

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032.1

ЭВОЛЮЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ *IN SITU*,
В СТЕКЛООБРАЗНОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

© 2019 г. Л. М. Богданова^{а,*}, В. А. Шершнева^а, М. Г. Спирина^а, В. И. Иржак^а,
С. Е. Закиев^а, Г. И. Джардималиева^а

^а Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

* e-mail: bogda@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.06.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

Исследована эволюция наночастиц (НЧ) серебра, синтезированных *in situ*, в эпоксидной матрице. Методом абсорбционной спектроскопии показано изменение стабильности эпоксидных наноконкомпозитов (ЭНК) вследствие вторичных процессов превращения НЧ в стеклообразной эпоксидной матрице при хранении в условиях естественного освещения и в темноте. Найден первый порядок реакции и зависимость константы скорости от концентрации прекурсора. Обсуждены возможные механизмы превращения НЧ серебра, как то: дигестивное созревание, образование анизотропных структур. Сделан вывод о том, что стеклообразное состояние полимерной матрицы не является достаточным условием стабилизации НЧ и, как следствие, стабильности свойств наноконкомпозита. Этот факт необходимо учитывать при исследовании и практическом применении полимерных наноконкомпозитов (НК) на основе наночастиц металлов.

Ключевые слова: наночастицы серебра, эволюция в эпоксидной матрице, эпоксидные наноконкомпозиты, кинетика стабильности, дигестивное созревание, анизотропные структуры

DOI: 10.1134/S0044453719070057

Возможность эксплуатации любого материала предполагает достаточную стабильность его свойств во времени. В случае эпоксидных наноконкомпозитов (ЭНК) это сводится к двум различным проблемам: стабильность матрицы, во-первых, и стабильность нанонаполнителя, во-вторых. Стабильность эпоксидной матрицы подтверждена многолетним широким использованием эпоксидных композиций в различных отраслях промышленности (электро- и радиотехника, авиационная, корабле- и машиностроение и др.) и строительстве (химически стойкие и гидроизоляционные покрытия, пропитки для повышения прочности бетона, дерева и др. пористых материалов) [1, 2]. Однако вопрос о стабильности металлических наночастиц (НЧ) как нанонаполнителя в ЭНК в условиях их эксплуатации до настоящего времени не рассматривался.

ЭНК представляют собой пространственно сшитые эпоксидные полимеры с включенными НЧ, в данном случае НЧ серебра. В зависимости от природы отверждающего агента получают полимеризационные и поликонденсационные ЭНК, различающиеся структурой полимерной сетки. Кинетика и механизм отверждения эпок-

сидных смол аминами подробно изложены в работах [3, 4].

Известны две основных группы методов получения полимерных НК. Метод *ex situ* заключается в смешении готовых НЧ с полимером с помощью специального оборудования или с олигомером с последующей полимеризацией. Более технологичным является метод *in situ*, при котором процессы синтеза НЧ и полимера совмещены (*one pot synthesis*) [5].

Полимерные НК на основе НЧ серебра могут быть использованы в медицине, катализе, в электронных, оптических и сенсорных устройствах нового поколения. НЧ серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР) [6]. НЧ серебра интенсивно поглощают свет в видимой и прилегающей к ней УФ-областях спектра с высоким коэффициентом экстинкции порядка 10^4 л моль⁻¹ см⁻¹. Положение максимума поглощения зависит от среднего размера, формы НЧ, свойств окружающей среды. Для сферических НЧ размером до 100 нм это область 400–500 нм. Свойства НЧ серебра подробно описаны в обзоре [7]. Благодаря высокому значению коэффициента экстинкции концентрацию и

размер НЧ серебра можно достаточно точно определять методом электронной спектроскопии. Поэтому НК на основе НЧ серебра можно использовать как модели для изучения поведения металлических НЧ в полимерной матрице и их влияния на свойства НК.

