

МЕТАЛЛОНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2023 г. А. С. Саркисян¹, С. А. Саргисян^{2,*}, К. М. Хизанцян²,
И. Г. Агаджанян², Т. С. Саргсян¹, К. С. Маргарян²

¹ Ереванский государственный медицинский университет, Ереван, 0025 Армения

² Национальный политехнический университет Армении, ул. В. Теряна 105, Ереван, 0009 Армения

*e-mail: artsar86@mail.ru

Поступило в редакцию 9 декабря 2022 г.

После доработки 9 декабря 2022 г.

Принято к печати 12 января 2023 г.

Электрохимическим методом синтезированы нанокomпозиты серебра в матрице сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой при совмещении процесса электрохимической полимеризации с катодным выделением металлов на металлических электродах. Строение и состав полученных нанокomпозитов и нанокomпозитов исследованы с использованием УФ, ИК, атомно-абсорбционной и рентгенографической спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализов. Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают, что синтезированные нанокomпозиты состоят из частиц диаметром от 1 до 12 нм преимущественно сферической формы.

Ключевые слова: метакриловая кислота, 1-винил-1,2,4-триазол, электролиз, электросополимеризация, нанокomпозиты, пленки

DOI: 10.31857/S0044460X23030137, **EDN:** PJSVIN

Электрохимический синтез и установление структуры нанокomпозитов являются очень важными задачами современной науки о материалах. Свойства синтезированных материалов зависят от природы мономерных звеньев и размеров кластеров [1–5]. Нанокomпозитные материалы используются в медицине в качестве тромборезистентных, биосовместимых, антивирусных материалов, при создании биосенсоров в катализе и в других областях науки [2–12].

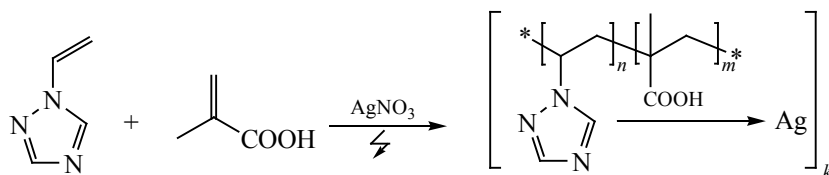
Наноматериалы для медицины должны обладать гидрофильностью, тромборезистентностью, биоактивностью и биосовместимостью, а также должны легко связываться с лекарственными и другими веществами. Сополимеры, в частности сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой, используют при изготовлении хирургиче-

ских масок, покрытий для ран и различных медицинских приборов [13–21].

Используя наночастицы серебра в процессе синтеза, можно получить функциональные, тромборезистентные, нетоксичные полимеры, производство которых в значительной степени расширяет ассортимент материалов, используемых в фармации.

Метод формирования частиц и функциональность полимерной фазы влияет на свойства нанокomпозитов. Поскольку полимеры и сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола обладают высокой пленкообразуемостью, растворимостью, биосовместимостью и нетоксичны ($LD_{50} > 3000$ мг/кг) [22, 23], они могут быть использованы в качестве полимерной матрицы. Как показано в работах [22, 24], образование серебросодержащих нанокomпозитов

Схема 1.



и нанокompозитных покрытий на основе сополимеров винилазолов возможно электрохимическим методом.

Приоритетным направлением современной науки является синтез наноструктурированных функциональных систем и исследование их свойств, биомедицинских, нанокаталитических и др. Наночастицы металлов широко используются в разных областях науки и техники [25–34]. Как правило, наноразмерные частицы металлов термодинамически нестабильны и в относительно чистом виде получить их можно лишь при фиксации на твердом неподвижном носителе. Для получения таких частиц на носителе используют электрохимический метод в различных вариациях [34, 35]. К достоинствам электрохимического метода можно отнести одностадийность и экологическую безопасность. Для получения полимерных нанокompозитов с антимикробными и противовирусными свойствами необходимо использовать частицы, содержащие нульвалентное серебро [26–28].

