

УДК 541.64.546.571

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ОЛИГОСТИРИЛМОНОКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ЭПОКСИДНОМ ОЛИГОМЕРЕ ЭД-20

© 2020 г. Л. И. Кузуб^а, Л. Л. Гурьева^{а,*}, И. И. Ходос^б, Э. Р. Бадамшина^а

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., пр. ак. Семенова, 1, Россия

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., ул. Институтская, 6, Россия

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

Поступила в редакцию 13.07.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 28.01.2020 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и UV-vis-спектроскопии исследовано влияние концентрации прекурсора олигостирилмонокарбоксилата серебра в интервале 0.3–3.2 мас. % в реакции с эпоксидной смолой ЭД-20 на закономерности формирования наночастиц серебра при температуре 75°C. При исходной концентрации карбоксилата ≤ 0.3 мас. % образуются наночастицы серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами, имеющие сферическую форму, малые размеры и узкую дисперсность. При увеличении исходной концентрации олигостирилкарбоксилата серебра ≥ 0.3 мас. % накопление наночастиц сопровождается образованием агрегатов произвольной формы за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия карбоксилатных лигандов. Наличие агрегатов приводит к уширению, расщеплению и красному сдвигу пиков поверхностного плазмонного резонанса. Наночастицы серебра в агрегатах разделены лигандными оболочками, снижающими вероятность коалесценции.

DOI: 10.31857/S2308113920030092

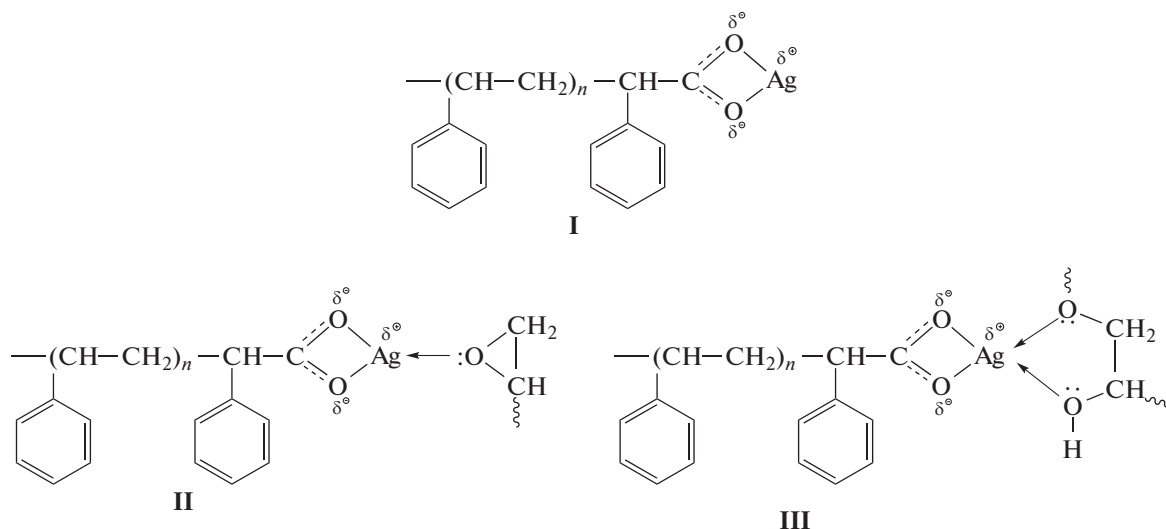
ВВЕДЕНИЕ

Создание серебряносодержащих эпоксидных нанокомпозитов весьма перспективно с практической точки зрения [1, 2]. Сочетание высоких прочностных, теплостойких и оптических качеств эпоксидной матрицы с уникальными свойствами наночастиц серебра может быть положено в основу создания новых областей применения эпоксидных нанокомпозитов. Например, эффект поверхностно-усиленного рамановского рассеяния на наночастицах серебра, содержащихся в эпоксидных нанокомпозитах, используется в оптоэлектронике для увеличения коэффициента полезного действия солнечных батарей [3–7]. Эпоксидные композиты с наночастицами серебра применяются для создания электропроводящих покрытий, улучшения теплопроводящих, физико-механических, бактерицидных и биосенсорных свойств композитов [8–18]. Результаты исследований в области синтеза нанокомпозитов

на основе эпоксидных соединений приведены в обзорах [19, 20].

Самой естественной и распространенной областью применения полимерных нанокомпозитов с использованием благородных металлов является оптоэлектроника [7, 19]. Оптические свойства, спектры поверхностного плазмонного резонанса (ППР) нанокомпозитов с благородными металлами связаны с их структурой, зависящей от коэффициента наполнения полимерной матрицы наночастицами, и проявляются сильнее при больших значениях концентрации последних [21, 22]. В связи с этим, для практического применения полимерных нанокомпозитов с наночастицами серебра необходимо увеличивать коэффициент их наполнения.