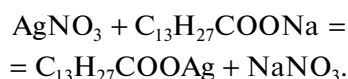
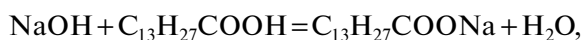
В стеклообразной эпоксидной матрице вследствие низких значений коэффициентов диффузии состояние НЧ должно быть надежно зафиксировано. Однако это утверждение можно считать справедливым для превращений НЧ, связанных с их крупномасштабными движениями. В то же время нельзя исключить возможность их превращения, лимитируемого мелкомасштабной диффузией.

В настоящей работе исследована стабильность стеклообразных поликонденсационных ЭНК, содержащих НЧ серебра, синтезированные *in situ*, при хранении в условиях естественного освещения и в темноте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Эпоксидиановую смолу ЭД-20 (содержание эпоксидных групп по данным титрования 22.6%, что соответствует значению $M = 385$) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки. Тетрадеcanoат (миристенат) серебра $C_{13}H_{27}COOAg$ ($Ag-Mu$) синтезировали по ранее описанной методике [8] по схеме:



По данным элементного анализа и ДСК ($T_{пл} = 118.5^\circ C$, $\Delta H_{пл} = 9.9$ кДж/моль) степень чистоты составляет 97.8%.

Методы исследования

ЭНК в виде пленок толщиной 80–100 мкм получали ранее описанным методом [9, 10] *in situ* путем заливки предварительно приготовленной при нагревании и дегазированной смеси компонентов ЭД-20, $AgMu$, ДДМ между нагретыми до $90^\circ C$ стеклянными пластинками, обработанными антиадгезивом, и помещали в специальной металлической форме в терморегулируемый шкаф. Смеси отверждали по ступенчатому температурному режиму ($90^\circ C$, 3 ч + $160^\circ C$, 3 ч) или ($90^\circ C$, 3 ч + $145^\circ C$, 3 ч) при отношении аминных и эпоксидных функциональных групп (А/Э) соответственно 1:1 и 0.85:1, обеспечивающему предельную конверсию эпоксидных групп.

Процесс отверждения сопровождается одно-временным формированием НЧ серебра в объеме пространственно сшитого эпоксидного полимера в результате восстановления ионов прекурсора НЧ серебра $AgMu$ компонентами отверждения ДДМ и ЭД-20 [11].

Пленки ЭНК анализировали методом абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC. Об образовании НЧ серебра *in situ*, т.е. в процессе отверждения смесей, свидетельствовало появление в отвержденных пленках полосы поглощения, характерной для ППР. Оптическую плотность пленок ЭНК измеряли в процессе хранения в условиях естественного освещения и в темноте. На основании спектроскопических данных определяли длину волны $\lambda_{ППР}$ пика ППР, полуширину спектральной кривой δ и высоту пика ППР, характеризующую максимум поглощения D_{max} в области ППР. Температуру стеклования определяли методом ДСК на приборе Mettler Toledo Star System при сканировании температуры со скоростью 5 К/мин. Размеры НЧ серебра рассчитывали на основании данных автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25 с напылением пленок углеродом или оценивали из величины полуширины спектра поглощения, исходя из соотношения $\delta \sim 1/R$, где R – средний радиус НЧ [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, при хранении при естественном освещении с течением времени оптическая плотность D_{max} в области ППР НЧ серебра уменьшается, что в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера свидетельствует о падении общей концентрации НЧ серебра. Качественно аналогичные изменения наблюдаются в спектрах и при хранении пленок в темноте.

Результаты изменения параметров спектров ППР пленок ЭНК при хранении в условиях естественного освещения и в темноте представлены в табл. 1.

