

**А.Л.Толстов, О.В.Слисенко****СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА,  
СОДЕРЖАЩИХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА**

Рассмотрены закономерности взаимного влияния полимеров различной функциональности, поливинилового спирта и полиакриламида, и наночастиц серебра, полученных в водных растворах полимеров. Изучено влияние наночастиц серебра на фазовую структуру, теплофизические и термические свойства полученных полимерных композитов. Установлен характер взаимодействия между функциональными группами полимерных матриц и поверхностью высокодисперсного металлического наполнителя.

**ВВЕДЕНИЕ.** В настоящее время внимание многих исследователей приковано к созданию полимерных композитов, содержащих наночастицы различных металлов, например серебра, золота, платины, палладия, никеля, кобальта, а также наночастиц, имеющих в своем составе два и более металла (сплавы, ядро/оболочка, многослойные структуры) [1]. Это связано с уникальным сочетанием свойств, которыми обладают системы с высокодисперсным металлическим наполнителем — высокими тепло- и электропроводностью, способностью поглощать электромагнитное излучение, хорошими каталитическими свойствами. Одними из наиболее интересных и перспективных систем такого типа являются полимерные нанокомпозиты, содержащие наночастицы серебра (НС). Такие материалы характеризуются высокой проводимостью, каталитическими, противомикробными, оптическими, сенсорными свойствами. Сегодня известны серебряносодержащие композиты на основе полимеров самой разнообразной функциональности, среди которых виниловые [2], акриловые [3], эпоксидные [4] полимеры, полиуретаны [5–6], полиамиды [7], полиимиды [8], полиолефины [9] и другие [10].

Несмотря на детальное исследование характеристик полученных материалов и направлений их возможного применения основной нерешенной проблемой является оценка взаимного влияния НС и полимерной матрицы. Самые современные методы моделирования и экспериментального исследования позволили получить значительный объем данных по взаимодействию различных граней нанокристаллов серебра

(золота) с низкомолекулярными веществами, содержащими  $-SH$ ,  $-COOH$ , лактамные и  $-C\equiv N$  [11–14] функциональные группы. Использование данных результатов при создании таких полимерных систем позволит улучшить контроль над процессом формирования наночастиц в присутствии полимеров. Среди полимерных систем до настоящего момента наиболее детально изучена система на основе НС и поли(1-винил-2-пирролидона) (ПВП) как наиболее распространенного полимерного стабилизатора наночастиц металлов. В работе [2] рассмотрено влияние молярного соотношения ПВП (мономерных единиц) и  $Ag^+$  на процессы формирования наночастиц металла, описан наиболее вероятный механизм взаимодействия. В концентрационном диапазоне [винилпирролидон]/ $[Ag^+]$  от 0/1 до 167/1 отмечается изменение формы НС следующим образом: сферы  $\rightarrow$  кубы  $\rightarrow$  многогранники  $\rightarrow$  усеченные призмы  $\rightarrow$  стержни  $\rightarrow$  сферы, а также их размеров. В случае полимерных композитов на основе полиуретанов и НС показана возможность формирования высокодисперсных частиц металла в полимерной матрице при использовании ее восстановительных и стабилизирующих функций [5] и влияние НС на улучшение термической стабильности полученных нанокомпозитов [6].

Вместе с тем при изучении полимерных систем, содержащих НС, отмечаются разногласия в интерпретации экспериментальных данных [15], в частности, относительно основного вклада во взаимодействие с поверхностью НС (и, соответственно, в стабилизирующую активность)  $-NH_2$  и  $>C=O$ -групп полиамидов (в том числе поли-

акриламида (ПААМ)), полиуретанов. При использовании поливинилового спирта (ПВС) как полимерной матрицы возможность образования структур типа полимерных алколятов  $R-C-O^+Ag^-$ , как это представлено авторами работы [16], вместо координации  $Ag^+$  и  $HC-OH$ -группами полимера, являющегося мультидентными лигандом, вызывает определенные сомнения.

