

УДК 541.64:661.857

С.Н. ШМАКОВ, Р.М. ИСКАКОВ, Б.А. ЖУБАНОВ, Е.А. БЕКТУРОВ

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЛИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Изучено влияние природы соли серебра на формирование наночастиц серебра в растворах этанола в присутствии поли(Н-винил-2-пирролидона), представлены результаты исследования термических свойств полимерных композиционных материалов, полученных из наночастиц серебра.

Создание полимерных композиционных материалов, обладающих новыми полезными свойствами, является одной из первостепенных задач химии высокомолекулярных соединений. В этой связи изучение полимерных композитов, содержащих неорганические добавки, является перспективным направлением исследований [1,2].

Включение наночастиц металлов в объем полимера приводит к увеличению функциональности композитов. Физические свойства наночастиц металлов, такие как оптические и магнитные свойства, удельная теплоемкость, поверхностная активность и ряд других, существенно отличаются от свойств металла в объеме [1-4]. Этот факт в последние годы привлекает все больший интерес к наноразмерным частицам металлов с целью их использования для получения нанокомпозитов [1-6].

Ранее [7,8] нами получены наночастицы серебра из раствора  $\text{AgNO}_3$  в различных растворителях в присутствии поливинилпирролидона и изучено влияние различных параметров синтеза на распределение наночастиц по размеру, а также их оптические свойства.

В настоящей работе показано влияние природы соли Ag на формирование наночастиц серебра и термические свойства композиционных материалов на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поливинилпирролидон (ПВП) ( $M_w$  850000, 40000 и 24000),  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  ( $\text{AgAc}$ ) и  $\text{AgNO}_3$  фирмы Sigma Chemical (США) использовали без дополнительной очистки;

Этанол (РЕАХИМ, Казахстан) очищали на рефракционной колонне «Normeshliff» (Germany).

*Получение композиционных материалов, содержащих наночастицы Ag:* наночастицы

серебра получали из растворов солей  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{AgAc}$  в этаноле по известным методикам [9-12]. В качестве стабилизатора образующихся частиц серебра от их агрегации и выпадения в осадок использовали ПВП. Из полученных образцов формировали пленку, которую высушивали под вакуумом до постоянной массы.

*Характеристика композиционных материалов:*

Полученные образцы полимерных композиций материалов исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе Mettler Toledo TGA/STDA851 при скорости нагревания 8°C/мин, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Mettler Toledo, T99) при скорости нагревания 4°C/мин. Рентгенограммы пленок композита регистрировали на приборе Shimadzu XD-3A с источником Cu-К $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при 50 кВ и 100 мА. Эксперименты выполняли при угле дифракции  $2\theta = 30-90^\circ$ . Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) образцов проводили на микроскопе JEOL JEM1200EX II при 120 кВ. Образцы готовили высушиванием капли раствора, содержащего наночастицы серебра, на ПЭМ решетке. Распределение наночастиц по размеру определяли из снимков ПЭМ для 300 частиц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены типичные изображения ПЭМ наночастиц серебра в композиционном материале. Использование  $\text{AgNO}_3$  для приготовления наночастиц приводит к формированию нанокристаллов серебра различной формы – треугольников, пятиугольников и других многоугольников (Рис. 1 а). В случае использования  $\text{AgAc}$  наблюдается формирование наночастиц преимущественно сферической формы (Рис. 1 б).

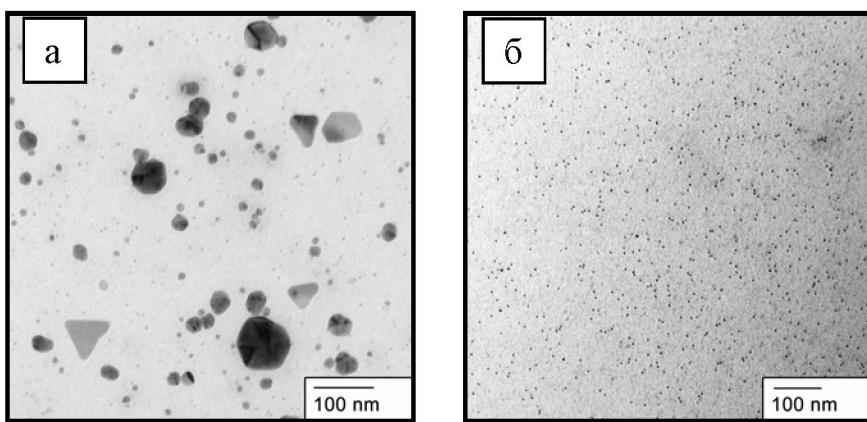


Рис. 1. ПЭМ снимки наночастиц серебра в этаноле, полученных из  $\text{AgNO}_3$  (а) и  $\text{AgAc}$  (б)