При концентрации прекурсора 0.2 мас. % область ППР соответствует сферическим НЧ и практически не изменяется при хранении на свету и в темноте. Полуширина спектра, определяющая средний размер НЧ, также почти не меняется. При хранении на свету фиксируются слабо выраженные пики в области 335 и 640 нм. Средний размер НЧ, определяемый полушириной спектра, зависит от режима отверждения. Наиболее благоприятным с точки зрения формирования низкоразмерных НЧ является режим с более низкой температурой второй стадии отверждения, хотя выход НЧ при этом несколько ниже. Ранее нами на примере полимеризационной системы ЭД-20 + триэтиламин с НЧ серебра, синте-

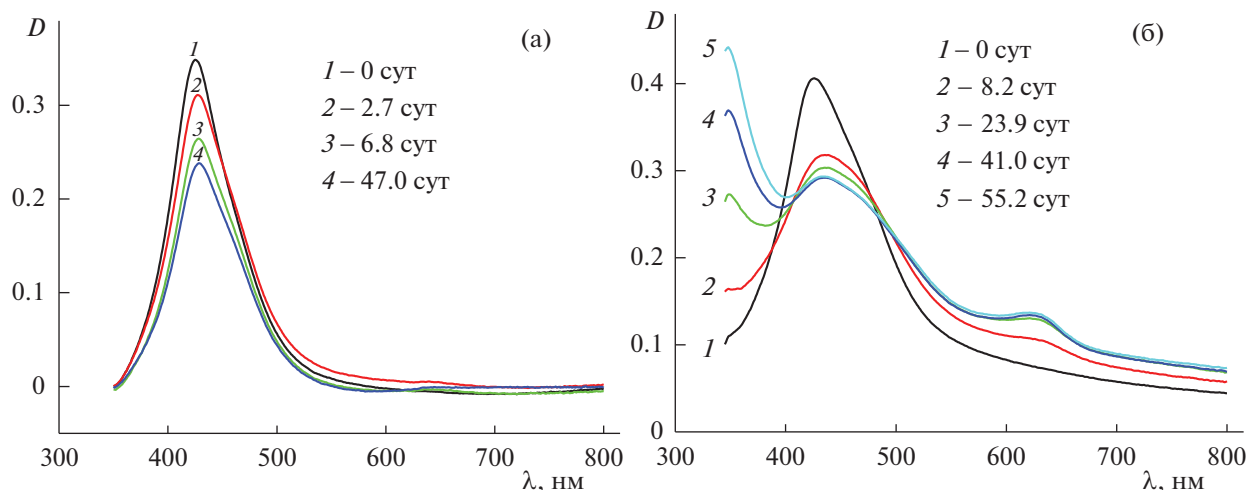


Рис. 1. Изменение спектров поглощения пленок ЭНК при хранении при естественном освещении: а – № 5, б – № 7. См. табл. 1.

зированными *in situ*, было показано, что увеличение температуры отверждения приводит к увеличению размера НЧ [13]. Температура стеклования пленок при хранении на свету и в темноте практически не изменяется.

С повышением концентрации прекурсора до 0.3 мас. % выход сферических НЧ не увеличивается в 1.5 раза, как это следовало бы по закону Бугера–Ламберта–Бера, а значительно снижается. Симметричная форма спектра искажается. Расщепление полосы ППР означает появление анизотропных структур. Кроме того, уже в исходной пленке отмечается появление мелкой ряби коричнево-черного цвета, по-видимому, оксида серебра. Наблюдаемый при хранении в условиях естественного освещения одновременный сдвиг спектра в

длинноволновую “красную” область с возрастанием поглощения в области 630–640 нм и коротковолновую “синюю” область с возрастанием пика в области 335 нм свидетельствует в пользу формирования НЧ вытянутой формы, возможно, типа стержней. Наличие в спектрах двух полос поглощения могут соответствовать поперечному и продольному ППР стержней НЧ серебра [14].

Кинетические кривые $D_{\max}(t)$ представлены на рис. 2. Конверсия НЧ на свету составляет 0.26–0.31 и практически не зависит от режима отверждения и плотности сшивки матрицы, определяемой соотношением ДДМ/ЭД-20.