Цель данной работы — установление закономерностей взаимного влияния  $HC$  и полимерных матриц различной функциональности. Для этого были получены полимерные системы на основе ПВС или ПААМ и  $HC$ , синтезированные в присутствии полимеров, и исследовано влияние наночастиц металла на свойства полимерных матриц в составе нанокомпозитов.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Синтез наночастиц серебра проводили путем восстановления рассчитанного количества  $AgNO_3$   $N,N$ -диметилформамидом (ДМФ) в 10 %-м водном растворе полимера (ПВС,  $M_v = 1.3-2.3 \cdot 10^4$  или ПААМ,  $M_v = 10^4$ ) при интенсивном перемешивании реакционной смеси при  $80^\circ C$  в течение 6 ч. Контроль над процессом образования наночастиц осуществляли спектрофотометрическим методом по изменению полосы поглощения плазмонного резонанса  $HC$ , максимум которой лежит в диапазоне 410—435 нм. Соотношение полимер :  $Ag^+$  для полученных систем составляло 95:5 % мас. Пленки полимерных композитов получали методом полива, сушили в вакууме при  $60^\circ C$  до постоянной массы и использовали для детального исследования структуры и свойств.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Bruker Tensor-37 в диапазоне волновых чисел  $4000-400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0.5\text{ см}^{-1}$ . Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием  $CuK\alpha$ -излучения, монохроматизированного  $Ni$ -фильтром ( $\lambda = 0.15406\text{ нм}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 3-50^\circ$ . Размеры и форму  $HC$  определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при использовании электронного микроскопа JEOL JEM-1230. Термические свойства исследовали методом ТГА на оборудовании TA Q-1500D в температурном диапазоне  $25-600^\circ C$  при скорости нагрева  $20^\circ C/\text{мин}$ . Калориметрические исследования выполняли на

приборе DSC Q2000 в температурном диапазоне  $20-200^\circ C$  и скорости изменения температуры  $20^\circ C/\text{мин}$ .

Восстановление  $Ag^+$  до наночастиц металла проводили путем первичного образования кластеров серебра под действием слабого восстановителя ДМФ. В дальнейшем одновременное протекание процессов реорганизации кластеров серебра при повышенной температуре [17] и автокаталитического восстановления  $Ag^+$  на поверхности образующихся наночастиц серебра [18], стабилизированных полимером, позволяет получить дисперсию наночастиц в растворе полимера, а также нанокомпозит соответствующего состава. Стоит отметить, что присутствие  $NO_3^-$  в ПВС-содержащих системах может снижать температуру начала деструкции полимерной матрицы [19] и вызывать химические изменения и деструкцию макроцепей полимера при повышенной температуре, однако измерение характеристической вязкости растворов полимеров после проведения синтеза нанокомпозита в указанных условиях и очистки полимера от примесей методом переосаждения показало отсутствие влияния ионов-окислителей ( $Ag^+$ ,  $NO_3^-$ ) на молекулярно-массовые характеристики полимера.

Для подтверждения факта образования  $HC$  был использован метод широкоуголовой рентгеновской дифрактометрии. На представленных дифрактограммах систем ПВС— $HC$  и ПААМ— $HC$  (рис. 1) четко видны рефлекссы кристаллической фазы металлического серебра с угловой по-

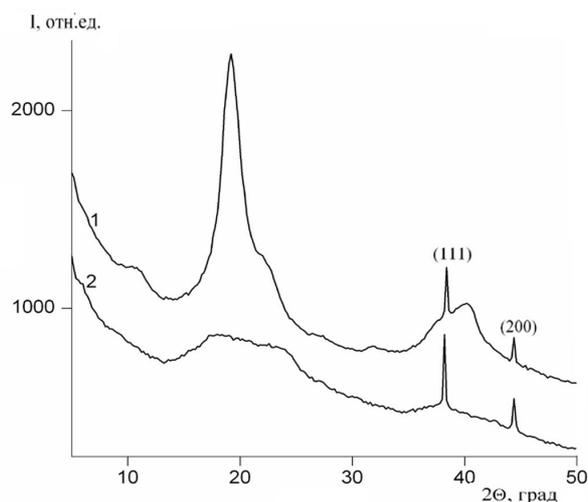


Рис. 1. Дифрактограммы широкоуголового рентгеновского рассеяния образцов: 1 — ПВС— $HC$ ; 2 — ПААМ— $HC$ .

зицей  $2\Theta = 38.2^\circ$  (грань кристалла  $\{111\}$ ) и  $44.4^\circ$  (грань  $\{200\}$ ). При этом, для ПВС, как типичного полукристаллического полимера, также характерно наличие дифракционных максимумов при  $19.2$  и  $22.1^\circ$  на фоне диффузного рассеяния в диапазоне углов  $2\Theta = 13\text{—}26^\circ$ . Степень кристалличности ПВС в составе композита, рассчитанная по данным рентгенографического анализа, достигает  $47\%$ . ПААМ-матрица, вследствие своей аморфной структуры, характеризуется широким диффузным рассеянием в диапазоне  $2\Theta = 13\text{—}29^\circ$  и отсутствием рефлексов кристаллической фазы полимера.