В предыдущей работе [23] были синтезированы наночастицы серебра по реакции восстановления прекурсора олигостирилмонокарбоксилата серебра ОС–COOAg (I) эпоксидной смолой ЭД-20:



Показано, что формирование наночастиц серебра в реакции восстановления ОС–СООAg диэпоксидом осуществляется через образование дифильных комплексов между организованными в мицеллы молекулами ОС–СООAg (I) и эпоксидными группами (II) и другими донорами электронов, присутствующими в смоле ЭД-20: гидроксильными и эфирными группами (III) с последующим восстановлением $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0 \rightarrow (\text{Ag}^0)_n$.

Наночастицы серебра, выделяемые из таких прекурсоров, стабилизированы оболочкой из олигостирилкарбоксилатных лигандов, что позволяет не вводить в систему дополнительные стабилизирующие ПАВ, а также обеспечивает монодисперсность наночастиц с диаметром ≤ 10 нм [24–27]. В работе [23] была изучена температурная зависимость реакции восстановления ОС–СООAg диэпоксидом в разбавленной системе при концентрации исходного прекурсора ОС–СООAg ≈ 0.3 мас. % (2.4×10^{-3} моль/л). Определена нижняя пороговая температура формирования наночастиц серебра в мицеллярном растворе карбоксилата в олигомере ЭД-20 (75°C – точка Крафта). Полученная в результате такой реакции смесь эпоксидной смолы с наночастицами серебра может быть использована в качестве модифицированного связующего для последующего получения серебряносодержащих эпоксидных нанокомпозитов.

В настоящей работе процесс формирования наночастиц серебра в эпоксидной смоле исследован при увеличенной концентрации исходного карбоксилата ОС–СООAg (0.3–3.2 мас. %).

Модифицированное наночастицами серебра связующее в процессе восстановления ОС–СООAg эпоксидной смолой ЭД-20 характеризовали методом UV-vis спектроскопии в сочетании с просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Анализом спектров ППР наночастиц [23, 24, 28]

оценивали структуру многочастичной системы – количество, размеры и дисперсность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе синтезировали ОС–СООAg с $M = 1.0 \times 10^3$ ($n = 10$), молекулярно-массовым распределением 1.1 и степенью функциональности $f = 0.84$ по методике [27, 29]. Реакцию прекурсора ОС–СООAg с эпоксидной смолой ЭД-20 проводили в термостатируемых кварцевых кюветках 2 мм UV-vis-спектрофотометра “Cary-50” при 75°C в диапазоне концентрации исходного карбоксилата ОС–СООAg 0.3–3.2 мас. %. Исходную реакцию смесь предварительно перемешивали в ультразвуковой ванне УЗВ-10/150-МП-РЭЛТЕК при 40, 60 и 65°C в течение 30 мин при каждой температуре. UV-vis-спектры регистрировали и обрабатывали с использованием программного обеспечения “Cary WinUV Bio Pack”. Полученные спектры ППР анализировали путем интегрирования и(или) разделения спектров на гауссовы пики.

Размеры наночастиц серебра оценивали методом ПЭМ на приборе JEM-2100 фирмы “JEOL” с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по точкам 0.19 нм. Образец для исследования готовили разбавлением эпоксидного золя наночастиц серебра толуолом с последующим высушиванием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии ПЭМ и гистограммы наночастиц серебра, синтезированных по реакции восстановления ОС–СООAg с ЭД-20 при исходных значениях концентрации прекурсора 0.3 [23] и 0.6 мас. %.