Сравнительные кинетические кривые изменения оптической плотности на свету (2) и в темноте (1) представлены на рис. 3. Кинетические кри-

Таблица 1. Изменение спектральных характеристик пленок ЭНК на основе (ЭД-20 + AgМу + ДДМ) при хранении на свету и в темноте (*)

Образец	A/Э	[AgМу], мас. %	Режим отверждения, °C/ч	$\lambda_{\text{ППР}}$, нм	δ , нм	$D_{\max, 0}$	α	$T_{\text{ст}, 0}$	$T_{\text{ст}, \infty}$	R, нм
1	0.85	0	90/3 + 145/3	—	—	—	—	125.8	124.6	
2	1	0	90/3 + 160/3	—	—	—	—	141		
3	0.85	0.2	90/3 + 160/3	425–426	52–54	0.590	0.26	134	132.5	33
4*	0.85	0.2	90/3 + 160/3	425–426	51–52	0.590	0.10	—	—	33
5	0.85	0.2	90/3 + 145/3	425–429	65–72	0.348	0.31	128.3	125.9	27–25
6	1	0.2	90/3 + 160/3	424–426	46–42	0.523	0.27	139.5	145.5	39–43
7	1	0.3	90/3 + 160/3	426–448	89–102	0.312	0.81	144.3	143.7	20–17
8*	1	0.3	90/3 + 160/3	425–430	85–99	0.312	0.21	—	—	20–18

Обозначения: $\alpha = (D_{\max, 0} - D_{\text{lim}})/D_{\max, 0}$ – степень превращения НЧ, $D_{\max, 0}$, $T_{\text{ст}, 0}$ – поглощение и температура стеклования в исходной пленке ЭНК соответственно, D_{lim} , $T_{\text{ст}, \infty}$ – предельные поглощение и температура стеклования при хранении на свету или в темноте.

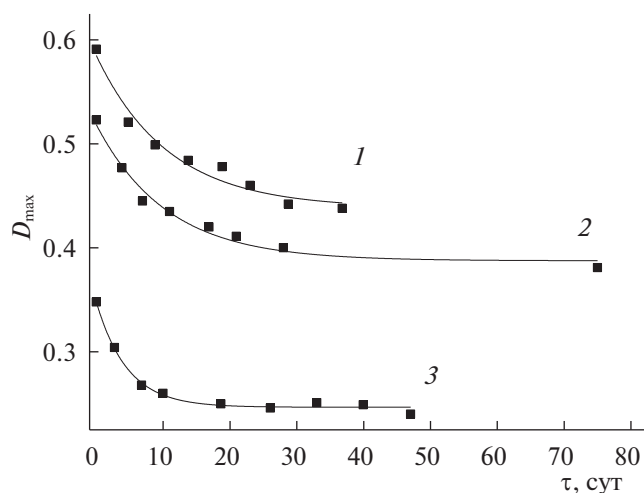


Рис. 2. Изменение оптической плотности пленок ЭНК при хранении при естественном освещении для образцов № 3 – 1, № 6 – 2, № 5 – 3 (табл. 1).

вые описываются уравнением первого порядка (рис. 3а, кривая 1, ее спрямление на рис. 3б).

$$D_{\max} = D_{\lim} + A \exp(-kt),$$

$$D_{\lim} = 0.534.$$

По тому же закону с той же константой скорости протекает реакция на свету (рис. 3а, кривая 2 и ее спрямление – 3б). Но $D_{\lim} = 0.42$. Соответственно, величина предельного превращения НЧ на свету выше, чем в темноте: при реакции на свету 0.26, тогда как в темноте конверсия составляет 0.10.

Аналогичные результаты получены для ЭНК с более высокой концентрацией прекурсора. Однако, параметры кинетического уравнения иные: $D_{\lim} = 0.246$ (1) и 0.06 (2), предельная конверсия равна, соответственно, на свету 0.81 и в темноте 0.21 $\ln A = -2.75$ (1) и -1.77 (2), $k = 0.060 \text{ сут}^{-1}$ в первом случае и $\ln A = -2.72$ (1) и -1.38 (2), $k = 0.084 \text{ сут}^{-1}$ – во втором.

