

УДК 541.138.3:547

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ МЕТАЛЛОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 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 25.01.2019 г.

После доработки 11.07.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Показана возможность электрохимического синтеза нанокompозитов и нанокompозитных пленок на чисто железном и стальном электродах на основе сополимера 1-винилимидазола и акриловой кислоты в присутствии хитозана. С помощью УФ и ИК-спектроскопии, рентгенографического и элементного анализов установлены состав и структура нанокompозитов. Установлено, что растворимость нанокompозитов обусловлена внутримолекулярным взаимодействием макромолекул сополимера 1-винилимидазол-акриловая кислота с наночастицами золота. Термическое разложение нанокompозитов имеет стадийный характер.

Ключевые слова: нанокompозит, 1-винилимидазол, акриловая кислота, нанокompозитная пленка, электросинтез, электросополимеризация

DOI: 10.31857/S0424857020010077

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез кластеров и наночастиц металлов в полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлосодержащих систем.

Особый интерес к наночастицам металлов объясняется их необычными физико-химическими свойствами, отличающимися от свойств массивного металла и широким разнообразием потенциального использования в сфере биомедицины, катализа, электроники и др. [1–4].

Полимеры могут не только стабилизировать дисперсные системы, но и принимать непосредственное участие в их формировании [5, 6].

Для формирования таких частиц на электроде применяются электрохимические методы, которые подробно описано в работе [7].

Основной задачей при получении наночастиц металлов является подавление их агрегации. Механизмом стабилизации наноразмерных частиц (НРЧ) полимерами является их адсорбция на поверхности наночастиц и формирование защитного адсорбционного слоя, который препятствует их агрегации [1–4, 8]. Жесткость и прочность защитного полимерного слоя, его пространственная протяженность, а также взаимодействие вы-

сокомолекулярного соединения с частицей является основной характеристикой эффективности стабилизации НРЧ.

Среди азотсодержащих гетероциклических мономеров особое место занимает 1-винил-имидазол (**ВИМ**), гомополимеры и сополимеры которого обладают такими ценными свойствами как: гидрофильность, способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая стабильность, биосовместимость, тромборезистентность и т.д. Поли-1-винил-имидазол является нетоксичным ($LD_{50} > 3500$ мг/кг), водорастворимым полимером и может служить эффективной матрицей для синтеза металлосодержащих композиционных полимеров и полимерных покрытий [9–11].

В работе [11, 12] показана возможность электрохимического синтеза металлосодержащих полимерных композитов и покрытий на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола и 1-винилимидазола.

Целью данной работы является электросинтез золотосодержащих нанокompозитов на основе электросополимеризации 1-винилимидазола и акриловой кислоты на чисто железном и стальном электродах и изучения их структур.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое инициирование полимеризации проводили в стеклянных электролизерах без диафрагмы при гальваностатических ($j = 1-20$ мА/см²) и потенциостатических [$E = -0.1...-1.2$ В, (х. с. э.)] режимах. ИК-спектры полимеров и наноконкомпозитов снимали на спектрометрах Specord M-80 и Bruker Vartex 70 используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35VV/VIS.

Содержание металла в композитах определяли методом элементного и атомно-адсорбционного анализа на спектрометре Perkin Elmer Analyst 200. Распределение наночастиц золота определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) Leo 906E (Германия).

Рентгенографический анализ выполнен на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-излучения). Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе MOM системы Паулик—Паулик—Эрдей Венгрия, скорость повышения температуры 5 град/мин.

Использованный в данной работе 1-винилимидазол синтезировали по методике описанной в [13], а акриловую кислоту (АК) очищали по методике описанной в [14].