Морфологические особенности НС в полученных композитах исследованы методом ПЭМ (рис. 2). Детальный анализ системы ПВС—НС (рис. 2,а, табл. 1) свидетельствует о том, что наночастицы металла обладают сферической фор-

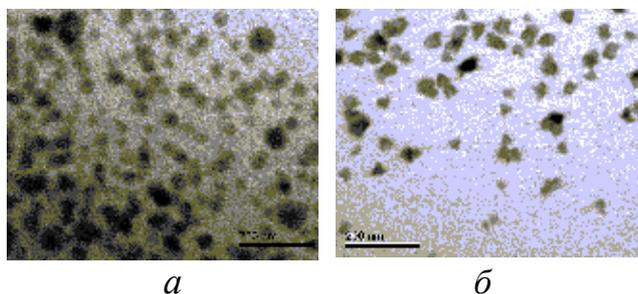


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии НС в составе композитов ПВС–НС (а) и ПААМ–НС (б).

мой и имеют размер в диапазоне  $20\text{—}35$  нм. При этом также отмечено наличие агрегатов НС, размеры которых не превышают  $100\text{—}120$  нм. Относительно небольшой размер НС и минимальная степень агрегации свидетельствуют об эффективном взаимодействии полимера с поверхностью НС посредством  $\text{—OH}$ -групп. Наличие наночастиц сферической формы с четко выраженной кристаллической структурой может быть следствием двух факторов: близких энергетических параметров взаимодействия  $\text{—OH}$ -групп ПВС и различных граней нанокристалла серебра (согласно литературным данным сила взаимодействия такого типа может существенно отличаться [12, 15]) и большого мольного избытка полимера (мономерных единиц) по отношению к  $\text{Ag}^+$  [2].

Наночастицы серебра в матрице ПААМ (рис. 2,б, табл. 1) представляют собой усеченные

Т а б л и ц а 1

Результаты ПЭМ- и ДСК-исследований исходных полимеров и нанокомпозитов, содержащих наночастицы серебра

Образец	Характеристики НС (ПЭМ)		Параметры релаксационного перехода (ДСК)		
	Размер, нм	Форма	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{ Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$
ПВС	—	—	84	11	0.50
ПВС–НС	20–35 100–120	Сферы	68	14	0.37
ПААМ	—	—	184	18	0.60
ПААМ–НС	20–30×8–10	Призмы	127	14	0.51

тонкие призмы с линейным размером  $20\text{—}30$  нм и толщиной до  $8\text{—}10$  нм. Анизотропия роста кристалла в данном случае является следствием различия в энергии взаимодействия  $\text{>C=O}$ -групп ПААМ и различных граней нанокристалла серебра. Рост нанокристалла в направлении  $\{100\}$  связан с менее плотным слоем полимера на поверхности НС, возможно, вследствие разности симметрии акриламидных фрагментов ПААМ (расстояния между  $\text{—C(O)NH}_2$ -группами соседних мономерных фрагментов ПААМ) и кристаллической решетки НС (расстояния между соседними атомами серебра на поверхности кристалла) [12]. Более эффективная адсорбция полимера на поверхности НС ингибирует рост нанокристалла в направлении  $\{111\}$ , что приводит к образованию наночастиц с формой усеченных тонких призм. Ранее аналогичный эффект был отмечен для системы ПВП—НС при низких концентрациях полимера, тогда как при большом избытке ПВП селективность взаимодействия нивелируется [2].

Исследование возможного взаимодействия между функциональными группами ПВС и НС было проведено при использовании метода ИК-спектроскопии (рис. 3, табл. 2). На рис. 3,а (кривая 1) представлен ИК-спектр пленочного образца исходного ПВС. Для данного полимера идентифицированы следующие полосы поглощения —  $3421$  и  $3240\text{ см}^{-1}$  (“связанные”  $\nu$  OH с разной энергией взаимодействия; наличие полосы “свободных”  $\text{—OH}$ -групп в области  $>3600\text{ см}^{-1}$  сложно идентифицировать вследствие пере-