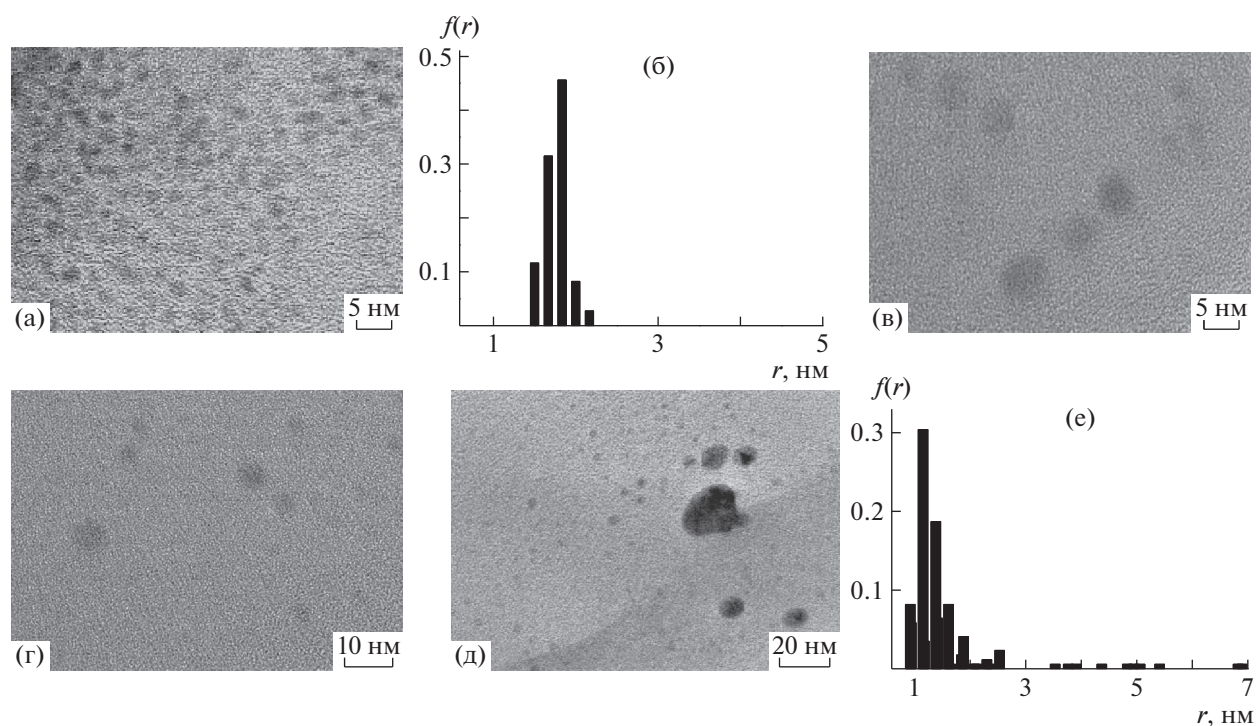


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ и гистограммы наночастиц серебра, полученных в реакции ОС–СООАг с ЭД-20. Исходные концентрации ОС–СООАг 0.3 (а, б) [23] и 0.6 мас. % (в–е); $T = 75^\circ\text{C}$.

Для улучшения разрешения на снимках ПЭМ образцы зольей эпоксидного связующего, модифицированного наночастицами серебра, получены при одинаковом разбавлении толуолом. При исходной концентрации карбоксилата 0.3 мас. % в эпоксиде наночастицы серебра имеют сферическую форму и размеры $r \approx 1.8 \pm 0.2$ нм (рис. 1а, 1б). Доля наночастиц с $r > 2.2$ нм пренебрежимо мала.

При увеличении исходной концентрации карбоксилата до 0.6 мас. % на микрофотографиях ПЭМ, выполненных в разном масштабе, наряду с мелкими сферическими наночастицами серебра наблюдаются и более крупные образования ($d \approx 3\text{--}20$ нм), в том числе, и неправильной формы (рис. 1в–1е). Принято рассматривать [21, 22] структурные образования, в которых среднее расстояние между частицами меньше или равно диаметру частиц (≤ 5 нм), как их агрегаты. На рис. 1в можно различить расстояние между частицами порядка половины диаметра и (или) нескольких диаметров частицы, соизмеримое с длиной олигостирилкарбоксилатного лиганда (≤ 2 нм) [30]. Неизменность размеров ($r \approx 1\text{--}2$ нм) и сферической формы индивидуальных наночастиц серебра при разбавлении эпоксидного связующего толуолом (рис. 1) свидетельствует о сохранении донорно-акцепторной связи лигандов с их поверхностью. Это означает, что крупные частицы представляют собой агрегаты индивидуальных наночастиц серебра и не являются результатом

коалесценции. Вероятно, что агрегаты образованы путем ван-дер-ваальсового взаимодействия олигомерных “хвостов” лигандных оболочек частиц. В зависимости от исходной концентрации ОС–СООАг и от количества наночастиц серебра формируется топологическая структура модифицированного связующего со случайным распределением агрегатов частиц по форме и размерам. Чем больше концентрация прекурсора и, соответственно, наночастиц серебра, тем выше вероятность образования агрегатов. Так, на рис. 1д можно наблюдать единичные агрегаты неправильной формы с размером ≥ 20 нм. При этом промежутки между частицами в таких агрегатах не видны из-за многослойности этих образований.

Для косвенной характеристики топологической структуры эпоксидного связующего, модифицированного наночастицами серебра, использован метод UV-vis спектроскопии. Спектры ППР являются результатом взаимодействия световой волны с электронами проводимости наночастиц. Для анализа реакционной системы использованы значения параметров спектров: оптическая плотность D_{max} , положение резонансного пика поглощения λ_{max} и ширина полосы спектра ППР на полувысоте (полуширина $W_{1/2}$). Оптическая плотность D_{max} характеризует объемную концентрацию наночастиц серебра, положение резо-