Общая методика электросинтеза наноконкомпозитов и покрытий. В стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл проводили электролиз [$E = -0.1...-1.2$ В (х. с. э.) или $j = 1-20$ мА/см²] в водном или водноэтанольном растворах содержащие 0.5–1 моль/л 1-винилимидазола, 0.5–1 моль/л акриловой кислоты, 1.5–4 ммоль/л HAuCl_4 , 0.02–0.05% ТБОБК и в некоторых случаях 0.05–0.07 мас. % хитозана. 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 $j > 10$ мА/см² наноконкомпозит 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 золота имели сиреневую окраску, что подтверждает наличие в них золота.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Электросинтез наноконкомпозитов и наноконкомпозитных покрытий на чисто железном и стальном электродах, содержащих золото, проводили элект-

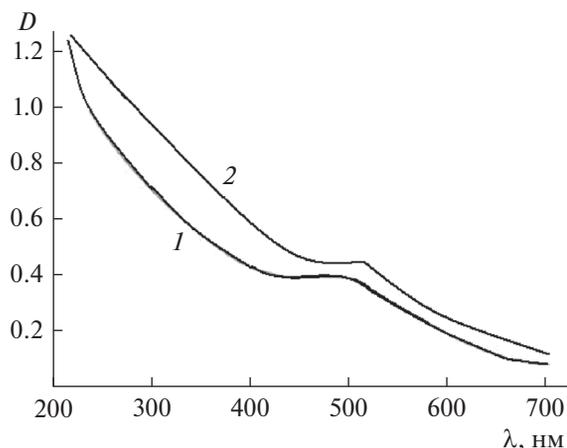


Рис. 1. Электронные спектры поглощения наноконкомпозитов золота, 1 – 4.3% (Au), 2 – 5.7% Au.

рохимическим методом при электрополимеризации 1-винилимидазола (ВИМ) с акриловой кислотой (АК), в некоторых случаях в присутствии хитозана, который ускоряет процесс восстановления частиц металла.

Нами показано, что при электролизе в водных и водно-этанольных растворах ВИМ и АК при различных соотношениях в присутствии золотохлористоводородной кислоты (в некоторых случаях в присутствии хитозана) на чисто железном и стальном электродах происходит формирование наноконкомпозитов и наноконкомпозитных покрытий, содержащих золото, при наличии инициатора полимеризации пероксидного типа например, 4-третбутилперокси-оксобутановой кислоты (ТБОБК).

Синтезированные наноконкомпозитные покрытия на электродах после сушки становятся нерастворимыми в воде и органических растворителях.

В УФ спектрах сополимерных наноконкомпозитных покрытий появляются полосы плазменного поглощения с максимумом в области 517–521 нм, характерным для систем с изолированными металлическими наночастицами золота (рис. 1).

Образование металлических наночастиц золота в композите также подтверждено результатом рентгенофазового анализа (рис. 2), присутствуют соответствующие реплики, которые приведены в работе [15].

В ИК-спектрах синтезированных наноконкомпозитов, обнаружена серия полос поглощения в областях 630 (C–N), 680 (C–H), 910 (C=C) см⁻¹ плоскостные деформационные и валентные колебания имидазольного кольца 1072, 1080 (C–N), 1288 (C–H), 1435 (C=C), 1545 см⁻¹ скелетное колебание гетерокольца.

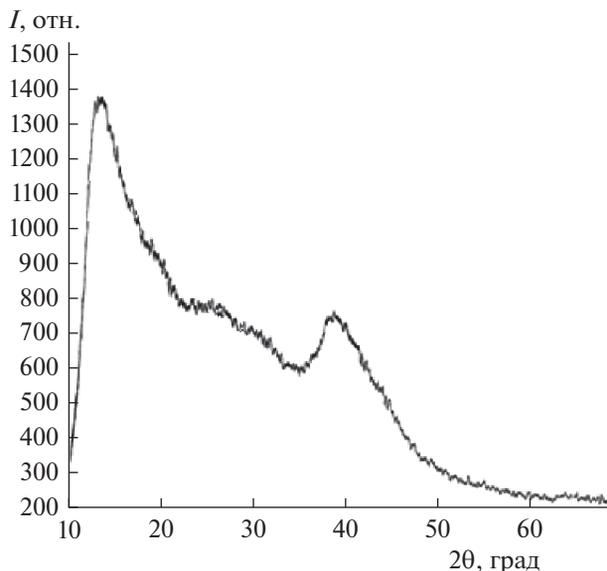


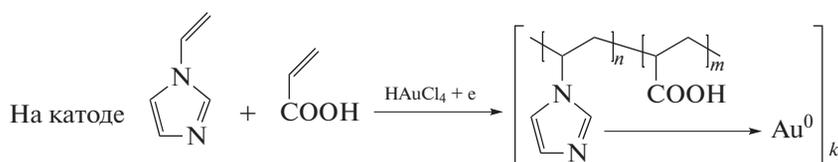
Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита с наночастицами золота в сополимере.