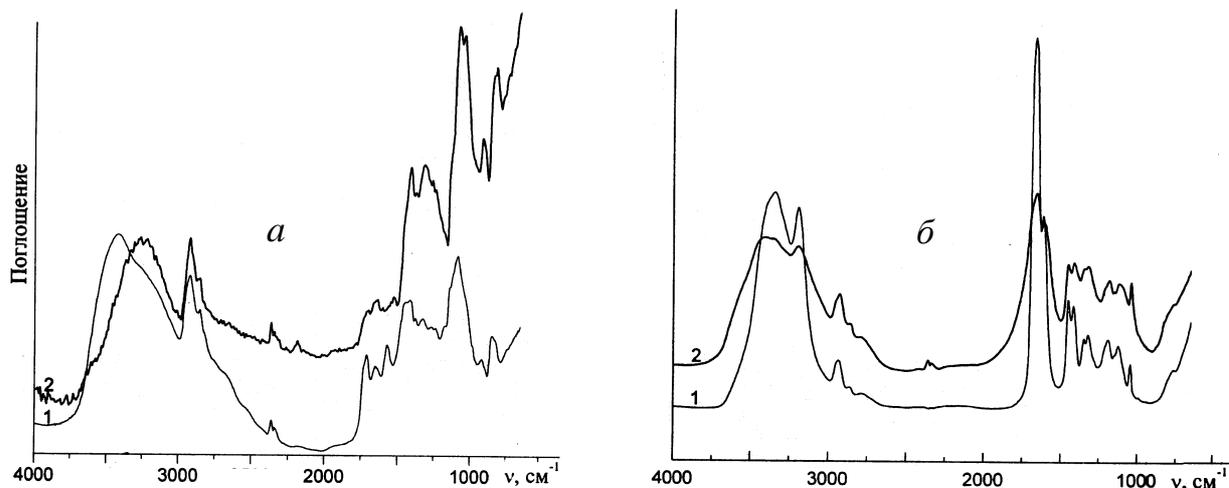


Рис. 3. ИК-спектры поглощения систем на основе ПВС (а) и ПААМ (б):  
1 — исходный полимер; 2 — нанокompозит.

Т а б л и ц а 2

**Расшифровка ИК-спектров исходных полимеров и композитов на их основе**

Системы на основе ПВС				Системы на основе ПААМ			
v, см <sup>-1</sup>		Δv, см <sup>-1</sup>	Полоса	v, см <sup>-1</sup>		Δv, см <sup>-1</sup>	Полоса
ПВС	ПВС-НС			ПААМ	ПААМ-НС		
3421	—	—	v OH	—	3406	—	v <sub>a</sub> NH <sub>2</sub> своб
3240	3252	12	Полиеновые структуры	3355	3351	4	v <sub>a</sub> NH <sub>2</sub> связ
—	1636	—		3188	3196	8	v <sub>s</sub> NH <sub>2</sub> связ
—	1595	—		1670	1655	15	vC=O
—	1340	—	-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1418	1413	5	vC-C
1329	1320	9	Δ(CH+OH)	1350	1346	4	γNH <sub>2</sub>
1089	1082	7	v C-O	1321	1319	2	γNH <sub>2</sub>
1044	1039	5	v C-C				
918	914	4	v C-C				
854	847	7	v C-C				

кривания с вышеупомянутыми полосами), 1377 и 1330 см<sup>-1</sup> (δ(CH-OH)), 1087 см<sup>-1</sup> (vC-O). Также идентифицирован ряд характеристических колебаний связей C-C (1044, 918, 854 см<sup>-1</sup>), которые в непосредственном взаимодействии с поверхностью наночастиц не участвуют, однако по изменению интегральной интенсивности полосы при 1044 см<sup>-1</sup> [20] можно оценить изменение степени кристалличности ПВС. Соотношение полос поглощения с максимумами при 918 и 854 см<sup>-1</sup> количественно характеризуют синдиотактические

и изотактические фрагменты ПВС.

На ИК-спектре композита ПВС-НС (рис. 3,а) отмечен ряд изменений, причиной которых является присутствие в ПВС высокодисперсной составляющей, способной к взаимодействию с полимерной матрицей. Смещение максимума полосы vOH и появление слабоинтенсивной полосы при 3600 см<sup>-1</sup>, по-видимому, является следствием нарушения сетки водородных связей (Н-связей) между -ОН-группами ПВС и участия части гидроксидов во взаимодействии с поверхностью НС. Другие изменения в химической структуре связаны с дегидратацией полимера и появлением полиеновых структур (слабоинтенсивные полосы при 1636 и 1595 см<sup>-1</sup>), что связано с каталитической дегидратацией макроцепей ПВС под действием ионов/наночастиц серебра при формировании пленок композитов при повышенной температуре. Кроме того, отмечено наличие полосы при 1340 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о присутствии в системе ионов -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в составе композита. Сравнение интегральных интенсивностей полос vC-C при 1044—1039 см<sup>-1</sup> показало, что в композите степень кристалличности матрицы несколько уме-

ньше, что связано с каталитической дегидратацией макроцепей ПВС под действием ионов/наночастиц серебра при формировании пленок композитов при повышенной температуре. Кроме того, отмечено наличие полосы при 1340 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о присутствии в системе ионов -NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в составе композита. Сравнение интегральных интенсивностей полос vC-C при 1044—1039 см<sup>-1</sup> показало, что в композите степень кристалличности матрицы несколько уме-