При электрохимической полимеризации системы 1-винил-1,2,4-триазол–метакриловая кислота и их смесей в присутствии AgNO_3 и инициатора 4-трет-бутилперокси-4-оксобутановой кислоты при потенциалах E 0.6–1.2 В формируются нанокompозиты и их пленки с содержанием серебра 1–10 мас%. Полученные на электродах нанокompозитные пленки нерастворимы в воде и в органических растворителях. Вероятнее всего, происходит сшивка сополимера при нагревании (схема 1).

В электронных спектрах серебросодержащих нанокompозитов, в отличие от водных растворов исходных сополимеров и AgNO_3 , появляются полосы плазмонного поглощения с максимумом в области нанокompозитных покрытий, содержащих серебро. Полосы поглощения с максимумом появляются в области 417–421 нм. Это характерно для систем с изолированными наночастицами металлического серебра (рис. 1, 2).

В ИК спектрах сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям триазольного кольца, при 1506 (C=N), 1435 (C–N), 1277, 1004 (C–H), 660 (C–N), 1275 (N–N), 3112 cm^{-1} (C–H), и полоса при 1714 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы COOH. Согласно данным ИК спектроскопии, структура сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой при электросинтазе не изменяется, и сохраняются оригинальные свойства полимерной матрицы.

По данным элементного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание серебра в нанокompозитных пленках составляет 1–9%. В отличие от исходных сополимеров вязкость поли-

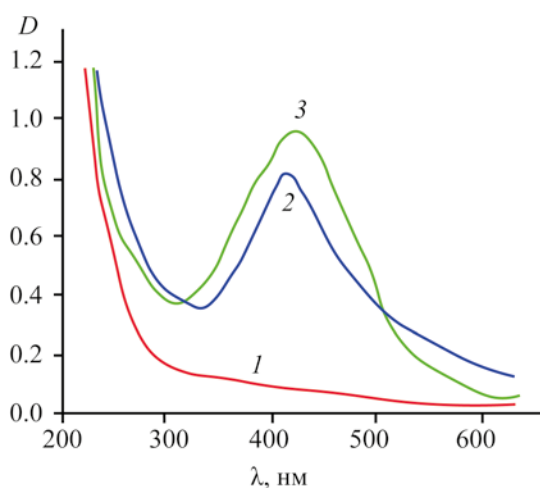


Рис. 1. Электронные спектры поглощения сополимера 1-винил-1,2,4-триазол–метакриловая кислота (1) и нанокompозита с содержанием серебра 7.6 (2) и 8.5% (3).

Таблица 1. Композиты со сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола-метакриловая кислота

Образец	$-E$, В	Содержание Ag, %	Выход по веществу, %	$[\eta]$, дл/г	λ , нм	Размер наночастиц, нм
1	0.65	7.6	88.6	1.83	417	2–12
2	0.75	8.5	83.4	0.90	417	2–8
3	0.95	9.3	78.2	0.21	421	2–6

мерных нанокомпозитов в среднем повышается на 10–20%, что объясняется взаимодействием полимерных макромолекул с металлическими наночастицами (табл. 1).

Наночастиц, принявших участие в организованной координации, немного, поэтому образуются неплотные полимерные клубки в водных растворах. Полимерные клубки – это компактное конформационное состояние макромолекул полимерного нанокомпозита по сравнению с первичным сополимером, которое появляется из-за фрагментарной сшивки наноразмерных частиц.

При содержании серебра выше 9% видна вначале фрагментарная, а потом и абсолютная потеря растворимости. Это вызвано увеличением межмолекулярной сольватации из-за сшивки полимерных макромолекул наночастицами металла под влиянием плюральных кооперативных сил.