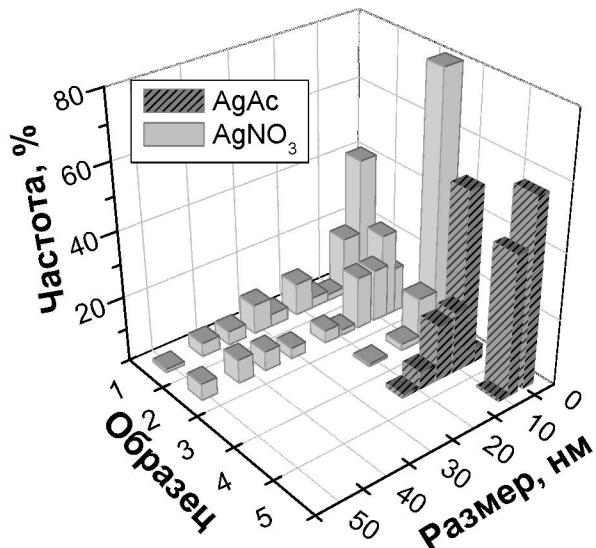


Рис. 2. Распределение наночастиц по размерам:  
 $M_w$  (ПВП) = 24000 (3), 40000 (1,4,5) и 850000 (2)

На рисунке 2 приведена сводная гистограмма распределения наночастиц по размеру при различных условиях синтеза. Как видно из рисунка, при использовании нитрата серебра средний размер наночастиц, а также распределение по размеру гораздо шире, чем в случае ацетата серебра. Ранее мы показали, что реакционная способность  $\text{AgAc}$  намного выше по сравнению с  $\text{AgNO}_3$  [7]. В связи с этим формирование нанокристаллов серебра происходит, возможно, благодаря низкой скорости роста, а также остановливовскому созреванию в случае использования  $\text{AgNO}_3$ .

Структура полученных наночастиц серебра была изучена с помощью рентгеновской дифрактометрии пленок образцов. Типичная рентгено-

граммма образца, приготовленного с использованием  $\text{AgNO}_3$ , представлена на рисунке 3. Как видно из рисунка, рентгеновский спектр характеризуется наличием пяти полос, наблюдаемых при  $2\theta = 38,1^\circ, 44,3^\circ, 64,4^\circ, 77,3^\circ$  и  $81,5^\circ$ , относящихся соответственно к (111), (200), (220), (311) и (222) плоскостям кубической решетки  $\text{Ag}$  (JCPDS cards 4-0783). Широкая природа этих полос может говорить о наличии наноразмерных частиц в образце [9].

С целью сравнения термических свойств исходных компонентов и синтезированных композиций мы провели ТГА и ДСК анализ. Данные, полученные из анализов ТГА, ДСК и СДТА указывают на взаимодействие наночастиц  $\text{Ag}$  с полимерными макромолекулами, улучшая при этом