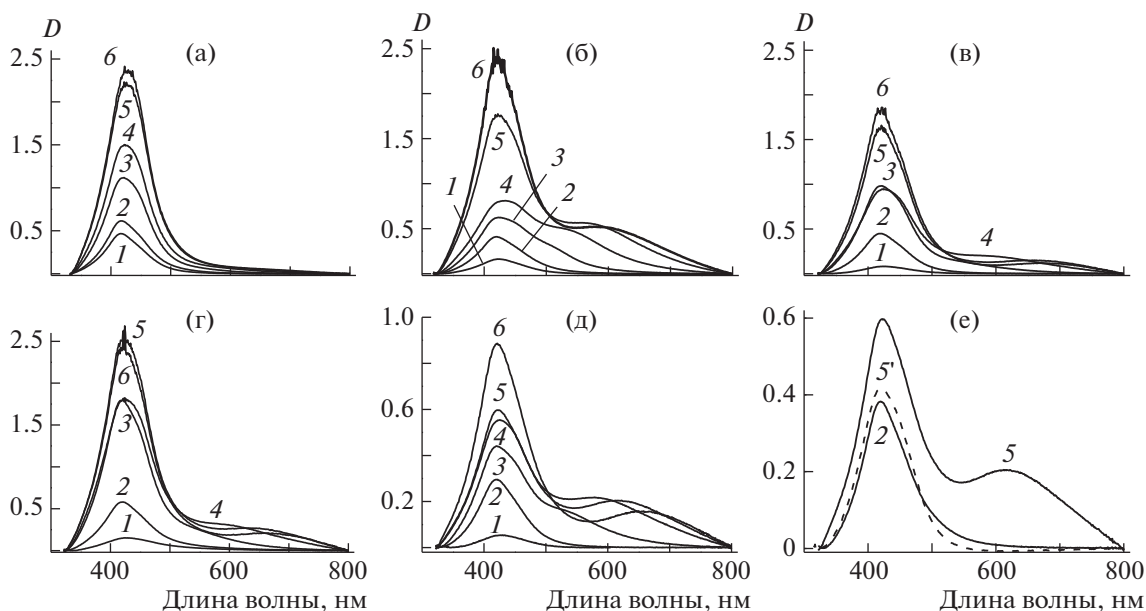


Рис. 2. Спектры ППР реакционной системы ЭД-20 с ОС–СООАг в зависимости от продолжительности реакции: 10 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5), 140 мин (6) и от исходной концентрации ОС–СООАг: 0.3 (а), 0.6 (б), 1.0 (в), 1.4 (г), 3.2 мас. % (д, е; 5 – спектр образца 5, разбавленного толуолом). $T = 75^\circ\text{C}$.

нансного пика поглощения λ_{max} , зависит от диэлектрической постоянной среды и размеров частиц, полуширина $W_{1/2}$ спектра ППР отражает электродинамическое взаимодействие электронов проводимости наночастиц, и, следовательно, связана с концентрацией и дисперсностью наночастиц серебра [21].

На рис. 2 показана эволюция спектров ППР реакционной системы ОС–СООАг с ЭД-20 в зависимости от концентрации исходного ОС–СООАг в диапазоне (0.3–3.2 мас. %) при $T = 75^\circ\text{C}$. Видно, что в процессе накопления наночастиц серебра в реакции восстановления ОС–СООАг эпоксидной смолой формы спектров изменяются в зависимости от количества образующихся частиц, т.е. как от исходной концентрации карбоксилата, так и от длительности реакции. При исходной концентрации ≤ 0.3 мас. % на спектрах ППР наблюдается узкий унимодальный пик (рис. 2а), высота которого D_{1max} характеризует накопление индивидуальных частиц. Полуширина $W_{1/2}$ и положение λ_{1max} этого пика в процессе реакции меняются незначительно: $W_{1/2} \approx 80\text{--}86$ нм и $\lambda_{1max} \approx 417\text{--}422$ нм. Величина $W_{1/2} \approx 80$ нм характерна для индивидуальных сферических наночастиц серебра с размерами $r \approx 1.8 \pm 0.2$ нм по данным ПЭМ [23, 24].

С ростом исходной концентрации карбоксилата и по мере накопления частиц происходит изменение формы спектра (рис. 2б–2е), выражающееся в уширении пика при λ_{1max} с последующим появлением второй моды при $\lambda_{2max} \geq 500$ нм, что, очевидно, связано с увеличением дисперсности

наночастиц серебра и образованием их агрегатов. При этом существенное изменение формы спектра начинается при исходной концентрации карбоксилата 0.6 мас. %. Как следует из рис. 2 и 3, чем выше исходная концентрация карбоксилата, тем больше красный сдвиг второй моды $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{2max} - \lambda_{1max}$.

Положение пика λ_{1max} практически не меняется в процессе реакции: $\lambda_{1max} \approx 420$ нм, в то время как при накоплении частиц положение пика λ_{2max} сдвигается в сторону длинных волн до некоторого предела λ_{2max}^∞ (рис. 3а), достигаемого при увеличении исходной концентрации карбоксилата (при концентрации карбоксилата 3.2 мас. % $\lambda_{2max}^\infty \approx 620$ нм; рис. 3б). При этом величина красного сдвига $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{2max} - \lambda_{1max}$ увеличивается от $\Delta\lambda_{2max}^\infty = 0$ нм при концентрации 0.3 мас. % до $\Delta\lambda_{2max}^\infty \approx 190$ нм при концентрации ОС–СООАг = 3.2 мас. %.

