

УДК 547.458.87:541.18

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА
В МАТРИЦЕ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

© 2010 Г.Ф. Прозорова^{1*}, С.А. Коржова¹, Т.В. Конькова¹, Т.Г. Ермакова¹,
А.С. Поздняков¹, А.Н. Сапожников², О.А. Пройдакова², Б.Г. Сухов¹,
К.Ю. Арсентьев³, Е.В. Лихошвай³, Б.А. Трофимов¹

¹Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

²Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

³Учреждение Российской академии наук Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

Синтезированы и методами УФ, ИК спектроскопии, рентгенографического анализа и просвечивающей электронной микроскопии исследованы новые многофункциональные гибридные наноконпозиты с наночастицами серебра и золота, стабилизированными оригинальной полимерной матрицей на основе поли-1-винил-1,2,4-триазола. Полученные наноконпозиты содержат наночастицы серебра или золота сферической и эллиптической форм размерами 3—20 и 1—10 нм соответственно.

Ключевые слова: наноконпозиты, наночастицы, серебро, золото, поли-1-винил-1,2,4-триазол, рентгенографический анализ, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов самоорганизации гибридных наноконпозитов, закономерностей формирования наночастиц нуль-валентных металлов, решение проблемы их стабилизации и узкодисперсного распределения является фундаментальной задачей современной химии наноматериалов. Наноконпозитные материалы, содержащие наночастицы серебра и золота, обладают уникальными свойствами и являются перспективными для медицины, оптоэлектроники, нанофотоники, каталитических систем [1—4]. Существенное значение при формировании металлсодержащих наноконпозитов имеет природа наностабилизирующей матрицы, в качестве которой интенсивно изучаются синтетические и природные полимеры (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, полиэтилен, арабиногалактан и др.) [1, 4, 5].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию структуры и свойств новых органо-неорганических конпозитов с наночастицами серебра и золота, стабилизированными оригинальным водорастворимым полимером — поли-1-винил-1,2,4-триазолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц металлического серебра и золота использовали химический способ диспергирования этих металлов путем восстановления нитрата серебра и золотохлористоводородной кислоты боргидридом натрия в водной среде в присутствии поли-1-винил-1,2,4-триазола.

Поли-1-винил-1,2,4-триазол получали по методу [6].

Синтез наноконпозитов серебра. К 1,0 г (11,0 ммоль) поли-1-винил-1,2,4-триазола в 18 мл воды добавляли 2 мл водного раствора, содержащего 0,034 г (0,2 ммоль) — 0,340 г (2,0 ммоль)

* E-mail: prozorova@iriokh.irk.ru

AgNO_3 , интенсивно перемешивали 40 мин при комнатной температуре, добавляли небольшими порциями 0,012 г (0,3 ммоль) — 0,120 г (3,0 ммоль) NaBH_4 и продолжали перемешивать в течение 12 ч при комнатной температуре. Композит выделяли переосаждением в смесь этанола и ацетона (1:2), образцы высушивали в вакууме над CaCl_2 . Получены темно-коричневые порошки (выход 60—87 %) с содержанием серебра 5—8 %.

Синтез нанокompозитов золота. К 1,0 г (11,0 ммоль) поли-1-винил-1,2,4-триазола в 18 мл воды добавляли 4 мл водного раствора, содержащего 0,510 г (1,5 ммоль) — 1,019 г (3,0 ммоль) HAuCl_4 , интенсивно перемешивали 40 мин при комнатной температуре, добавляли небольшими порциями 0,085 г (2,25 ммоль) — 0,170 г (4,5 ммоль) NaBH_4 и 0,8 мл NH_4OH , продолжали перемешивать в течение 12 ч при комнатной температуре. Композиты выделяли осаждением в этиловый спирт, промывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в аппарате Соклета, высушивали в вакууме над CaCl_2 . Получены образцы в виде темно-красных порошков (выход 65—80 %) с содержанием золота 4—6 %.