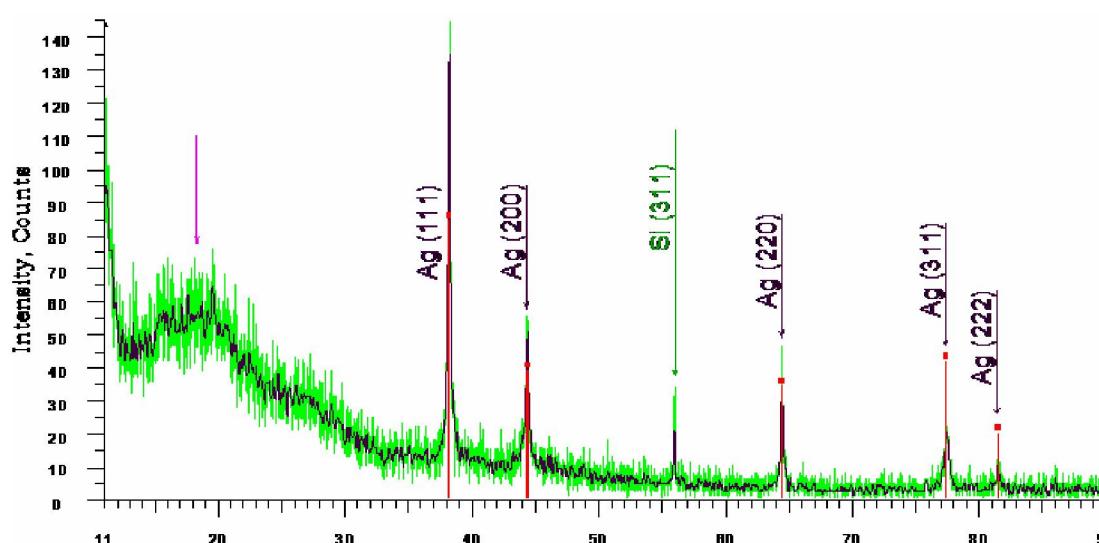


Рис. 3. Дифрактограмма полимерного композита, содержащего наночастицы серебра

их термическую устойчивость. На рисунках 3 (а) и 4 (а) показано термическое разложение полимерного композита и исходных компонентов (ПВП, соль Ag и их механическая смесь). Процесс разложения ПВП, как видно из рисунков, является двустадийным.

Композит является более устойчивым на первой стадии и начинает разлагаться при большей температуре ( $481^{\circ}\text{C}$ ), тогда как ПВП и смесь ПВП и соли серебра начинают разлагаться уже при  $300^{\circ}\text{C}$ . Возможно, на первой стадии процесса происходит разложение остатков ацетата (нитрата) и образование термически стабильных оксидов серебра, что при нагревании приводит к образованию «плеча» на кривой разложения. Однако на второй стадии дальнейшее разложение

ПВП в композите происходит быстрее и при более низкой температуре (на  $10-15^{\circ}\text{C}$ ). Это можно объяснить возможным катализитическим эффектом оксида серебра на окисление ПВП за счет наблюдаемого фазового разделения.

Анализ СДТА (Рис. 4,б и 5,б) показал появление новых температурных эффектов у образцов композиций материалов, в отличие от исходных компонентов. На рисунке 4 (б) видно, что образец, содержащий наночастицы Ag, при нагревании по сравнению с исходными компонентами в меньшей степени подвержен экзотермическим процессам. В то же время на кривой СДТА на рисунке 5 для образца, полученного с использованием нитрата серебра, появляется новый пик при  $490^{\circ}\text{C}$ , свидетельствующий о зна-