Аналогичные закономерности изменения спектров ППР с увеличением концентрации наночастиц серебра приведены в работах [7, 21, 22] для частиц, имеющих защитную лигандную оболочку и, соответственно, сохраняющих границы между частицами в процессе их концентрирования при накоплении. Особенностью настоящей исследуемой реакционной системы является формирование сферических наночастиц серебра, стабилизированных олигостирилкарбоксилатными лигандами. Оболочка, защищающая частицы, представляет собой олигостирильный радикал

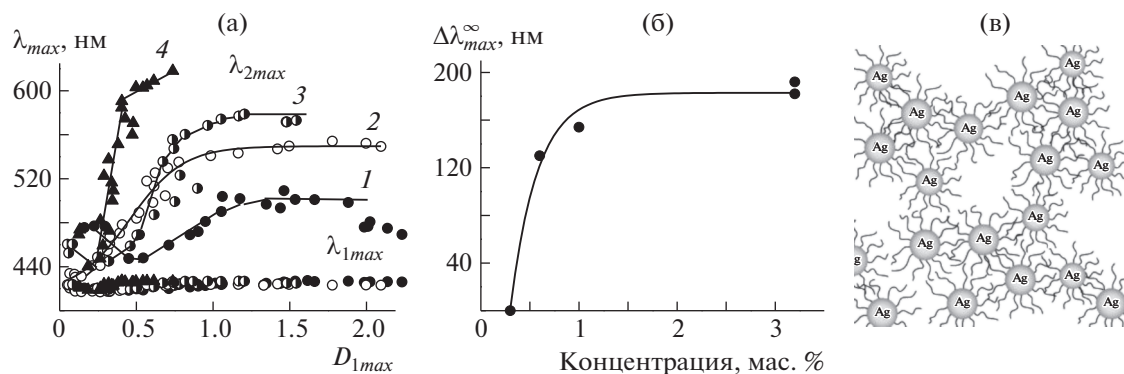


Рис. 3. Зависимости положения пиков λ_{1max} и λ_{2max} от оптической плотности D_{1max} в процессе накопления наночастиц серебра (а) и предельной величины красного сдвига $\Delta\lambda_{max}^{\infty}$ (б) от исходной концентрации ОС–СООАг 0.3 (1), 0.6 (2), 1.0 (3) и 3.2 мас. % (4); $T = 75^{\circ}\text{C}$. в – Характер распределения наночастиц серебра в эпоксидном связующем.

примерно из десяти звеньев, имеющий длину, сравнимую с аналогичными величинами для алкильных радикалов (миристинового и стеаринового) и равную $\approx 1.4\text{--}1.7$ нм [30]. При увеличении концентрации наночастиц серебра в исследуемом интервале минимальное расстояние между частицами составляет одну–две оболочки ($\sim 2.8\text{--}3.4$ нм). Наличие защитной оболочки уменьшает вероятность коалесценции частиц, и при концентрировании реакционной системы представляется более вероятным образование агрегатов, в которых эти частицы разделены границами из олигомерных лигандов, соединенных ван-дер-ваальсовыми связями (рис. 3в), т.е. своего рода набор агрегатов наночастиц, имеющих произвольные размеры и форму, распределенных в эпоксидной смоле. Очевидно, спектры ППР отражают именно такой характер топологической структуры связующего: происходит уширение, сдвиг полос в сторону длинных волн и расщепление индивидуальных резонансов, что является следствием роста электродинамического взаимодействия между наночастицами.

Иной характер имеют спектры ППР наночастиц в отсутствие лигандной оболочки, описанные в работах [31, 32]. Повышение концентрации наночастиц серебра, приводило к увеличению их размеров и уменьшению расстояния между ними, что сопровождалось сильным уширением спектра ППР и красным сдвигом, но без ярко выраженного расщепления спектров. Такой характер изменения спектров при увеличении концентрации наночастиц серебра авторы этих работ объясняют исчезновением границ между незащищенными наночастицами и их укрупнением, в том числе и по механизму коалесценции (Оствальдовского созревания [19, 20]) с образованием частиц, имеющих разные размеры, т.е. значительным увеличением дисперсности.

При синтезе наночастиц серебра из ОС–СООАг в среде ЭД-20 следует учитывать, что эпоксидная смола является реакционной средой и восстановителем одновременно. Наночастицы зарождаются, растут и локализуются преимущественно по концам диэпоксидного олигомера-восстановителя [23]. Диффузионные ограничения вязкой эпоксидной среды затрудняют делокализацию электронов частиц, соединенных ван-дер-ваальсовым взаимодействием карбоксилатных лигандов, что способствует, с одной стороны, образованию агрегатов наночастиц серебра, а с другой – препятствует сближению последних.

При разбавлении толуолом реакционной смеси наночастиц с эпоксидом (исходная концентрация ОС–СООАг равна 3.2 мас. %) второй пик λ_{2max} исчезает, и полоса ППР сужается до значения $W_{1/2} \approx 80$ нм, $\lambda_{1max} \approx 422$ нм (см. рис. 2д, 2е; спектры 5 и 5'), характерного для индивидуальных сферических наночастиц серебра. При этом оптическая плотность первого пика λ_{1max} снижается в соответствии с разбавлением. Полученный результат в сочетании с данными ПЭМ (см. рис. 1е) свидетельствует о разрушении агрегатов, образованных за счет ван-дер-ваальсовых связей между лигандами частиц.

