

УДК 547.458.87:541.18
DOI 10.18101/2306-2363-2018-4-26-29

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

© **Е. А. Секретарёв**

аспирант

Иркутский институт химии им А. Е. Фаворского СО РАН

664043, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: sekretaryov@irioch.irk.ru

© **Г. Ф. Прозорова**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Иркутский институт химии им А. Е. Фаворского СО РАН

664043, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: prozorova@irioch.irk.ru

© **С. А. Коржова**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Иркутский институт химии им А. Е. Фаворского СО РАН

664043, Иркутск, ул. Фаворского, 1

© **А. С. Поздняков**

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Иркутский институт химии им А. Е. Фаворского СО РАН

664043, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Синтезированы новые водорастворимые функциональные полимерные наноконпозиты с наночастицами нульвалентного металлического серебра в матрице сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью винилсульфоновой кислоты. Варьированием соотношения сополимера и соли металла получены наноконпозиты с разным содержанием серебра (2,4-9,5%), размерами изолированных наночастиц 2-14 нм преимущественно сферической формы. Наноконпозиты хорошо растворяются в воде и дипольлярных органических растворителях, характеризуются термостойкостью до 250°C. Полученные водорастворимые серебросодержащие наноконпозиты являются перспективными для разработки биосовместимых антисептических материалов медико-биологического назначения.

Ключевые слова: 1-винил-1,2,4-триазол; натриевая соль винилсульфоновой кислоты; радикальная сополимеризация; наноконпозит; наночастицы; металлическое серебро; антисептические материалы.

Полимерные наноконпозиты с наночастицами серебра являются перспективными для медицины, оптоэлектроники, нанофотоники вследствие уникальных свойств серебра в наноразмерном состоянии и многофункциональности полимерной матрицы [1-4]. Ранее установлено, что (со)полимеры 1-винил-1,2,4-триазола являются эффективными стабилизаторами наночастиц серебра [5, 6]. В настоящей работе представлены результаты по синтезу новых полимерных наноконпозитов с наночастицами серебра, стабилизированными сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью винилсульфоновой кислоты.

Экспериментальная часть

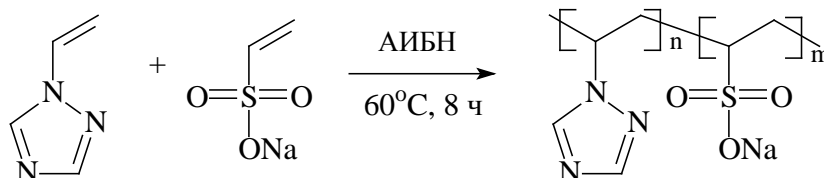
Синтез сополимера 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с натриевой солью винилсульфоновой кислоты (Na-ВСК) проводили в условиях радикального инициирования под действием азобисизобутиронитрила (АИБН) в водной среде при эквимольном соотношении мономеров в атмосфере аргона при 60°C в течение 8 ч.

Синтез нанокомпозитов: к водному раствору сополимера ВТ–Na-ВСК (4,6 ммоль) добавляли водный раствор AgNO_3 (0,2 ммоль), интенсивно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем добавляли NaBH_4 (0,4 ммоль) и продолжали перемешивать 8 ч. Варьировали мольное соотношение сополимера и AgNO_3 (40:1, 20:1, 10:1). Композиты очищали с помощью диализа и подвергали лиофильной сушке. Полученные нанокомпозиты представляют собой порошки темно-коричневого цвета с содержанием серебра 2,4-9,5%.

Элементный анализ выполняли на приборе Flash EA 1112. ИК-спектры снимали на спектрометре Bruker Vertex 70. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на приборе Bruker DPX-400. Содержание серебра определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin Elmer модель AAnalyst 200. УФ-спектры записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS. Электронные микрофотографии получали на просвечивающем электронном микроскопе Leo 906E.

Результаты и обсуждение

Радикальной сополимеризацией ВТ с Na-ВСК, протекающей по схеме [7]:



с выходом 67% синтезирован сополимер в виде порошка белого цвета, хорошо растворимый в воде, ДМФА, ДМСО. По данным элементного анализа и ^1H ЯМР-спектроскопии макромолекулы сополимера состоят из 56 и 44 мол.% звеньев ВТ и Na-ВСК, соответственно. В ИК-спектре сополимера имеются полосы поглощения (cm^{-1}) валентных и деформационных колебаний триазольного цикла: 1507, 1435, 663 (C-N, C=N), 1275 (N-N) и 1139, 1003 (C-H) и валентных колебаний звеньев сульфонатной группы: 1181 (SO_3) и 1039 (S=O).