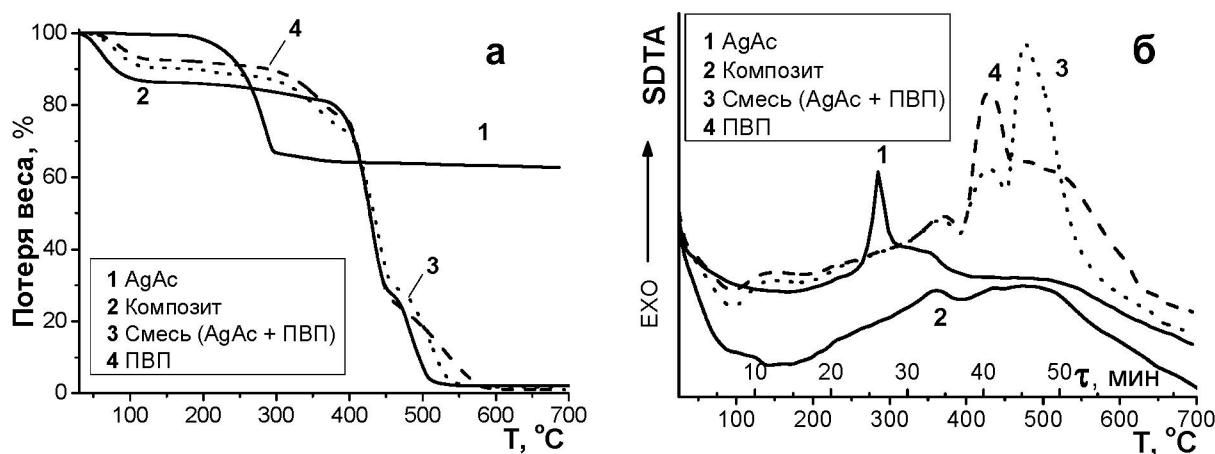


Рис. 4. Кривые ТГА (а) и СДТА (б) анализа композита и исходных компонентов: ПВП, AgAc их смеси

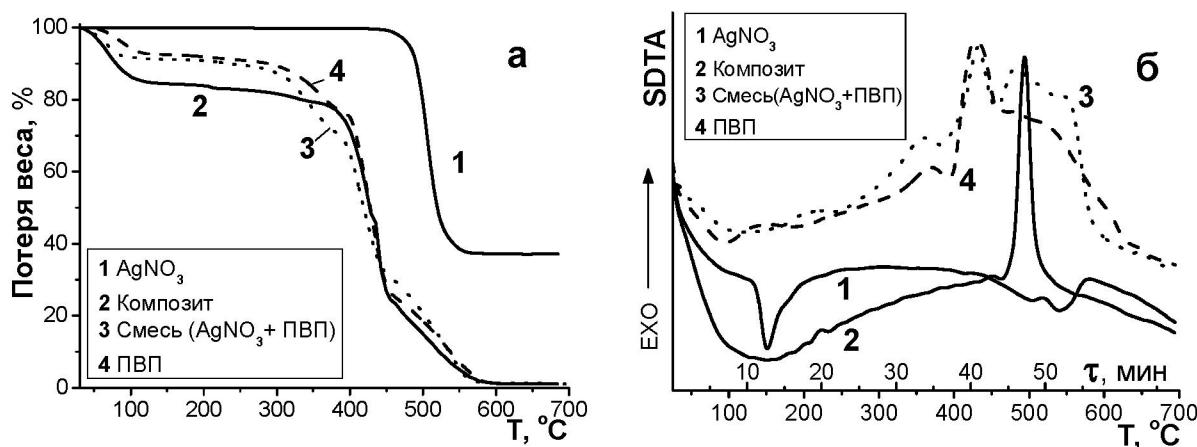


Рис. 5. Кривые ТГА (а) и СДТА (б) анализа композита и исходных компонентов: ПВП, AgNO<sub>3</sub> и их смеси

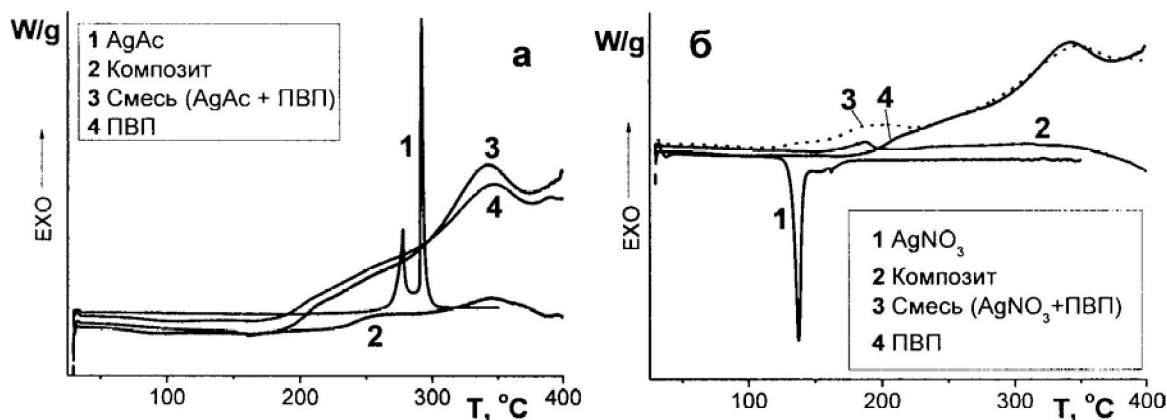


Рис. 6. Кривые ДСК анализа композита и исходных компонентов: ПВП, AgAc (а) или AgNO<sub>3</sub> (б) и их смеси

чительном поглощении образцом подводимой теплоты.