Кинетические кривые накопления индивидуальных наночастиц серебра имеют характерный S-образный вид (рис. 4а). В начальный период реакции (~ 40 мин и $D_{1max} \approx 0.4$) скорость накопления частиц слабо зависит от исходной концентрации прекурсора (0.3–3.2%), что очевидно объясняется механизмом реакции, включающим лимитирующую стадию образования комплекса между карбоксилатной и эпоксидной группами [23]. При больших временах реакции наблюдается немонотонная зависимость роста оптической плотности от концентрации прекурсора. На начальной стадии реакции с увеличением концентрации

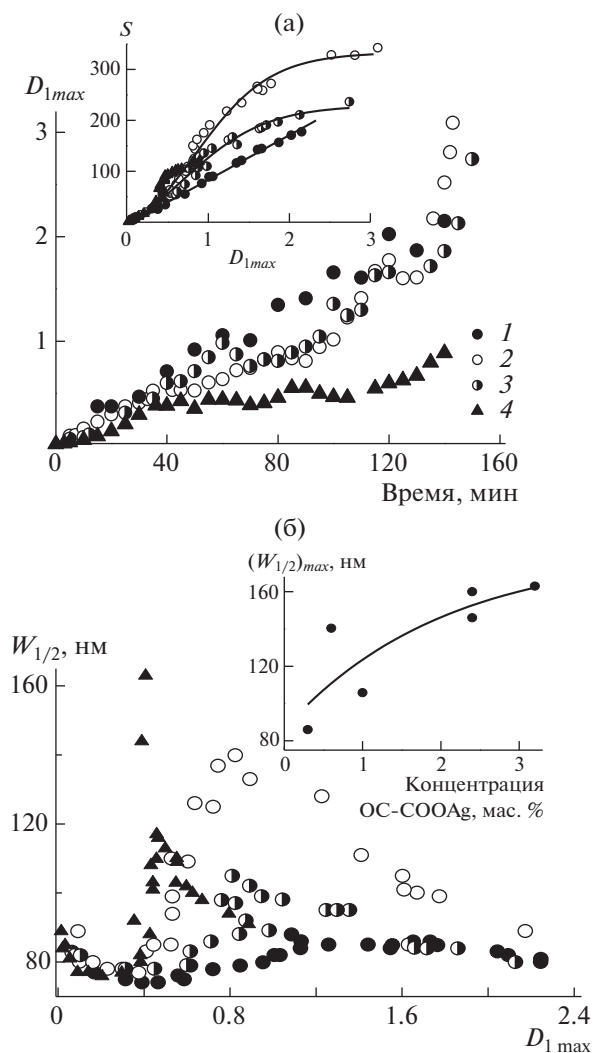


Рис. 4. Кинетические кривые накопления индивидуальных наночастиц серебра (а) и изменение полуширины спектральной полосы $W_{1/2}$ (б) от концентрации частиц D_{1max} при исходной концентрации ОС–COOAg 0.3 (1), 0.6 (2), 1.0 (3) и 3.2 мас. % (4) в реакции с ЭД-20; $T = 75^\circ\text{C}$. На вставке рис. 4а показана зависимость интегральной оптической плотности S в процессе накопления индивидуальных частиц D_{1max} при исходной концентрации ОС–COOAg 0.3 (1), 1.0 (2), 1.4 (3) и 3.2 мас. % (4); на вставке рис. 4б – зависимость $(W_{1/2})_{max}$ от исходной концентрации ОС–COOAg.

наночастиц серебра ($D_{1max} \leq 0.4$) изменение ширины на полувысоте $W_{1/2}$ интегральной спектральной полосы практически не зависит от исходной концентрации карбоксилата (рис. 4б), что характерно для формирования индивидуальных сферических наночастиц, имеющих малые размеры, когда $W_{1/2} \sim 1/r$ [22, 23].

При дальнейшем росте количества наночастиц серебра ($D_{1max} > 0.4$, время реакции > 40 мин) в реакционной системе полуширина пика ППР $W_{1/2}$ увеличивается до максимального значения $(W_{1/2})_{max}$ (рис. 4б), отличающегося для разных значений концентрации прекурсора: 0.3, 0.6, 1.0 и 3.2 мас. % – это 80, 140, 100 и 160 нм соответственно. Чем выше концентрация прекурсора и наночастиц серебра, тем больше максимальная величина $(W_{1/2})_{max}$ (рис. 4б, вставка) и выше скорость ее достижения.

Значение $W_{1/2}$ меняется симбатно (рис. 4б) с положением пика λ_{2max} (см. рис. 3), а именно, концентрация частиц, при которой наблюдается максимум $(W_{1/2})_{max}$, соответствует появлению второго пика λ_{2max} . На кинетической кривой накопления наночастиц серебра в это время (70–80 мин) наблюдается снижение количества индивидуальных частиц (D_{1max} ; рис. 4а). Моменты снижения D_{1max} на кинетических кривых накопления наночастиц серебра (рис. 4а), достижения максимальной величины уширения спектра $(W_{1/2})_{max}$ (рис. 4б) и появления второй моды в спектрах ППР λ_{2max} (см. рис. 3а, 3б) совпадают по времени (~ 70 –80 мин).