ИК спектры синтезированных нанокompозитов записаны на спектрометре FT-IR (RAM II) Bruker Vertex 70 в таблетках с KBr.

УФ спектры записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS.

Содержание металлов в нанокompозитах определено методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Perkin Elmer модель AAnalyst 200.

Микрофотографии получены на просвечивающем электронном микроскопе Leo 906E (Zeiss, Германия).

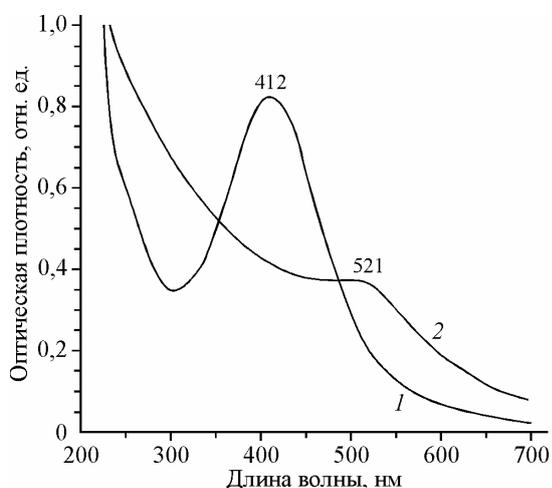
Рентгенографический анализ выполнен на порошковых дифрактометрах D8 ADVANCE (Cu-излучение) и ДРОН-3 (Fe-излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поли-1-винил-1,2,4-триазол является оригинальным водорастворимым полимером, обладающим биосовместимостью ($LD_{50} > 3000$ мг/кг), контролируемой молекулярной массой (10^4 — 10^6), способностью к кватернизации [7], термической стабильностью [8]. На его основе разработаны перспективные материалы для мягких контактных линз, эффективные флокулянты [9], мономолекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт [10].

Синтез нанокompозитов осуществляли путем восстановления нитрата серебра и золотохлористо-водородной кислоты боргидридом натрия (или глюкозой) в водном растворе в присутствии поли-1-винил-1,2,4-триазола. Реакция протекает с образованием окрашенных золей, из которых выделяли нанокompозиты в виде порошков темно-коричневого (или красного) цвета, хорошо растворимые в воде.

В электронных спектрах полученных нанокompозитов появляются соответствующие полосы плазмонного поглощения с максимумами в области 412—428 и 516—532 нм, характерными для серебра и золота в наноразмерном нуль-валентном состоянии соответственно (рис. 1).



ИК спектры нанокompозитов идентичны ИК спектрам исходного полимера 1-винил-1,2,4-триазола, в них присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям триазольного цикла исходного полимера (3109, 1506, 1276, 1138, 1004, 661 cm^{-1}). Это свидетельствует о том, что в процессе синтеза нанокompозитов структура поли-1-винил-1,2,4-триазола не претерпевает каких-либо изменений, следовательно, сохраняются оригинальные свойства полимерной матрицы.

Рис. 1. Характерные спектры поглощения водных растворов нанокompозитов серебра (1) и золота (2)