Исчезновение —C=C— связи винильной группы при 1650 см^{-1} свидетельствует о протекании сополимеризации с раскрытием двойных связей.

Интенсивная полоса в спектрах при 1710 см^{-1} , свидетельствует о том, что в сополимерах карбоксильная группа АК находится в неионизированном состоянии. В нанокompозитах количество неионизированных карбоксильных (—COOH)

групп существенно снижается, при этом появляется новая полоса поглощения при 1578 см^{-1} характерная валентным колебаниям карбоксилат-аниона (—COO^-).

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что вероятно образуется нанокompозит следующего строения



По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы золота равномерно распределены в полимерной матрице, представляющие собой умеренно полидисперсные кристаллические образования размером $2\text{—}10\text{ нм}$, преимущественно $2\text{—}4\text{ нм}$ (75%) (рис. 3).

Растворимость нанокompозитов обусловлена внутримолекулярным взаимодействием макромолекул ВИМ-АК с наночастицами золота, за счет чего формируется достаточно развернутые в растворе относительно неплотные полимерные клубки, поскольку наночастицы, участвующих в координационном взаимодействии, немного [1, 15].

Полимерные клубки представляют собой более компактное конформационное состояние макромолекул полимерного нанокompозита по сравнению с исходным сополимером, которое возникает за счет частичной сшивки наноразмерными частицами. Увеличение содержания золота в нанокompозите выше 8% приводит сначала к ча-

стичной, а затем и полной потери растворимости. Это, по-видимому, обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие сшивки полимерных макромолекул с наночастицами металла под действием множественных кооперативных сил. Следует отметить, что межмолекулярные взаимодействия макромолекул с поверхностными атомами золотых наночастиц составляет существенную конкуренцию процессу гидратации сополимера [16].

Поскольку растворимость сополимера обусловлена образованием водородных связей азольного кольца и карбоксильных групп, то при увеличении их количества растворимость нанокompозита уменьшается.

Термогравиметрические исследование показали, что в интервале температур $\approx 250\text{—}350^\circ\text{C}$ нанокompозиты золота сополимера ВИМ-АК на $10\text{—}15^\circ\text{C}$ менее термостабильны, чем исходный сополимер (рис. 4).