Приведенные кинетические закономерности можно объяснить возрастанием числа столкновений между наночастицами серебра с ростом концентрации последних. При этом происходит замедление их движения, а значит, растет взаимодействие между электронами проводимости, принадлежащими разным частицам, что выражается в уширении спектра ППР, свидетельствующем о начале образования и росте агрегатов частиц. Начало наблюдаемых изменений происходит при $D_{1max} \approx 0.4$ и времени реакции ~ 40 мин (рис. 4а). С этого момента в системе наряду с увеличением концентрации индивидуальных наночастиц серебра (D_{1max}) происходит формирование многочастичных агрегатов с произвольными размерами и формой (см. рис. 1в–1е). Чем выше исходная концентрация прекурсора, тем выше дисперсность системы и скорость достижения значения максимума $(W_{1/2})_{max}$ (рис. 4б, вставка). В момент достижения максимума $(W_{1/2})_{max}$ происходит расщепление спектра и появление второй моды при $\lambda_{2max} \geq 500$ нм (красный сдвиг), что, по-видимому, связано с образованием более крупных агрегатов (рис. 1д). Время достижения максимального значения $(W_{1/2})_{max}$ в точности совпадающее со снижением величины D_1 (70–80 мин), по-видимому, соответствует переходу индивидуальных наночастиц серебра в агрегаты [21, 22].

Таким образом, анализ спектров ППР позволил обнаружить начало формирования агрегатов и косвенно оценить топологическую структуру

эпоксидного связующего с наночастицами серебра.

На вставке рис. 4а приведены кинетические кривые накопления частиц, преобразованные в координатах $S-D_{1max}$ (S – интегральная оптическая плотность или площадь под спектральной кривой, D_{1max} – оптическая плотность, соответствующая концентрации накопленных индивидуальных частиц). Такие преобразованные кинетические кривые представляют зависимость общего количества серебра, восстановленного в металлическое, от концентрации накопленных индивидуальных наночастиц серебра при разных исходных значениях концентрации прекурсора. При концентрации ОС–COOAg 0.3 мас. % наблюдается линейная зависимость $S-D_{1max}$. С повышением исходной концентрации прекурсора линейная зависимость $S-D_{1max}$ превращается в сигмоидальную, что может подтверждать образование агрегатов, установленных методом ПЭМ (см. рис. 1в–1д). Наблюдаемое уменьшение интегральной оптической плотности с увеличением концентрации прекурсора, вероятно, можно объяснить уменьшением поверхности формирующихся агрегатов по сравнению с поверхностью индивидуальных наночастиц. Даже если предположить, что сечение поглощения одиночной частицы и агрегата одинаковые (коэффициент экстинкции не меняется, что само по себе не обязательно), то при образовании одного агрегата из раствора уводится несколько одиночных наночастиц серебра, что в конечном итоге может приводить к уменьшению интегральной оптической плотности. При этом видно, что скорость образования агрегатов растет с увеличением исходной концентрации прекурсора (вставка на рис. 4а, кривые 2 и 3). Данная закономерность коррелирует с характером изменения полуширины спектральной полосы $W_{1/2}$ (рис. 4б, вставка).

Очевидно, что наблюдаемые кинетические закономерности накопления наночастиц серебра и изменения полуширины $W_{1/2}$ спектров ППР от исходной концентрации карбоксилата имеют статистический характер, поскольку образование и распределение агрегатов по форме и размерам так же, как и расстояние между частицами внутри агрегатов меняются случайным образом [21, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами, формирующимися в эпоксидной смоле при низких значениях концентрации ОС–COOAg, является их сферическая форма, малые размеры и узкая дисперсность (полуширина пика ППР меньше 80 нм) [23, 24]. При увеличении исходной концентрации олигостирилкарбоксилата серебра выше 0.3 мас. %

накопление наночастиц сопровождается образованием за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия карбоксилатных лигандов статистического набора агрегатов, состоящих из сферических наночастиц серебра и имеющих произвольную форму и размеры. В агрегатах наночастицы разделены оболочками из лигандов, которые предотвращают их коалесценцию. Наличие агрегатов проявляется в уширении, расщеплении и красном сдвиге спектров ППР как результат усиления электродинамического взаимодействия электронов проводимости в наночастицах при увеличении их концентрации и сближении в пространстве. При этом расстояние между частицами, вероятно, ограничивается толщиной лигандной оболочки.

Предложенный в данной работе способ создания модифицированного наночастицами серебра эпоксидного связующего позволяет изменять его топологическую структуру путем варьирования концентрации исходного прекурсора. Модифицированное таким образом эпоксидное связующее, содержащее агрегаты наночастиц серебра, может служить для получения серебросодержащих эпоксидных нанокомпозитов. Следует отметить, что именно агрегаты [7, 19] наночастиц серебра проявляют ценные сенсорные оптические свойства, например работают как эффективные плазмонные антенны, усиливающие флуоресценцию.

