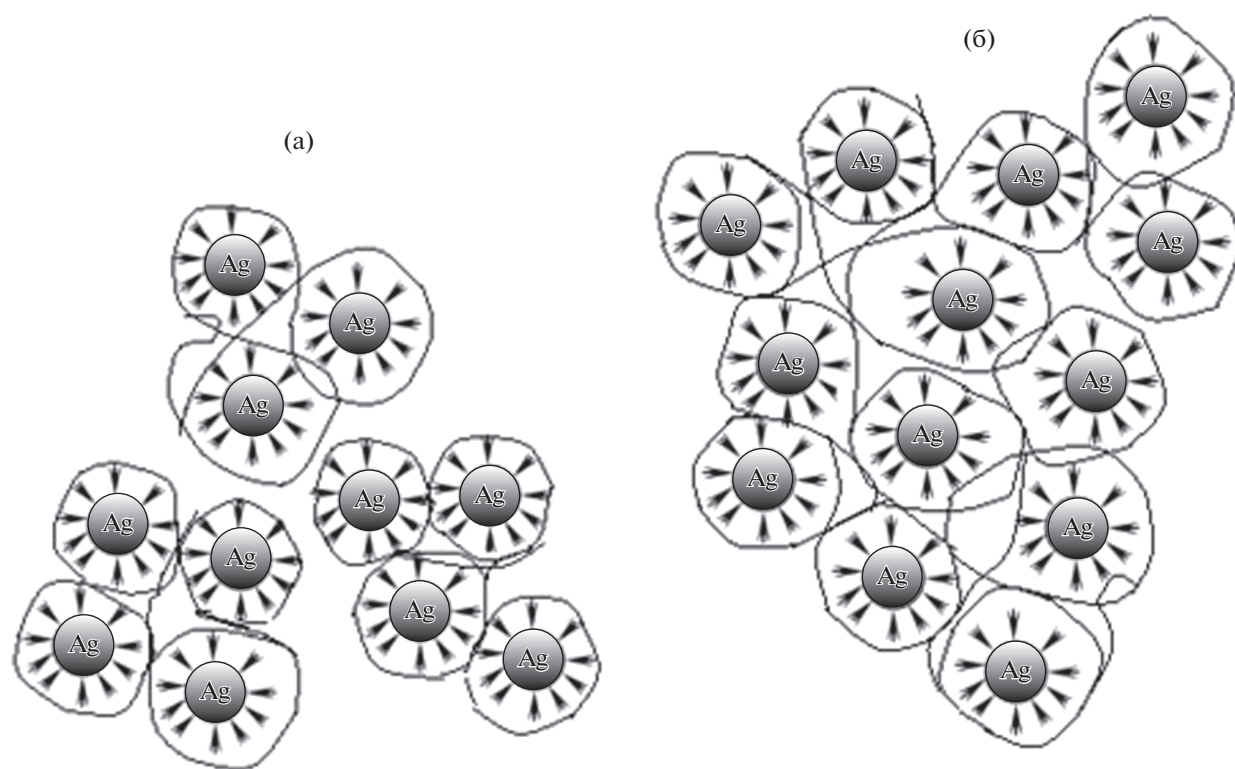


Рис. 6. Взаимодействие наночастиц серебра с макромолекулами сополимера: а – внутримолекулярное (Ag < 10%), б – межмолекулярное (Ag ≥ 11%).

всей вероятности, образования внутримолекулярной координационной связи (рис. 6а).

Увеличение содержание серебра выше 11% приводит сначала к частичной, а затем к полной потере растворимости. Это обусловлено, по-видимому, как уже сказано выше, увеличением межмолекулярного взаимодействия макромолекул с наночастицами металла под действием мно-

жественных кооперативных сил (рис. 6б). Приведенные в статье результаты в основном относятся к чисто железному электроду. Особенной разницы между стальным и чисто железным катодами мы не заметили.

Выше описанные процессы наблюдали авторы работ [21–23] для 1-винил-1,2,4-триазольного сомономера.