ньшилась (приблизительно в 1.1—1.2 раза), что говорит об изменениях в фазовой структуре матрицы композита (частичная аморфизация ПВС) при формировании в системе НС. На спектрах композита ПВС—НС отмечается также сдвиг в низкочастотную область полос  $\Delta(\text{CH}+\text{OH})$  с 1329 до 1320  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu\text{C}=\text{O}$  с 1089 до 1082  $\text{cm}^{-1}$ , что, при отсутствии возможности разделить сложную полосу  $\nu\text{OH}$  (3600—3100  $\text{cm}^{-1}$ ) с мультимодальным распределением интенсивности, может свидетельствовать о наличии взаимодействия между  $-\text{OH}$ -группами матрицы и поверхностью НС. Другие изменения в спектрах ПВС и композита ПВС—НС не обсуждались вследствие их малой информативности. Таким образом, на основании результатов ИК-спектрального анализа можно говорить о том, что при формировании НС в матрице ПВС наблюдается взаимодействие между  $-\text{OH}$ -группами полимера и  $\text{Ag}^0$  на поверхности НС, что приводит к перераспределению сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в матрице ПВС и реорганизации ее надмолекулярной структуры.

ИК-спектры ПААМ и композита ПААМ—НС представлены на рис. 3,б, отнесение полос приведено в табл. 2. На спектре исходного ПААМ отмечено наличие полос поглощения при 3355 и 3188  $\text{cm}^{-1}$  (асимметричные и симметричные валентные колебания  $-\text{NH}_2$ -групп,  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  соответственно),  $\nu\text{C}=\text{O}$  при 1670  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}-\text{C}$  при 1613  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}-\text{N}$  при 1418  $\text{cm}^{-1}$ , а также полос деформационных колебаний  $\text{NH}$  амидных фрагментов при 1350 и 1321  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{NH}_2$ ). В процессе формирования композита ПААМ—НС происходит ряд характерных изменений в спектральных характеристиках матрицы. Для ПААМ в составе композита характерны незначительный сдвиг полос  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  на 4 и 8  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, полос поглощения деформационных колебаний  $\gamma\text{NH}_2$  на 2—4  $\text{cm}^{-1}$ , а также полосы валентных колебаний  $\nu\text{C}-\text{N}$  на 5  $\text{cm}^{-1}$  с 1418 до 1413  $\text{cm}^{-1}$ .

Наибольший спектральный сдвиг в низкочастотную область на 15  $\text{cm}^{-1}$  (с 1670 до 1655  $\text{cm}^{-1}$ ) отмечается для  $\nu\text{C}=\text{O}$  акриламидных фрагментов, что, безусловно, свидетельствует о взаимодействии ПААМ с поверхностью НС посредством карбонильных групп (для указанной полосы  $\nu\text{C}=\text{O}$  характерна асимметричная форма

с вероятным максимумом в диапазоне 1700—1690  $\text{cm}^{-1}$  (достоверно его спектральную позицию определить не удалось), что, возможно, связано с появлением незначительного количества “свободных”  $>\text{C}=\text{O}$ -групп в результате нарушения сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в ПААМ-матрице). Кислород  $>\text{C}=\text{O}$ -групп  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  фрагментов ПААМ вследствие более высокого, по сравнению с азотом  $-\text{NH}_2$ -групп, частичного отрицательного заряда, большей стерической доступности, и, вероятно, особенностей симметрии макроцепей ПААМ (близкие величины расстояний между атомами серебра в структуре соответствующей грани кристалла и между соседними  $>\text{C}=\text{O}$ -группами мономерных единиц ПААМ), взаимодействует с поверхностью НС.

Такое взаимодействие, с учетом результатов анализа ПЭМ-микрофотографий, обеспечивает рост нанокристаллов в направлении грани  $\{100\}$ , на которой, вследствие указанных выше факторов, плотность размещения макроцепей ПААМ значительно меньше, чем на грани  $\{111\}$  нанокристалла [15]. Свидетельством малой вероятности взаимодействия азота  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ -групп является существенно меньший сдвиг (до 8  $\text{cm}^{-1}$ ) полос поглощения валентных и деформационных колебаний  $-\text{NH}_2$ -групп и полосы  $\nu\text{C}-\text{N}$  акриламидных фрагментов. Кроме того, стоит упомянуть, что дополнительными факторами, оказывающими существенное влияние на способность полимера взаимодействовать с поверхностью НС, являются объем и пространственное расположение функциональных групп, симметрия молекулы (в случае полимера — фрагмента макроцепи) и расстояние между атомами металла в элементарной ячейке нанокристалла. Появление на ИК-спектре композита четко выраженной полосы валентных колебаний  $-\text{NH}_2$ -групп при 3406  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ -группы, не принимающие участие в образовании Н-связей), видимо, связано с конформационными изменениями в макроцепях ПААМ при их взаимодействии с поверхностью высокодисперсных частиц металла.