Авторы работы выражают благодарность А.Н. Грищуку за синтез исходной олигостирилмонокарбоновой кислоты – прекурсора для синтеза ОС–COOAg.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-53-15016), а также по теме Госзадания № 0089-2019-0012 (№ ААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu H., Ma C., Gu J., Guo J., Yan X., Huang J., Zhang Q., Guo Z. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 5890.
2. Muller K., Bugnicourt E., Latorre M., Jorda M., Sanz Y.E., Lagaron J.M., Miesbauer O., Bianchin A., Hankin S., Bolz U., Perez G., Jesdinszki M., Linder M., Scheuerer Z., Castello S., Schmid M. // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 74.
3. Ranjgar A., Norouzi R., Zolanvari A., Sadeghi H. // Arm. J. Phys. 2013. V. 6. № 4. P. 198.
4. Pei J., Tao J., Zhou Y., Dong Q., Liu Z., Li Z., Chen F., Zhang J., Xu W., Tian W. // Sol. Energy Mater. Sol. C. 2011. V. 95. P. 3281.
5. Chen. F.-C., Wu J.-L., Lee C.-L., Hong Y., Kuo C.-H., Huang M.H. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 013305.

6. Guan Y., Chen X., Li F., Gao H. // Int. J. Adhes. Adhes. 2010. V. 30. P. 80.
7. Gill R., Tian L., Somerville W.R.C., Ru E.C.L., van Amerongen H., Subramaniam V. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 16687.
8. Wu H.P., Ge M.Y., Zhang G.Q., Wang Y.W., Jiang J. // Comp. Sci. Technol. 2007. V. 67. P. 1182.
9. Li Y., Moon K.-S.J., Wong C.P. // Nano-Bio-Electronic, Photonic and MEMS Packaging. Berlin: Springer Science+Business Media, LLC, 2010. P. 19.
10. Oh Y., Chun K.-Y., Lee E., Kimab Y.-J., Baik S. // RSC J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3579.
11. Dorigato A., Giusti G., Bondioli F., Pegoretti A. // EXPRESS Polym. Lett. 2013. V. 7. № 8. P. 673.
12. Bjorneklett A., Halbo L., Kristiansen H. // Int. J. Adhes. Adhes. 1992. V. 12. № 2. P. 99.
13. Suriatti G., Mariatti M., Azizian A. // Polym. Bull. 2013. V. 70. № 1. P. 311.
14. Pashayi K., Fard H.R., Lai F., Iruvanti S., Plawsky J., Borca-Tasuc T. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 10. P. 104310.
15. Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Dzhavadyan E.A., Torbov V.I., Dremova N.N., Pomogailo A.D. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 3. P. 304.
16. Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Спириин М.Г., Джардималиева Г.И., Иржак В.И. // Вестн. Казанского гос. технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 16. С. 10.
17. Roy B., Bharali P., Konwar B.K., Karak N. // Bioresour. Technol. 2013. V. 127. P. 175.
18. Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. // Plasmonics. 2007. V. 2. P. 107.
19. dell'Erba I.E., Martinez F.D., Hoppe C.E., Elicabe G.E., Ceolin M., Zucchi I.A., Schroelder W.F. // Langmuir. 2017. V. 33. P. 10248.
20. Irzhak T.F., Irzhak V.I. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 6. P. 791.
21. Kreibig U. Optical Properties of Metal Clusters / Eds by U. Kreibig, M. Vollmer. Berlin: Springer, 1995. P. 533.
22. Kreibig U., Gartz M., Hilger A., Hovel H., Quinten M., Wagner D., Dittbacher H. // Functional Properties of Nanosructured Materials / Eds by R. Kassing, P. Petkov, W. Kulish, C. Popov. Berlin: Springer, 2006. P. 75. V. 223.
23. Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Khodos I.I., Grishchuk A.A., Estrin Y.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 537.
24. Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A., Estrina G.A., Estrin Y.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 608.
25. Solov'ev M.E., Irzhak V.I. // Colloids J. 2015. V. 77. P. 353.
26. Solov'ev M.E., Irzhak T.F., Irzhak V.I. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 1642.
27. Zhong X. Fu, Eisenberg Adi // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 1751.
28. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света маленькими частицами / Пер. с англ. З.И. Фейзулина, А.Г. Виноградова, Л.А. Апресяна. М.: Мир, 1986. С. 664.
29. Gur'eva L.L., Tkachuk A.I., Kuzub L.I., Estrina G.A., Knerel'man E.I., Khodos I.I., Rozenberg B.A. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3. P. 139.
30. Hagasava H., Maruyama M., Komatsu T., Isoda S., Kobayashi T. // Phys. Stat. Sol. 2002. V. 191. № 1. P. 67.
31. Heilmann A., Kanprath G., Hopfe V. // J. Phys. D. 1988. V. 21. P. 986.
32. Takele H., Greve H., Pochstein C., Zaporojtchenko V., Faupel F. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 3499.