Уменьшение D_{\max} во времени во всех рассмотренных случаях означает падение общей концентрации НЧ серебра. Одной из причин может быть их “растворение”. На возможность протекания такого процесса указывает сравнительно недавно открытое явление дигестивного созревания, которое представляет собой перекачку атомов от крупных металлических НЧ в более мелкие [15–18]. Очевидно, что первой стадией процесса служит разборка НЧ на нуль-валентные атомы и кластеры серебра. В обычных условиях в последующем они формируют НЧ, для чего требуется их диффузионное перемещение. Но в условиях стеклообразной матрицы диффузия затруднена, если вообще не запрещена. Поэтому весь процесс сводится к первой стадии, т.е. “растворению” крупных НЧ с образованием нуль-валентных атомов и кластеров серебра.

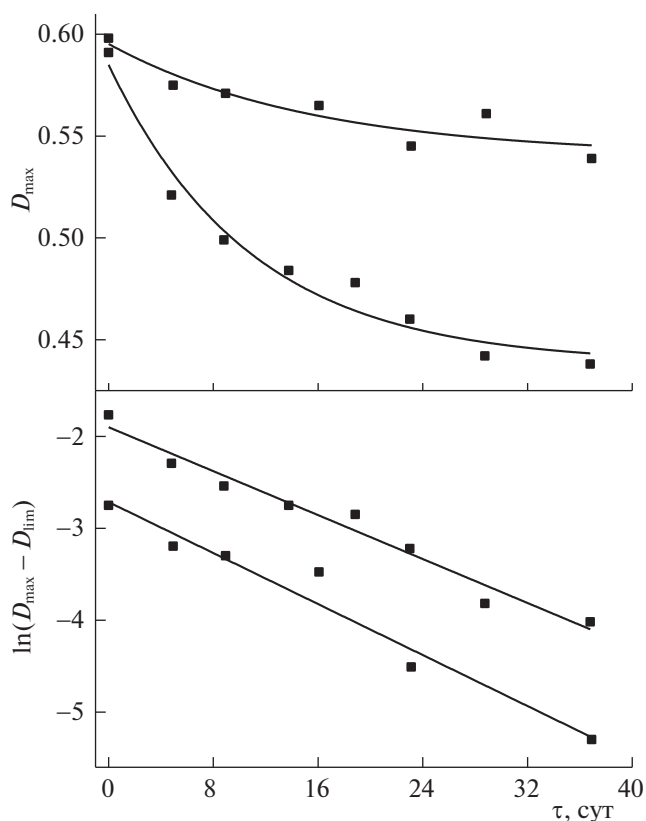


Рис. 3. Изменение оптической плотности (а) и полулогарифмическая анаморфоза зависимости $\ln(D_{\max} - D_{\lim})$ от времени (б) при хранении в темноте (1) и при естественном освещении (2) для образца № 3, $D_{\lim} = 0.534$ (1) и 0.42 (2).

В результате этого процесса пограничная зона, окружающая НЧ, расширится, количество “растворенных” в матрице атомов/кластеров серебра возрастет, соответственно число крупных НЧ уменьшится, что приведет к уменьшению величины D_{\lim} . Не исключается также возможность образования оксидов высокоактивных атомов и кластеров серебра. Наличие предела, по-видимому, связано с насыщением образовавшимися нуль-валентными атомами и кластерами серебра пограничной зоны, окружающей НЧ. Величина кинетической константы, исходя из этих соображений, должна зависеть от численной концентрации НЧ. В опытах для образцов № 7 (0.3% прекурсора) и № 3 (0.2% прекурсора) величины полуширины спектрального пика различаются примерно вдвое (85–102 нм и 51–52 нм соответственно, таблица 1). Следовательно, объемы НЧ будут различаться в 8 раз. Поэтому, несмотря на то, что выход НЧ во втором случае выше, численная концентрация НЧ будет выше в образце № 7. Показано [18, 19], что скорость “растворения” тем выше, чем больше радиус НЧ. Конкуренция между этими двумя противодействующими фактора-

ми – “растворение” и “насыщение”, видимо, и определяет разницу в кинетических константах.