Подводя итог проведенным спектральным исследованиям, можно говорить о наличии взаимодействия между поверхностью НС и полимерной матрицей композитов, причем в зависимости от типа полимера взаимодействие проис-

ходит посредством –ОН-групп (в случае ПВС) или >C=O-групп (в случае ПААМ). Наряду с изменениями в сетке внутри- и межмолекулярных Н-связей высокодисперсные частицы металла оказывают влияние на степень кристалличности (для системы ПВС—НС).

Использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволило оценить влияние нанонаполнителя на теплофизические свойства систем (табл. 1). В частности, наиболее интересным было исследовать эффект присутствия НС на изменение подвижности макроцепей полимерной матрицы композитов по изменению температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) и температурного интервала релаксационного перехода ( $\Delta T_{ст}$ ) полимерной матрицы. С этой целью образец на основе ПВС подвергали аморфизации для нивелирования влияния кристаллической фазы полимера на  $T_{ст}$ . Для системы ПААМ—НС дополнительной обработки не требуется вследствие аморфной структуры полимерной составляющей.

Результаты свидетельствуют, что  $T_{ст}$  ПВС равна 84 °С при  $\Delta T_{ст} = 11$  °С, что говорит о его высокой степени гидролиза и узкой полидисперсности [21]. Введение НС в матрицу ПВС сдвигает  $T_{ст}$  в низкотемпературную область на 16 °С, при этом  $\Delta T_{ст}$  уширяется до 14 °С. Данные факты связаны с частичным разрушением сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в системе в присутствии НС, что приводит как к появлению свободных –ОН-групп (см. данные ИК-спектроскопии), так и к повышению сегментальной подвижности макроцепей ПВС-матрицы. Кроме того, существует возможность пластификации ПВС-матрицы молекулами  $H_2O$ , присутствие которой установлено по данным ТГА.

Введение неорганического наполнителя, особенно наноразмерного, в зависимости от природы наполнителя и полимера и возможности их взаимодействия на границе раздела фаз, может приводить как к уменьшению  $\Delta C_p$  вследствие уменьшения амплитуды движения цепей макромолекул [22], так и к увеличению  $\Delta C_p$  за счет улучшения передачи тепла между нанодоменами системы [23], роль которых, кроме наночастиц, могут выполнять кристаллиты полимера или дезорганизация сетки Н-связей при введении нанонаполнителя [22].

В данном случае для композита ПВС—НС

характерно уменьшение величины  $\Delta C_p$ , что, как мы полагаем, может быть результатом уменьшения доли полимера в составе нанокompозита и снижения амплитуды движения цепей макромолекул ПВС вследствие их взаимодействия с поверхностью НС посредством –ОН-групп, имеющих высокое сродство к серебру.

Существенное уменьшение  $T_{ст}$  полимерной матрицы (с 184 до 127 °С) с одновременным сужением температурного интервала релаксационного перехода с 18 до 14 °С было отмечено для нанокompозита ПААМ—НС. Несмотря на типичную для таких систем дезорганизацию сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей для объяснения причин столь большого сдвига  $T_{ст}$  ПААМ в составе композита в низкотемпературную область необходимо проведение дополнительных исследований. Дополнительный вклад эффекта пластификации матрицы молекулами  $H_2O$  не позволяет объяснить суть таких изменений в релаксационном поведении ПААМ. Вместе с тем существует возможность частичного гидролиза амидных групп ПААМ до –COOH-групп, что способно уменьшить  $T_{ст}$  ( $T_{ст}$  полиакриловой кислоты равна 105 °С), однако однозначно подтвердить факт гидролиза по результатам ИК-спектроскопии не удалось.

Результаты анализа термических свойств композитов, содержащих НС, представлены на рис. 4. На кривых ТГ и ДТГ композита ПВС—НС (рис. 4,а) виден ряд характерных стадий термической деструкции системы в следующих температурных интервалах: 95—150 °С (стадия I;  $\Delta m = 4.0$  %), 175—215 °С (стадия II;  $\Delta m = 8.5$  %), 235—270 °С (стадия III;  $\Delta m = 15.2$  %), 275—370 °С (стадия IV;  $\Delta m = 61.8$  %) и 380—430 °С (стадия V;  $\Delta m = 95.1$  %). Из полученных данных видно, что до 150 °С происходит удаление воды, связанной Н-связями с полярными группами полимерной матрицы. При температурах выше 160 °С происходит дегидратация ПВС с образованием полиеновых структур [24]. При более высокой температуре (выше 230 °С), наряду с дальнейшей дегидратацией, может происходить циклизация полиеновых структур в макроцепях полимера с образованием моно- и полициклических структур. Кроме того, наличие в составе композита примесей ( $-NO_3^-$ ) и наночастиц металла может инициировать ряд процессов (в том числе каталитических), приводящих к углублен-