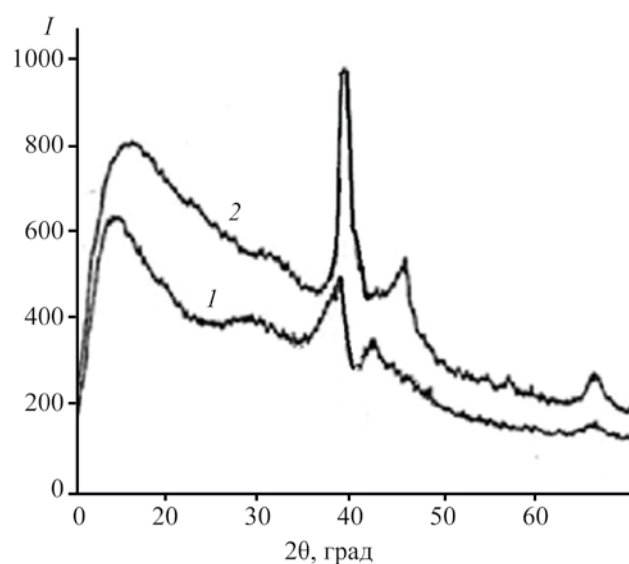
Поскольку растворимость сополимеров обусловлена образованием водородных связей карбоксильных групп и триазольного кольца [36, 37], то существенную конкуренцию процессу гидратации составляет межмолекулярное связывание макромолекул при помощи поверхностных наночастиц серебра. Гидратация полимерного нанокомпозита уменьшается вплоть до полного исчезновения с увеличением содержания наночастиц серебра (большинство триазольных и карбоксильных групп находится в координационном взаимодействии с наночастицами серебра и не участвует в образовании водородных связей с молекулами воды).

Образование органо-неорганических нанокомпозитов, а именно, наличие наночастиц серебра и аморфной полимерной фазы, подтверждается результатами рентгенографического анализа. На рентгеновских дифрактограммах нанокомпозитов (рис. 2) четко дифференцируются аморфная по-

лимерная составляющая и интенсивные рефлексы металлических наночастиц, характерные для плоскостей кристаллической фазы нуль-валентного серебра.

Размеры несоизмерных частиц серебра рассчитаны по методике [38]. По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3а), нанокомпозиты содержат наночастицы серебра размером 2–12 нм преимущественно эллиптической формы. Они равномерно распределены в полимерной матрице (рис. 3б).

При исследовании термической устойчивости полученных полимерных нанокомпозитов было выявлено, что в интервале температур от 320 до 400°C происходит постепенная потеря массы до 40%, и наблюдается первая стадия деструкции полимерной матрицы вследствие отщепления и окисления метильных и карбоксильных групп (рис. 4).

**Рис. 2.** Дифрактограммы нанокомпозитов 1 и 2.

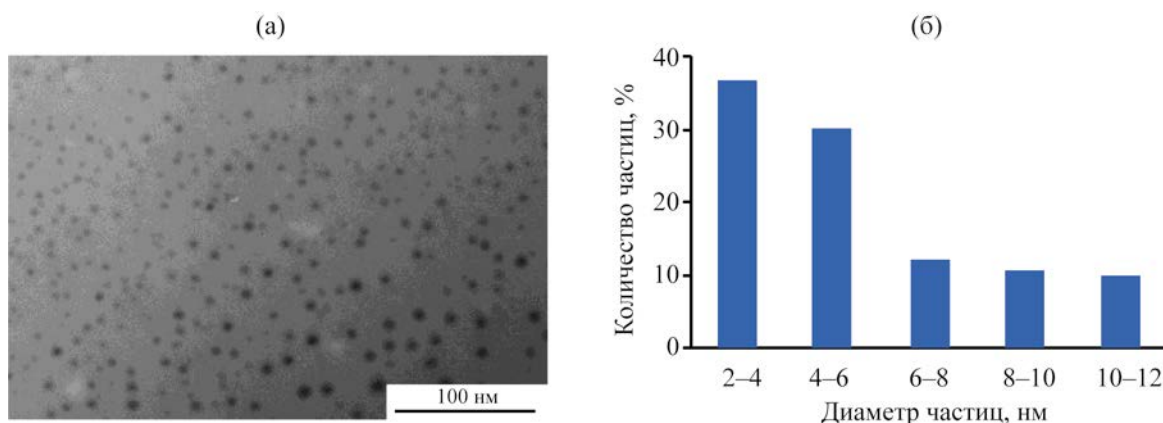


Рис. 3. Электронные микрофотографии (а) и распределение наночастиц серебра по размерам (б) в матрице сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой.