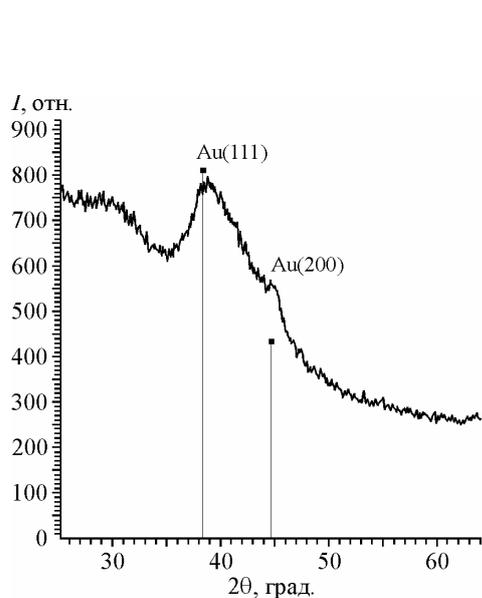


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы нанокompозита золота

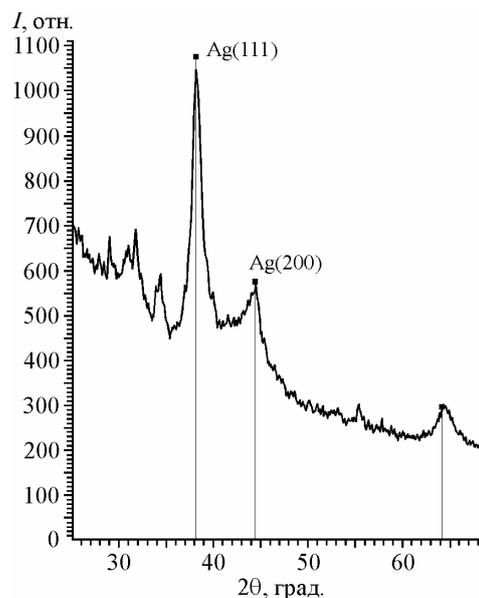


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы нанокompозита серебра

По данным элементного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии содержание серебра в нанокompозитах составляет 5—8 %, золота — 4—6 %.

Ориентировочные размеры металлических наночастиц подтверждены результатами рентгенографического анализа. В области, где у "массивного" золота находится наиболее интенсивное отражение 111 с $d = 2,35 \text{ \AA}$, на дифрактограммах композитов наблюдается сильно уширенный максимум (рис. 2), что подтверждает наличие в изученных образцах металлического Au в наноразмерном состоянии. В предположении, что дифракционное уширение обусловлено только малостью размеров блоков когерентного рассеяния, по формуле Шеррера [11] рассчитаны их линейные размеры, которые изменяются от 1 до 3 нм. Размеры наночастиц серебра варьируют от 3 до 11 нм (рис. 3).

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4), полученные нанокompозиты состоят из наночастиц серебра и золота сферической и эллиптической форм с размерами 3—20 и 1—10 нм соответственно. Характер диаграмм распределения частиц по размерам (рис. 5) свидетельствует о том, что нанокompозиты серебра состоят преимущественно

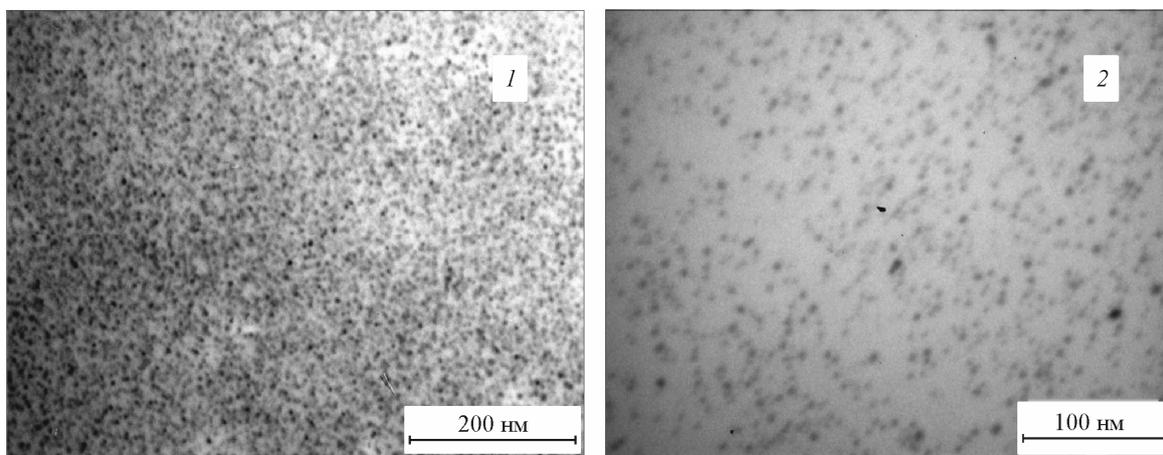


Рис. 4. Электронные микрофотографии наночастиц серебра (1) и золота (2) в композите