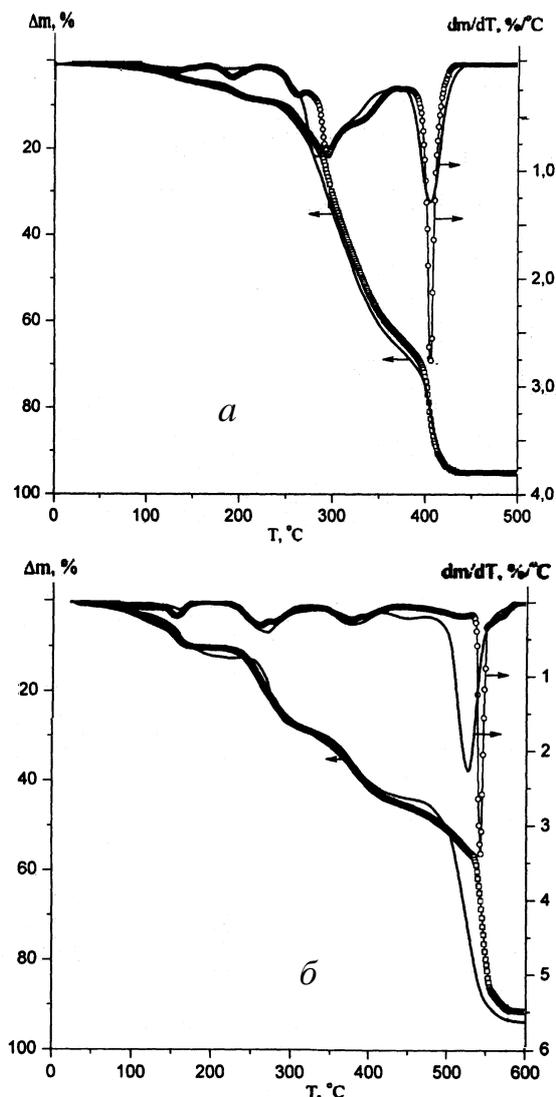


Рис. 4. ТГА образцов наносистем PVC—НС (а) и ПААМ—НС (б).

ной деструкции полимера при относительно низких температурах. Вместе с тем сравнение кривых ТГА анализа PVC и композита PVC—НС показало сходный характер их разложения, хотя факт каталитического влияния НС ( $\text{NO}_3^-$ ) косвенно подтверждается близкими величинами коксового остатка при карбонизации образцов (4.9 и 5.3 % для PVC и PVC—НС соответственно), происходящей при температурах выше 400 °С.

На рис. 4,б представлена термограмма нанокompозита ПААМ—НС. Полученные данные свидетельствуют, что термодеструкция образца

протекает путем многостадийной потери массы: 85—145 °С (стадия I;  $\Delta m = 6.0$  %), 208—305 °С (стадия II;  $\Delta m = 27.2$  %), 340—420 °С (стадия III;  $\Delta m = 43.7$  %) и 470—580 °С (стадия IV;  $\Delta m = 92$  %). Начальная стадия потери массы ПААМ—НС совпадает с ранее описанным образцом PVC—НС и связана с удалением адсорбированной воды из ПААМ-матрицы. Разложение ПААМ начинается при температурах выше 200 °С и проходит достаточно интенсивно, о чем свидетельствует существенная величина потери массы образца (~27 %) в конце стадии II термодеструкции (~300 °С). Стоит отметить, что температура максимальной скорости деструкции композита на данной стадии на 9 °С ниже, чем исходного полимера, однако величины  $\Delta m$  очень близки (~27 и ~29 % соответственно). Дальнейшая термическая деструкция ПААМ-матрицы связана с более глубокой степенью разложения образца и завершается выше 550 °С (максимальная скорость деструкции исходного ПААМ на данной стадии на 20 °С ниже, чем для системы ПААМ—НС). Масса коксового остатка композита ПААМ—НС выше, чем для системы PVC—НС и составляет около 8 % от массы исходного композита.

Сравнение термограмм ПААМ и композита на его основе показывает сходный характер разложения полимерной матрицы с некоторым сдвигом основных стадий разложения ПААМ в составе композита в низкотемпературную область на 5—15 °С и меньшая величина коксового остатка (3.9 %). Представленные данные позволяют предположить отсутствие каталитического влияния НС на характер термодеструкции ПААМ-матрицы, при этом достаточно большая величина  $\Delta m$  может быть связана с взаимодействием ПААМ и продуктов его разложения с НС при повышенной температуре, что приводит к образованию соединений (карбиды, нитриды), препятствующих проявлению каталитической активности НС. Дополнительным свидетельством отсутствия каталитического влияния наночастиц металла на характер термодеструкции матрицы композита является высокая температура окончания стадии IV термодеструкции.