Следующая стадия деструкции происходит при 430–500°C. Она сопровождается постепенной потерей массы.

Электропроводность полученных нанокомпозигов составляет 8.9×10^{-10} – 7.2×10^{-9} См/см. Это на 3 порядка выше, чем электропроводность исходных сополимеров. Возрастание электрической проводимости вызвано отдельными локальными туннельными токами, возникающими в образцах между электропроводящими наночастицами металлического серебра.

Таким образом, на основе мономерных систем 1-винил-1,2,4-триазол–метакриловая кисло-

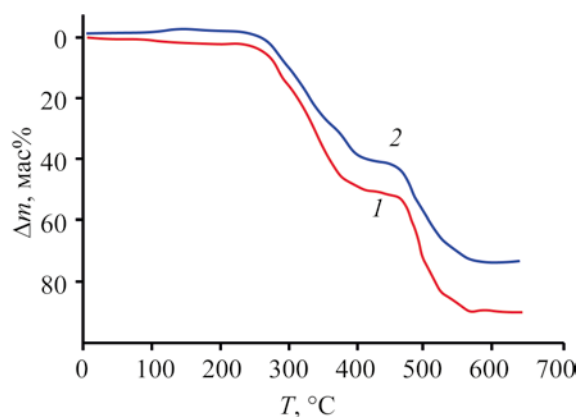


Рис. 4. Термогравиметрические кривые сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой (1), серебросодержащего (8.5%) нанокомпозита (2).

та электрохимическим методом синтезированы нанокомпозигов серебра и изучены их некоторые свойства. Полученные нанокомпозигов могут найти применение в медицине, при разработке биосовместимых, антимикробных и тромборезистентных полимерных материалов, а также в катализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электросинтез проводили в стеклянном электролизере с диафрагмой и без диафрагмы. ИК спектры полимеров и пленок снимали с помощью спектрометров Specord M-80 и Bruker Vertex 70 в таблетках с KBr. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS. Содержание металла в полученных нанокомпозитах определяли методом атомно-абсорбционного анализа на приборе PerkinElmer Analyst 200. Элементный анализ выполняли на анализаторе FLASH EA 1112 Series. Распределение наночастиц металла определяли на просвечивающем электронном микроскопе ТЕМ. Термические свойства пленок и нанокомпозитов исследовали на дериватографе MOM Паулик–Паулик–Эрдей (Венгрия).

1-Винил-1,2,4-триазол синтезировали по методике, описанной в работе [35].

Общая методика получения нанокомпозитов и пленок. В электрохимической камере объемом 0.05 л осуществляли электролиз [E –0.1÷–1.2 В (х.с.э.) или j 1–25 мА/см²] в водном или водно-