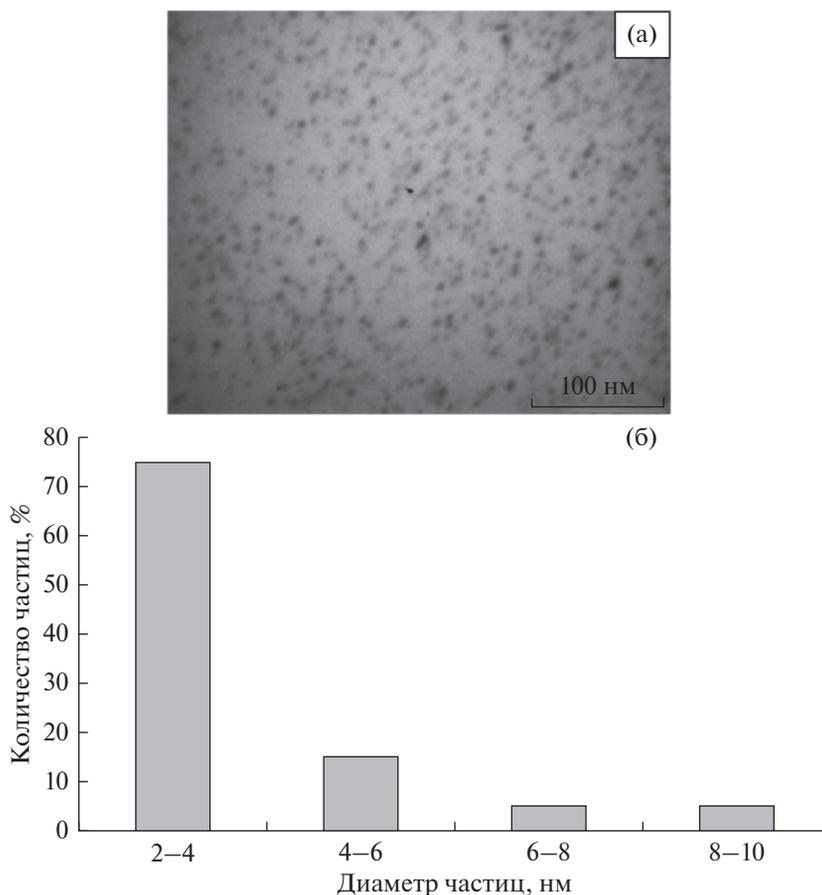


Рис. 3. ПЭМ микрофотография нанокompозита (а) и диаграмма распределения наночастиц золота по размерам в нанокompозите (б).

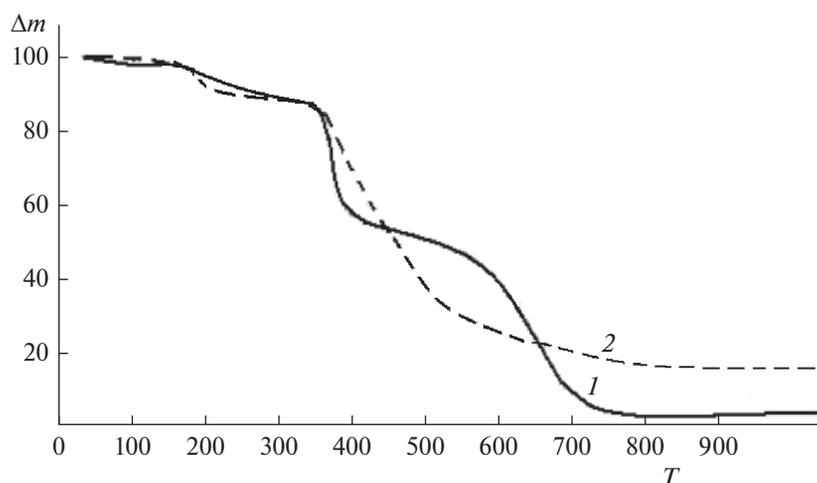


Рис. 4. Термогравиметрические кривые исходного сополимера ВИМ-АК (1) и нанокompозита (2), Δm – потеря вес. %, T – температура (°C).

Начало термодеструкции сополимера ВИМ-АК начинается $\approx 350^\circ\text{C}$ и кончается при температуре $\approx 550\text{--}580^\circ\text{C}$ с потерей массы $\approx 70\%$. Характер термического распада отличается от деструкции исходного сополимера ВИМ-АК, который заканчивается при температуре $\approx 700^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с каталитическими свойствами металлических наночастиц, которые проявляются в понижении энергии активации термодеструкции и окислении полимерной матрицы. Аналогичные явления наблюдались в работах [15, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования нанокomпозитов и нанокomпозитных покрытой золота электрохимическим методом на основе ВИМ и АК на чисто железном и стальном электродах.

По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы золота равномерно распределены в полимерной матрице.