Таким образом, полученные в результате работы данные свидетельствуют о наличии взаимодействия между полимерной матрицей разной функциональности и наночастицами сере-

бра, образуящимися в присутствии полимеров. Наряду с изменениями внутри- и межмолекулярной сетки водородных связей в полимерах при формировании наночастиц серебра отмечено заметное влияние высокодисперсного металла на фазовую структуру и сегментальную подвижность (уменьшение температуры стеклования более чем на 15 °С) полимерных матриц полученных нанокомпозитов. Анализ термоокислительной деструкции полимерных систем показал, что наночастицы серебра, за счет своей каталитической активности, способны изменять характер термодеструкции ПВС-матрицы нанокомпозита. При этом для систем на основе ПААМ данный эффект не наблюдается, вероятно, из-за особенностей высокотемпературного разложения ПААМ-матрицы.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто закономірності взаємного впливу полімерів різної функціональності, полівинилового спирту і поліакриламиду та наночастинок срібла, що одержані у водних розчинах полімерів. Вивчено вплив наночастинок срібла на фазову структуру, теплофізичні й термічні властивості отриманих полімерних композитів. Встановлено характер взаємодії між функціональними групами полімерних матриць і поверхнею високодисперсного металевого наповнювача.

**SUMMARY.** The mutual influence of polymers of different functionality, such as poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide, and silver nanoparticles, which obtained in aqueous polymer solutions has been discussed. An effect of nanoparticulate silver on phase structure, thermophysical and thermal properties of prepared polymer composites was studied. Type of interactions between functional groups of polymer matrices and a surface of highly dispersed metal filler has been stated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-polymer nanocomposites. -New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

2. Yang Y., Matsubara S., Xiong L. et al. // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**, № 26. -P. 9095—9104.
3. Xiong Y., Siekkinen A.R., Wang J. et al. // J. Mater. Chem. -2007. -**17**, № 25. -P. 2600—2602.
4. Park J.-J., Bulliard X., Lee J.M. et al. // Adv. Funct. Mater. -2010. -**20**, № 14. -P. 2296—2302.
5. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S. et al. // Langmuir. -2008. -**24**, № 21. -P. 12587—12594.
6. Chou C.-W., Hsu S.-H., Chang H. et al. // Polym. Degr. Stab. -2006. -**91**, № 5. -P. 1017—1024.
7. Damm C., Munstedt H., Rosch A. // J. Mater. Sci. -2007. -**42**, № 15. -P. 6067—6073.
8. Lin Z.-W., Qi S.-L., Wu D.-Z. // J. Appl. Polym. Sci. -2012. -**125**, № 5. -P. 3552—3559.
9. Zapata P.A., Tamayo L., Paez M. et al. // Eur. Polym. J. -2011. -**47**, № 8. -P. 1541—1549.
10. Kang S.W., Kim J.H., Ko D. et al. // J. Polym. Sci. B. -2004. -**42**, № 18. -P. 3344—3350.
11. Rycenga M., Kim M.H., Camargo P.H.C. et al. // J. Phys. Chem. A. -2009. -**113**, № 16. -P. 3932—3939.
12. Kilin D.S., Prezhdo O.V., Xia Y. // Chem. Phys. Lett. -2008. -**458**, № 1—3. -P. 113—116.
13. Xie Z.X., Charlier J., Cousty J. // Surf. Sci. -2000. -**448**, № 2—3. -P. 201—211.
14. Joo S.-W., Chung T.D., Jang W.C. et al. // Langmuir. -2002. -**18**, № 23. -P. 8813—8816.
15. Tolstov A.L., Lebedev E.V. // Theor. Exp. Chem. -2012. -**48**, № 6. -P. 213—226.
16. Abdul Kareem T., Anu Kaliani A. // Arab. J. Chem. -2011. -**4**, № 3. -P. 325—331.
17. Jiang X.C., Chen W.M., Chen C.Y. et al. // Nanoscale Res. Lett. -2011. -**6**, № 1. -P. 32—41.
18. Huang Z.Y., Mills G., Hajek B. // J. Phys. Chem. -1993. -**97**, № 44. -P. 11542—11550.
19. Jiang X., Jiang T., Zhang X. et al. // Polym. Eng. Sci. -2013. -**53**, № 6. -P. 1181—1186.
20. Дехант И., Дане П., Киммер В. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
21. Mark J.E. Polymer Data Handbook. -Oxford: Oxford University Press, 2009.
22. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.
23. El-Tantawy F., Abdel-Kader K.M., Kaneko F. et al. // Eur. Polym. J. -2004. -**40**, № 2. -P. 415—430.
24. Gilman J.W., Van der Hart D.L. Kashiwagi T. // ACS Symp. Series. -1994. -**599**, № 1. -P. 161—185.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 02.04.2013