этанольном растворе, содержащем 0.5–1 моль/л 1-винил-1,2,4-триазола, 0.5–1 моль/л метакриловой кислоты, 1.5–3 ммоль/л AgNO_3 , 0.03–0.06 мас% 4-трет-бутилперокси-4-оксобутановой кислоты и в некоторых случаях 0.07–0.1 мас% хитозана. Рабочим электродом служили железные или стальные пластинки размером 1–2 см², в качестве анода выступала платиновая или стеклоуглеродная (СУ-12, СУ-20) пластина той же площади. Плотность тока составляла больше 10 мА/см², при этом металлокомпозит осаждался на дне ячейки. При плотности тока ниже 10 мА/см² получали окрашенные пленки, которые сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Саргисян Сержик Акопович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5102-3873>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения (грант 21Т-2Е068).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. *Wang R.* // *Colloid Polymer Sci.* 2002. Vol. 283. P. 234. doi 10.1007/s00396-004-1140-1
3. *Broz P.* *Polymer-Based Nanostructures: Medical Applications.* Cambridge: Royal Soc. Chem., 2010. doi 10.1039/9781847559968
4. *Noroozi M., Zakaria A., Moxsin M.M., Wahab Z.A., Abedini A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2012. Vol. 13. N 7. P. 8086. doi 10.3390/ijms13078086
5. *Саргисян С.А., Маргарян К.С.* // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. № 3. С. 493; *Sargsyan S.H., Margaryan K.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 3. P. 550. doi 10.1134/S1070363214030232
6. *Tiwari A.* *Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications.* New York: Nova Science Publishers Inc., 2011. 511 p.
7. *Wang L.-Sh., Wang Ch.-Yu., Yang Ch.-H., Hsieh Ch.-L., Chen S.Yu., Shen Ch.-Y., Wang J.J., Huang K.Sh.* // *Int. J. Nanomed.* 2015. Vol. 10. P. 2685. doi 10.2147/IJN.S77410
8. *Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А.* // Докл. АН. 2013. Т. 449. № 2. С. 172; *Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Trofimov B.A.* // *Doklady Chem.* 2013. Vol. 449. P. 87. doi 10.1134/S0012500813030051
9. *Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Новиков М.А., Титов Е.А., Соседова Л.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 9. С. 2126; *Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Novikov M.A., Titov E.A., Sosedova L.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. Vol. 63. N 9. P. 2126. doi 10.1007/s11172-014-0709-1
10. *Liebig F., Sarhan R.M., Bargheer M., Schmitt C.N.Z., Poghosyan A.H., Shahinyan A.A., Koetz J.* // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 8152. doi 10.1039/d0ra00729c
11. *Meltonyan A.V., Poghosyan A.H., Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Shahinyan A.A.* // *Colloid Polymer Sci.* 2019. Vol. 297. P. 1345. doi 10.1007/s00396-019-04554-x
12. *Meltonyan A.V., Poghosyan A.H., Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Shahinyan A.A.* // *J. Polym. Res.* 2020. Vol. 27. P. 91. doi 10.1007/s10965-020-02075-8
13. *Поздняков А.С., Кузнецова Н.П., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Фадеева Т.В., Ветохина А.В., Прозорова Г.Ф.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 5. С. 1440; *Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Vetohina A.V., Prozorova G.F.* // *Russ. Chem. Bull.* Vol. 64. P. 1440. doi 10.1007/s11172-015-1029-9
14. *Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С.* // *ЖПХ.* Т. 91. № 2. 2018. С. 263; *Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Sargsyan A.S.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. Vol. 91. P. 310. doi 10.1134/S1070427218020210
15. *Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.-H., Park S.J., Lee H.J., Kim S.H., Park Y.K., Park Y.H., Hwang C.Y., Kim Y.K., Lee Y.S., Jeong D.H., Cho M.H.* // *Nanomedicine.* 2007. Vol. 3. N 1. P. 95. doi 10.1016/j.nano.2006.12.001
16. *Rai M., Yadav A., Gade A.* // *Biotechnol Adv.* 2009. Vol. 27. N 1. P. 76. doi 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002
17. *Mecha C. A., Pillay V.L.* // *J. Membrane Sci.* 2014. Vol. 458. P. 149. doi 10.1016/j.memsci.2014.02.001
18. *Сайфуллина И.Р., Чиганова Г.А., Карпов С.В., Слабко В.В.* // *ЖПХ.* 2006. Т. 79. № 10. С. 1660; *Saifullina I.R., Chiganova G.A., Karpov S.V., Slabko V.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. Vol. 79. N 10. P. 1639. doi 10.1134/S1070427206100168

19. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ. СПб: Профессия, 2014. 304 с.
20. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // Докл. АН. 2001. Т. 380. № 4. С. 497; Kopeykin V.V., Panarin E.F. // Doklady Chem. 2001. Vol. 380. P. 277. doi 10.1023/A:1012396522426
21. Davoodbasha M., Kim S.C., Lee S.Y., Kim J.W. // Arch. Biochem. Biophys. 2016. Vol. 605. P. 49. doi 10.1016/j.abb.2016.01.013
22. Deligöz H., Baykal A., Şenel M., Sözeri H., Karaoğlu E., Toprak M.S. // Synth. Met. 2012. Vol. 162. N 7–8. P. 590. doi 10.1016/j.synthmet.2012.02.005
23. Sen U., Bozkurt A., Ata A. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. N 23. P. 7720.
24. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Саргисян А.С. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 9. С. 1222; Margaryan K.S., Sargsyan S.H., Sargsyan A.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. Vol. 89. P. 1261. doi 10.1134/S1070427216080073
25. Hirai H., Toshima N. In: Polymeric Materials Encyclopedia. London: CRC Press, 1996. Vol. 2. P. 1310. doi 10.1201/9780367811686
26. Ролдугин В.И. // Усп. хим. 2000. Т. 69. № 10. С. 899; Roldugin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2000. Vol. 69. N 10. P. 821. doi 10.1070/RC2000v069n10ABEH000605
27. Daniel M.C., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 293. doi 10.1002/chin.200416213
28. Волкова В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 5. С. 465; Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldughin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 5. P. 465. doi 10.1070/RC2013v082n05ABEH004325
29. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz Méndez U. Handbook of Less Common Nanostructures. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2012. 828 p.
30. Lee P.C., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 3391. doi 10.1021/j100214a025
31. Yang J., Yang Q., Wang G., Feng Z., Liu J. // J. Mol. Catal. (A). 2006. Vol. 256. N 1–2. P. 122. doi 10.1016/j.molcata.2006.04.044
32. Kim E.J., Yeum J.H., Ghim H.D., Lee S.G., Lee G.H., Lee H.J., Han S.I., Choi J.H. // Polymer. 2011. Vol. 35. P. 161.
33. Vasilyeva S. V., Vorotyntsev M. A., Bezverkhyy I., Lesniewska E., Heintz O., Chassagnon R. // J. Phys. Chem. (C). 2008. Vol. 112. P. 19878. doi 10.1021/jp805423t
34. Петрий О.А. // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 2. С. 159; Petrii O.A. // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N 2. P. 159. doi 10.1070/RCR4438
35. Khachatryan S.F., Attaryan H.S., Macoayan M.S., Kinoyan F.S., Asratyan G.B. // Chem. J. Armenia. 2005. Vol. 58. N 4. P. 115.
36. Сафронов А.П., Тагер А.А., Шарина С.В., Лопырев В.А., Ермаков Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомогл. соед. (А). 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
37. Поздняков А.С., Емельянов А.И., Ермакова Т.Г., Прозорова Г.Ф. // Высокомогл. соед. (Б). 2014. Т. 56. № 2. С. 226; Pozdnyakov A.S., Emelyanov A.I., Ermakova T.G., Prozorova G.F. // Polym. Sci. (B). 2014. Vol. 56. P. 238. doi 10.1134/S1560090414020122
38. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. Структура металлов. М.: Металлургия, 1984. 792 с.

Silver Metal-Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole Copolymer with Methacrylic Acid

A. S. Sargsyan^a, S. H. Sargsyan^{b,*}, K. M. Khizantsyan^b, I. G. Aghajanyan^b,
T. S. Sargsyan^a, and K. S. Margaryan^b

^a Yerevan State Medical University, Yerevan, 0025 Armenia

^b National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, 0009 Armenia

*e-mail: artsar86@mail.ru

Received December 9, 2022; revised December 9, 2022; accepted January 12, 2023

Silver nanocomposites in the matrix of a copolymer of 1-vinyl-1,2,4-triazole with methacrylic acid were synthesized by the electrochemical method by combining the process of electrochemical polymerization with cathodic precipitation of metals on metal electrodes. Structure and composition of the obtained nanocomposites and nanocoatings were recorded using UV, IR, atomic absorption and X-ray spectroscopy, thermogravimetric and elemental analyses. Transmission electron microscopy data show that the synthesized nanocomposites consist of particles with a diameter of 1 to 12 nm, predominantly spherical.

Keywords: methacrylic acid, 1-vinyl-1,2,4-triazole, electrolysis, electrocopolymerization, nanocomposites, films