Нанокомпозиты синтезировали методом химического восстановления ионов серебра из нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе сополимера ВТ–Na-ВСК. При варьировании мольного соотношения сополимера и AgNO_3 (40:1, 20:1, 10:1) получены водорастворимые нанокомпозиты в виде порошков темно-коричневого цвета с содержанием серебра от 2,4 до 9,5%. В электронных спектрах нанокомпозитов появляется полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 418 нм, характерная для нуль-валентного серебра в наноразмерном состоянии (рис.).

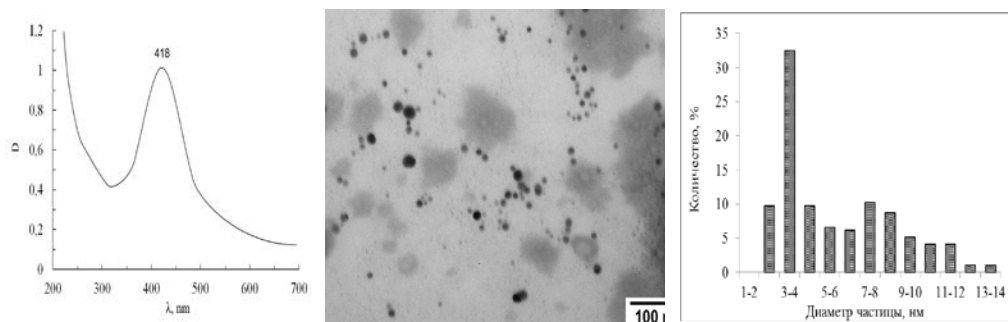


Рис. УФ-спектр поглощения, электронная микрофотография нанокompозита и диаграмма распределения наночастиц серебра в полимерной матрице

По данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы серебра распределены во всем объеме полимерной матрицы и имеют размеры от 2 до 14 нм. Нанокompозиты обладают термостойкостью до 250°C.

Полученные новые водорастворимые серебросодержащие нанокompозиты на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью винилсульфоновой кислоты являются перспективными для разработки биосовместимых антисептических материалов медико-биологического назначения.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
2. Rao C.N.R., Muller A., Cheetham A.K. The Chemistry of Nanomaterials. -Weinheim: Wiley-VCH, 2004. — 741 p.
3. Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. и др. Серебро в медицине. — Новосибирск: Наука-Центр, 2004. — 256 с.
4. 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. 242-269.
5. Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Прозорова Г.Ф. Синтез и характеристика серебросодержащих полимерных нанокompозитов на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом // Изв. РАН. Серия химическая. — 2013. — Т. 62, № 11. — С. 2509-2513.
6. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Поздняков А.С. и др. Иммуномодулирующие свойства серебросодержащего нанокompозита на основе поливинилтриазола // Изв. РАН. Серия химическая. — 2015. — Т. 64, № 6. — С. 1437-1439.
7. Поздняков А.С., Секретарёв Е.А., Емельянов А.И., Прозорова Г.Ф. Гидрофильные функциональные сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью винилсульфоновой кислоты // Изв. РАН. Серия химическая. — 2017. — № 12. — С. 2293-2297.

WATER-SOLUBLE POLYMER NANOCOMPOSITES
WITH SILVER NANOPARTICLES

E. A. Sekretarev

Graduate student

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS

664043, Irkutsk, Favorsky str., 1

E-mail: sekretaryov@irioch.irk.ru

G. F. Prozorova

Doctor of Chemical Sciences

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS

664043, Irkutsk, Favorsky str., 1

E-mail: prozorova@irioch.irk.ru

S. A. Korzhova

Candidate of Chemical Sciences

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk

A. S. Pozdnyakov

Candidate of Chemical Sciences

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS

664043, Irkutsk, Favorsky str., 1

New water-soluble functional polymer nanocomposites with zero-valent metallic silver nanoparticles in the matrix of 1-vinyl-1,2,4-triazole and vinyl sulfonic acid sodium salt copolymer were synthesized. Nanocomposites with different silver contents (2,4-9,5%) were obtained by varying the ratio of copolymer and metal salt. The sizes of isolated nanoparticles are 2–14 nm and they are predominantly spherical in shape. Nanocomposites are well soluble in water and dipolar organic solvents and have thermal stability up to 250°C. The obtained water-soluble silver-containing nanocomposites are promising for the development of biocompatible antiseptic materials for medical and biological purposes.

Keywords: 1-vinyl-1,2,4-triazole, vinyl sulfonic acid sodium salt, radical copolymerization, nanocomposite, nanoparticles, metallic silver, antiseptic materials