Растворимость нанокomпозитов обусловлена внутримолекулярным взаимодействием макромолекул ВИМ-АК с наночастицами золота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержки Государственного комитета по науке МОН Армении. Грант № 18Т-1G-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. [Pomogaylo, A.D., Rosenberg, A.S., and Uflyand, I.E., *Metal nanoparticles in polymers*, M.: Chemistry, 2000, 672 p.]
2. Holze, R. and Wu, Y.P., Electrochemistry of electroactive materials, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 93.
3. Rao, C.N.R., Muller, A., and Cheetham, A.K., *The Chemistry of Nanomaterials*, Weinheim: Wiley, WCH-Verlag, 2004, 471 p.
4. Волков, В.В., Кравченко, Т.А., Ролдугин, В.И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода. *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 5. С. 465. [Volkov, V.V., Kravchenko, T.A., and Roldughin V.I., Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen, *Russ. chem. rev.*, 2013, vol. 82, no. 5, p. 465.]
5. Анненков, В.В., Филина, Е.А., Даниловцева, Е.Н. и др. Комплексы поли-1-винилимидазола и ионов алюминия в водной среде. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2002. Т. 44. № 10. С. 1819. [Annenkov, V.V., Filina, E.A., Danilovtseva, E.N. et al., Complexes of poly(1-vinylimidazole) with aluminum ions in aqueous media, *Polymer Science, Series A*, 2002, vol. 44, no. 10, p. 1088.]
6. Изаак, Т.И., Бабкина, О.В., Лямина, Г.В., Светличный, В.А. Формирование пористых никельсодержащих полиакрилатных нанокomпозитов. *Журн. физической химии*. 2008. Т. 82. № 12. С. 2341. [Izaak, T.I., Babkina, O.V., Lyamina, G.V., and Svetlichnyi, V.A., The formation of porous nickel-containing polyacrylate nanocomposites, *Russian J. Physical Chemistry A*, 2008, vol. 82, no. 12, p. 2111.]
7. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 2. С. 159. [Petrii, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials., *Russ. chem.rev.*, 2015, vol. 84, no. 2, p. 159.]
8. Hirai, Y. and Toshima, N., *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed. by J.C. Salamone, Tokyo: Boca Raton CRC Press, 1996, vol. 2, p. 1310.
9. Mahouche-Cherguia, S., Guerrouachea, M., Garbeniera, B., and Chehimib, M.M., *Coll and Surf. A: Physicochem and Eng. Aspect*, 2013, vol. 439, p. 43.
10. Маргарян, К.С., Саргисян, С.А., Саркисян, А.С. Электросинтез металлсодержащих полимерных покрытий на основе 1-винилимидазола и акриламида. *Журн. прикладной химии*. 2016. Т. 89. Вып. 8. С. 1011. [Margaryan, K.S., Sargsyan, S.H., and Sargsyan, A.S., Electrosynthesis of Metal-containing Polymeric Coatings Based on 1-Vinylimidazole and Acrylamide, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 8, p. 1261.]
11. Маргарян, К.С., Саргисян, С.А., Саркисян, А.С. Электросинтез нанокomпозитных полимерных покрытий на основе 1-винил-1,2,4-триазола с кротоновым альдегидом. *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1222. [Margaryan, K.S., Sargsyan, S.H., and Sargsyan, A.S., Electrosynthesis of Nanocomposite Polymeric Coatings Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole-Crotonaldehyde Copolymers, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 9, p. 1556.]
12. Саргисян, С.А., Маргарян, К.С., Саркисян, А.С. Металлсодержащие нанокomпозиты на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с кротоновой кислотой. *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91. Вып. 2. 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, no. 2, p. 310.]
13. Хачатрян, С.Ф., Атарян, О.С., Мацоян, М.С., Киноян, Ф.С., Асратян, Г.В. Новый метод синтеза N-винилимидазола. *Хим. журн. Армении*. 2005. Т. 58(1–2). С. 134.
14. Вацулик, П.В. *Химия мономеров*: В 2 т. Т. 1, М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 738 с.
15. Прозорова, Г.Ф., Коржова, С.А. Конькова, Т.В. и др. Синтез и свойства нанокomпозитов серебра и золота в матрице поли-1винил-1,2,4-триазола. *Журн. структурной химии*. 2010. Т. 51. С. 109.
16. 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. *Высокомолекулярные соединения. А*. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
17. Поздняков, А.С., Емельянов, А.И., Ермакова, Т.Г., Прозорова, Г.Ф. Функциональные полимерные нанокomпозиты, содержащие триазольные и карбоксильные группы. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56. № 2. С. 226. [Pozdnyakov, A.S., Emelyanov, A.I., Ermakova, T.G., and Prozorova, G.F., Functional polymer nanocomposites containing triazole and carboxyl groups, *Polymer Science. Series B*, 2014, vol. 56, no. 2, p. 238.]