Более значительное понижение величины D_{\max} при выдержке ЭНК на свету, по сравнению с выдержкой в темноте, вероятнее всего связано с известным свойством светочувствительности соединений серебра. Хорошо известна фотоиндуцированная трансформация НЧ серебра в растворах, в том числе в растворах полимеров. [20–24]. Показана возможность контролируемого укрупнения НЧ серебра до сфероидальных и анизотропных наноструктур фрактального типа в органо-неорганической матрице SiO_2 –ПЭО при воздействии УФ-света различной мощности (5.3–31.8 Дж/см²) [25]. Однако вопрос об эволюции металлических НЧ в стеклообразной полимерной матрице в условиях их практического применения, т.е. при естественном освещении и в темноте, не рассматривался.

Таким образом, стабильность НК в естественных условиях является необходимым условием для их практического использования. С этой точки зрения удобной моделью для исследования являются полимерные НК на основе НЧ серебра. НЧ серебра обладают свойством ППР и высоким значением коэффициента экстинкции порядка 10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹ в этой области, что позволяет определять их методом электронной спектроскопии с высокой точностью. В работе исследована стабильность поликонденсационных эпоксидных НК на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, ДДМ и НЧ серебра, синтезированных *in situ*, в условиях их практического применения, а именно при хранении при естественном освещении и в темноте. Найдено, что константа скорости изменения оптической плотности пленок ЭНК одинакова при хранении на свету и в темноте и зависит от концентрации прекурсора. Обсуждаются возможные механизмы эволюции НЧ. Основными являются механизм дигестивного созревания и механизм трансформации НЧ в анизотропные структуры, преобладающий с повышением концентрации прекурсора. Детальное исследование механизма предполагается в дальнейшем. На основании экспериментальных данных сделан вывод о том, что даже в стеклообразной матрице вследствие мелкомасштабных перемещений НЧ протекают вторичные процессы их превращений. Таким образом, стеклообразное состояние полимерной матрицы не является достаточным условием для стабилизации НЧ в НК. Эволюция НЧ в полимерном НК может привести к изменению свойств НК в условиях их эксплуатации. Этот факт следует принимать во внимание при исследовании свойств НК на основе НЧ металлов.

Работа выполнена по теме гос. задания, № гос. рег. 01201055328 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернин И.З., Сметов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные смолы и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
2. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). Тель Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 370 с.
3. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
4. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V.75. P. 113.
5. Rozenberg B.A., Tenne R. // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 40.
6. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю. и др. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
8. Abe K., Hanada T., Yoshida Y. et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 327–329. P. 524.
9. Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Dzhavadyan E.A. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2014. V. 56. № 3. P. 304.
10. Bogdanova L., Kuzub E., Dzhavadjan E. et al. // Macromol. Symp. 2012. V. 317–318. P. 117.
11. Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 987.
12. Парфенов В.В., Болтакова Н.В., Тагиров Л.Р. и др. Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса (учебно-методическое пособие). Казань: КПФУ, 2012. 21 с.
13. Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Спиринов М.Г. и др. // Вестн. Технологич. ун-та. 2015. Т. 18. № 16. С. 10.
14. Skillman D.C., Berry C.R. // J. Opt. Soc. Am. 1973. V. 63. P. 707.
15. Lin X.M., Wang G.M., Sorensen C.M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 26. P. 5488.
16. Lin X.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. № 2. P. 157.
17. Lin X.M., Jaeger H.M., Sorensen C.M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 17. P. 3353.
18. Иржак В.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1364.
19. Xin H.L.L., Zheng H.M. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 3. P. 1470.
20. Tan Z.-Q., Yin Y.-G., Guo X.-R. et al. // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. P. 12369.
21. Yin Y., Yang X., Zhou et al. // J. Environ. Sci. 2015. V. 34. P. 116.
22. Zhang T., Lu D., Zeng L. et al. // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. P. 14164.
23. Bin Tang, Lu Sun, Jingliang Li et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 99.
24. Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И. и др. // Коллоидн. журн. 2009. Т. 71. № 2. С. 164.
25. De S., De G. // Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 3193.