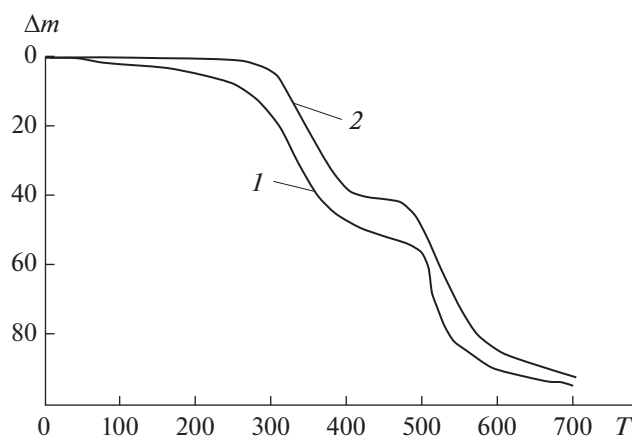


Рис. 7. Термогравиметрические кривые сополимера ВИМ-ВП (1) серебросодержащего (8.1%) нанокompозита, (2) серебросодержащего (10.3%) нанокompозита. Δm – потеря массы (мас. %), T – температура ($^{\circ}\text{C}$).

Исследование термической устойчивости металлонанокompозитов показало, что первая стадия деструкции полимерной матрицы наблюдается в интервале $195\text{--}250^{\circ}\text{C}$ и сопровождается постепенной потерей массы на $\sim 6\%$ (рис. 7).

Следующая стадия $250\text{--}390^{\circ}\text{C}$, при которой нанокompозиты потеряют около 45% массы. Далее следующая стадия, отвечающая за деструкцию основной углеродной цепи, протекает в температурной области $450\text{--}520^{\circ}\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из мономерных систем ВИМ-ВП одностадийным электрохимическим методом синтезированы металлонанокompозиты серебра и изучены некоторые свойства сформированных нанокompозитов. Синтезированные нанокompозиты являются перспективными для использования в медицине, при разработке биосовместимых, антимикробных и тромборезистентных полимерных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН Армении. Грант № 18Г-1Г-132.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Daniel, M.C. and Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Reviews*. 2004, vol. 104, no. 1, p. 293.
3. Суздаев, И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
4. Kharisov, V.I., Kharissova, O.V., and Ortiz-Mendez, U., *Handbook of Less-Common Nanostructures*, Taylor & Francis Group, 2012, 858 p.
5. Ролдугин, В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы. *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 10. С. 899. [Roldughin, V.I., Quantum-size colloid metal systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2000, vol. 69, no. 10, p. 821.]
6. Поздняков, А.С., Иванова, А.А., Емельянов, А.И., Ермакова, Т.Г., Прозорова, Г.Ф. Нанокompозиты с наночастицами серебра на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном. *Изв. Академии наук. Серия хим.* 2017. № 6. С. 1099. [Pozdnyakov, A.S., Ivanova, A.A., Emelyanov, A.I., Ermakova, T.G., and Prozorova, G.F., Nanocomposites with silver nanoparticles based on copolymer of 1-vinyl-1,2,4-triazole with N-vinylpyrrolidone, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 6, p. 1099.]
7. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. № 84(2). С. 159. [Petrii, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, no. 84(2), p. 159.]
8. Vasilyeva, V.S., Vorotyntsev, M.A., Bezverkhyy, I., Lesniewska, E., and Heintz, O.R., Synthesis and Characterization of Palladium Nanoparticle/Polypyrrole Composites, *J. Phys. Chem.*, 2008, vol. 112, no. 50, p. 19878.
9. Vorotyntsev, M.A., Skompska, M., Rajchowska, A., Borysiuk, J., and Donten, M., A new strategy towards electroactive polymer-inorganic nanostructure composites. Silver nanoparticles inside polypyrrole matrix with pendant titanocene dichloride complexes, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 662, no. 1, p. 105.
10. Саргисян, С.А., Маргарян, К.С. Полимерные хелаты Fe, Co и Ni на основе 5-этинил-2H-тетразола. *Журн. общей химии*. 2014. Т. 84. № 7. С. 1190.
11. Маргарян, К.С., Саргисян, С.А., Саркисян, А.С. Электросинтез металлсодержащих полимерных покрытий на основе 1-винилимидазола и акриламида. *ЖПХ*. 2016. Т. 89. Вып. 8. С. 1011. [Margaryan, K.S., Sargsyan, A.S., and Sargsyan, S.H., Electrosynthesis of metal-containing polymeric coatings based on 1-vinylimidazole and acrylamide, *J. Appl. Chem.*, vol. 89, Is. (9), p. 1261.]
12. Sato, T. and Ruch, R., *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymeric Adsorption*. N.Y.: Marcel Dekker. 1980. 357 p.
13. Хачатрян, С.Ф., Агтарян, О.С., Мацоян, М.С., Киноян, Ф.С., Асратян, Г.В. Синтез и полимериза-