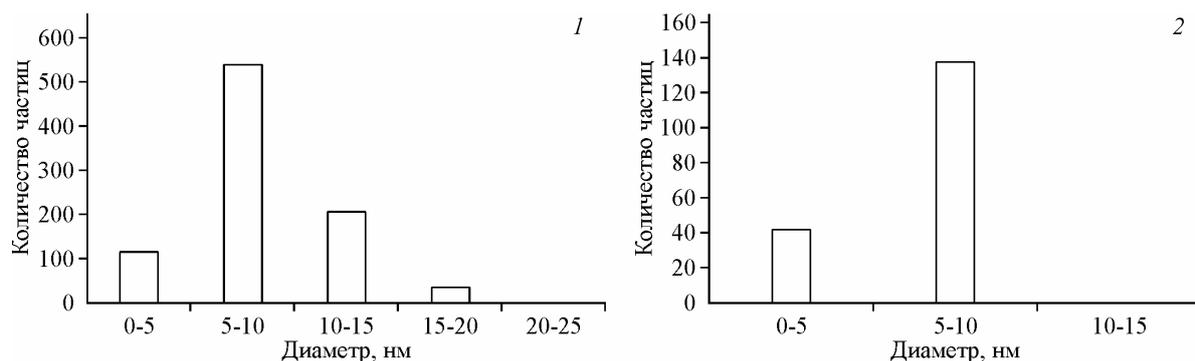


Рис. 5. Распределение наночастиц серебра (1) и золота (2) по размерам в нанокompозитах

из наночастиц размерами 5—15 нм (83 %), а нанокompозиты золота — из наночастиц размерами 5—10 нм (78 %).

ВЫВОДЫ

Таким образом, использование оригинального водорастворимого полимера — поли-1-винил-1,2,4-триазола, в качестве стабилизирующей матрицы позволило нам получить новые гибридные нанокompозиты с равномерным узкодисперсным стабильным распределением наночастиц серебра и золота. Методы электронной микроскопии и рентгенографического анализа позволили охарактеризовать размеры наночастиц и распределение полидисперсности.

Полученные нанокompозиты устойчивы, обладают водорастворимостью и являются перспективными для создания новых фотохромных и нелинейно-оптических материалов, а также для использования в медицине при разработке биосовместимых водорастворимых антисептических и антимикробных материалов, диагностических систем и наносенсорных устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000.
2. Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. и др. Серебро в медицине. — Новосибирск: Наука-Центр, 2004.
3. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. — М.: Наука, 2008.
4. Rao S.N.R., Müller A., Cheetham A.K. The Chemistry of Nanomaterials. — Weinheim: WILEY—VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
5. Котельникова Н.Е., Лысенко Е.Л., Serimaa R. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. — 2008. — **50**, № 1. — С. 63.
6. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин А.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. — 1982. — **24**, № 10. — С. 2205.
7. Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Грица А.И. и др. // Химия гетероцикл. соед. — 1984. — № 10. — С. 1412.
8. Лопырев В.А., Салауров В.Н., Курочкин В.Н. и др. // Высокомолек. соед. Б. — 1985. — **27**, № 2. — С. 145.
9. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. // Наука производству. — 2003. — № 6. — С. 55.
10. Туршатов А.А., Семчиков Ю.Д., Ермакова Т.Г. и др. // Высокомолек. соед. А. — 2004. — **46**, № 10. — С. 1727.
11. Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. // Структура металлов. — М.: Металлургия, 1984.