При температурах до 400 °C ДСК анализ с большим, чем при СДТА разрешением, подтвердил значительные различия при термическом разложении композиционного материала и исходных компонентов (Рис. 6). Разделение фаз происходит, возможно, благодаря процессам окисления на поверхности частиц металла. Так как металлы в окисленном состоянии более полярны, значительно уменьшается их совместимость с полимерной основой.

Кроме того, для разложения солей ацетата требуется меньшая энергия, чем при декомпозиции нитратов. Эти данные подтверждаются кривыми ТГА, показывающими более быстрое разложение металлосодержащих композитов.

Таким образом, в данной работе нами получены полимерные композиционные материалы,

содержащие наночастицы серебра, из растворов AgNO<sub>3</sub> или AgAc в этаноле в присутствии поли-N-винил-2-пирролидона. Композиты были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термоанализа. Показано влияние природы соли серебра на форму и распределение по размеру наночастиц серебра, а также на термическую устойчивость полученных композитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Metall-Polymer Nanocomposites /под ред. Nicolais L., Carotenuto, G. Weinheim: Wiley, 2005. 320 p.
2. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer Nanocomposites /под ред. Hull R., Osgood R.M., Parisi Jr.J., Warlimont H. Heidelberg: Springer. 2005. 563 p.
3. Raether H. Surface Plasmons //Springer Tracts in Modern Physics. V. 111. Berlin: Springer. 1988, 356 p.
4. Krutyakov Yu. A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles:

advances and prospects // Rus. Chem. Rev. 2008. V.77. № 3. P. 233–257.

5. Nanofabrication towards biomedical applications /под ред. Kumar, C.S.S.R., Hormes J., Leuschner C. Weinheim: Wiley, 2006. 420 p.

6. Cao Z., Fu H., Kang L., Huang L., Zhai T., Maa Y., Yao J. Rapid room-temperature synthesis of silver nanoplates with tunable in-plane surface plasmon resonance from visible to near-IR // J. Mater. Chem. 2008. V.18. P.2673 – 2678.

7. Шмаков С.Н., Исекаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектурорев Е.А. Оптические свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра // Изв. НТО «Каха». 2008. № 1. С. 64-68.

8. Шмаков С.Н., Яговкина Т.А., Исекаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектурорев Е.А. Влияние растворителей на формирование наночастиц серебра в композиционных материалах на основе поливинилпирролидона // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2008. № 2 (50). С. 253-257.

9. He R., Qian X., Yin J., Zhu Z. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents // J. Mater. Chem. 2002. V.12. № 12. P. 3783–3786.

10. Silvert P-Y., Herrera-Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Tekaia-Elhsissen K. Preparation of colloidal

silver dispersions by the polyol process. Part 1 -Synthesis and characterization // J. Mater. Chem. 1996. V.6. № 4. P. 573-577.

11. Silvert P-Y., Herrera-Urbina R., Tekaia-Elhsissen K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. Mechanism of particle formation. // J. Mater. Chem. 1997. V.7. № 2. P. 293-299.

12. Komarneni S., Katsuki H., Li D., Bhalla A.S. Microwave-polyol process for metal nanophases // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V.16. P. S1305–S1312.

### **Резюме**

Поли-N-винил-2-пирролидонның қатысуымен құрамында этанолдагы  $\text{AgNO}_3$  немесе  $\text{AgAc}$  ерітінділерінен, күмістің нано бөлшектері бар полимерлік композициялық материалдар алынды. Композиттер сәулелендіргіш электронды микроскоптың, рентгенді дифрактометрдің және термо талдаудың көмегімен сипатталды. Күмістің нано бөлшектерінің формасына және өлшеміне қарай таралуына күміс тұздарының табигатының, сонымен қатар алынған композиттердің термиялық тұрақтылығына әсері көрсетілді.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурорева  
МОН РК, г. Алматы.*

*Поступила 22. 06.2008 г.*