- ция 1-винил-1,2,4-триазола. Исследование токсикологических свойств и степени набухаемости редоксшитых поливинилтриазолов. *Хим. журн. Армении*. 2005. Т. 58. № 1–2. С. 134.
14. Платэ, Н.А., Сливинский, Е.В. *Основы химии и технологии мономеров*: Учебное пособие. М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. 696 с.
15. Кокорин, А.И., Полинский, А.С., Пшежецкий, В.С., Кузнецова, Н.П., Ермакова, Т.Г., Лопырев, В.А., Кабанов, В.А. Строение комплексов поли-1-винил-1,2,4-триазола и поли-N-винилимидазола с ионами Cu(II). *Высокомолек. соед.* 1985. А. Т. 27. № 9. С. 1834.
16. Chapiro, A. and Mankowski, Z., Polymérisation du vinylimidazole en masse et en solution, *Europ. Polymer J.*, 1988, vol. 24, Is. 11, p. 1019.
17. Deng, W., Lobovsky, A., Iacono, S.T., Wu, T., Tomar, N., Budy, S.M., Long, T., Hoffman, W.P., and Smith, D.W., Poly (acrylonitrile-co-1-vinylimidazole): A new melt processable carbon fiber precursor, *Polymer*, 2011, vol. 52, p. 622.
18. Добровольская, И.П., Юдин, В.Е., Дроздова, Н.Ф., Дроздова, Н.Ф., Смирнова, В.Е., Гофман, И.В., Попова, Е.Н., Бочек, А.М., Забивалова, Н.М., Плугарь, И.В., Панарин, Е.Ф. Структура и свойства пленочных композитов на основе метилцеллюлозы, повиаргола и наночастиц монтмориллонита, *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2011. Т. 53. № 2. С. 256. [Dobrovolskaya, I.P., Yudin, V.E., Drozdova, N.F., Smirnova, V.E., Gofman, I.V., Popova, E.N., Bochek, A.M., Zabivalova, N.M., Plugar', I.V., and Panarin, E.F., Structure and characteristics of film composites based on methyl cellulose, poviargol, and montmorillonite, *Polymer Sci., Series A*, 2011, vol. 53, no. 2, p. 166.]
19. Крутяков, Ю.А., Кудринский, А.А., Оленин, А.Ю., Лисичкин, Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 242. [Krutyakov, Yu.A., Kudrinskiy, A.A., Olenin, A.Yu., and Lisichkin, G.V., Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, no. 3, p. 233.]
20. Карпов, С.В., Слабко, В.В. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золь металлов*: Учеб. пособие, отв. ред. Парамонов Л.Е.; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л.В. Киренского, Краснояр. гос. техн. ун-т, Новосибирск, СО РАН. 2003. 265 с.
21. Прозорова, Г.Ф., Поздняков, А.С., Коржова, С.А., Ермакова, Т.Г., Новиков, М.А., Титив, Е.А., Соседова, Л.М. Токсикологические свойства поливинилтриазола и серебросодержащего нанокompозита на его основе. *Изв. АН РФ, Сер. хим.* 2014. Т. 63. С. 2126. [Prozorova, G.F., Pozdnyakov, A.S., Korzhova, S.A., Ermakova, T.G., Novikov, M.A., Titov, E.A., and Sosedova, L.M., Toxicity evaluation of polyvinyltriazole and a related silver-containing nanocomposite, *Russ. Chem. Bull.*, 2014, vol. 63, p. 2126.]
22. Сафронов, А.П., Тагер, А.А., Шарина, С.В., Лопырев, В.А., Ермакова, Т. Г., Татарова, Л.А., Кашик, Т.Н. Природа гидратации в водных растворах поли-1-винилазолов. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1989. Т. 31. № 12. С. 2657.
23. Саргисян, С.А., Маргарян, К.С., Саркисян, А.С. Металлсодержащие нанокompозиты на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с кротоновой кислотой. *ЖПХ*. 2018. Т. 91. Вып. 20. С. 263. [Sargsyan, S.H., Margaryan, K.S., and Sargsyan, A.S., Metal-Containing Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole-Crotonic Acid Copolymer, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, Is. 2, p. 310.]