

УДК 541.64:546.57

## ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА С ОЛИГОСТИРИЛКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2022 г. Л. Л. Гурьева<sup>а,\*</sup>, Л. И. Кузуб<sup>а</sup>, А. Е. Тарасов<sup>а</sup>, А. А. Гришук<sup>а</sup>,  
В. И. Торбов<sup>а</sup>, Н. Н. Дремова<sup>а</sup>, Э. Р. Бадамшина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка, Московская обл., пр. ак. Семенова, 1, Россия

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

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Методами СЭМ, UV-vis-спектроскопии и ДСК исследованы закономерности формирования, структура и свойства эпоксидных нанокмполитов, синтезируемых при отверждении 4,4'-диаминодифенилметаном и триэтиламиноэпоксидных связующих ЭД-20, модифицированных сферическими малоразмерными ( $r \sim 2$  нм) узкодисперсными наночастицами серебра с олигостирилмонокрбоксилатными лигандами. Предельная исходная концентрация олигостирилмонокрбоксилата серебра в модифицированном связующем, при которой в нанокмполитах реализуется равномерное распределение наночастиц серебра ( $r \sim 8\text{--}20$  нм), составляет 2.5 мас. %. Наночастицы серебра незначительно понижают температуру стеклования и не влияют на механические характеристики эпоксидных нанокмполитов. Теплофизические характеристики нанокмполитов зависят от топологии эпоксидной матрицы.

DOI: 10.31857/S2308113922020103

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность создания и изучения мультифункциональных полимерных нанокмполитов с наночастицами благородных металлов, в частности с наночастицами серебра, возрастает с развитием современных высоких технологий [1, 2]. Во многих случаях для создания нанокмполитов используют эпоксидную матрицу в силу ее высоких эксплуатационных характеристик, малой усадки, оптической прозрачности и других полезных свойств. Благодаря чему эпоксидные полимерные композиты широко применяют в различных отраслях промышленности для производства оптоэлектронных, аэрокосмических, энергетических, электро- и термопроводящих систем [3, 4].

Уникальные оптические свойства многократного поверхностного усиления сигнала спектров комбинационного рассеяния, обусловленного высокоразвитой поверхностью и поверхностным плазмонным резонансом (ППР) наночастиц серебра, определяют их применение в оптоэлектронике. Полимерные нанокмполиты с наночастицами серебра могут быть использованы в качестве оптических сенсоров и слоев в светочувствительных солнечных батареях для увеличения их эффективности [5–7]. Наночастицы серебра в составе сложных композитов повышают эксплуатационную эффективность суперконденсаторов [8–10], увеличивают электропроводность [11, 12] и термопроводность [13, 14] эпоксидных нано-

комполитных адгезивов. В работах [15, 16] сообщено об увеличении модуля упругости эпоксидного нанокмполита с наночастицами серебра. Авторы работы [17] использовали эпоксидные нанокмполиты, наполненные наночастицами серебра в концентрации 0.1–3.0 мас. %, в качестве покрытия стали, обнаружив его антикоррозионные и самозаживляющие свойства.

Получение наночастиц серебра и полимерных нанокмполитов сложный процесс, который связан с проблемами стабилизации узкого распределения наночастиц серебра, способных к окислению и легкой агрегации в растворах [1]. Это затрудняет их применение в оптоэлектронных устройствах, поскольку оптические свойства нанокмполитов с благородными металлами связаны с их структурой, зависящей от наполнения полимерной матрицы наночастицами [18]. В связи с чем для практического применения полимерных нанокмполитов с наночастицами серебра необходимо варьировать коэффициент их наполнения последними.

Наночастицы серебра в основном получают реакцией восстановления мало совместимого с органическими связующими нитрата серебра различными восстановителями (NaBH<sub>4</sub>, гидразины, глюкоза и т.д.) с использованием добавок ПАВ для стабилизации образующихся наночастиц серебра [19, 20]. При этом образуются крупные частицы с размерами >40 нм и широкой дисперсностью за счет их коалесценции [18]. Полу-



Последующая реакция восстановления иона  $\text{Ag}^+$  в ядрах обратных мицелл до нейтрального атома серебра  $\text{Ag}^0$ , образование зародышей наночастиц серебра  $(\text{Ag}^0)_n$  (в) и их последующий рост в наночастицах серебра путем самосборки ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0 \rightarrow (\text{Ag}^0)_n$ ) происходит по концам диэпоксидного олигомера и (или) по олигомерной цепи ЭД-20 [26, 27].

Наночастицы серебра, получаемые из таких прекурсоров, стабилизированы оболочкой из карбоксилатных лигандов, что позволяет не вводить в систему дополнительные стабилизирующие ПАВ и другие вещества, а также обеспечивает монодисперсность наночастиц с радиусом  $\leq 10$  нм [25–27]. Механизм формирования наночастиц серебра через образование кластеров треугольной и тетраэдрической структуры ранее был предложен в теоретических работах, например [29].

Изучая кинетику и механизм реакции восстановления ОС–СООАг диэпоксидом с образованием наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами, мы использовали малую концентрацию прекурсора ОС–СООАг и, соответственно, наночастиц серебра [26]. Расширить диапазон концентрации наночастиц серебра в нанокompозитах, в зависимости от их применения, представляет интерес, так как концентрация наночастиц определяет топологическую структуру нанокompозитов. Так, работа [27] посвящена исследованию концентрационной зависимости процесса формирования наночастиц серебра в эпоксидной смоле без добавления отвердителя. Показано, что в результате реакции ОС–СООАг с ЭД-20 при исходных значениях концентрации первого компонента  $\leq 0.6$  мас. % образуются диспергированные в олигомере индивидуальные сферические малоразмерные ( $r \sim 2$  нм) узкодисперсные наночастицы серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами [27]. При исходных значениях концентрации ОС–СООАг  $\geq 0.6$  мас. % в реакционной смеси, кроме наночастиц серебра, образуются их агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий лигандов.

Цель настоящей работы – исследовать процесс образования эпоксидных нанокompозитов с наночастицами серебра в широком диапазоне концентрации исходного прекурсора ОС–СООАг для увеличения содержания наночастиц серебра в нанокompозитах. Одним из путей получения нанокompозитов и карбоксилатных прекурсоров является метод *in situ* [15, 16]. Однако недостатком такого метода является тормозящее влияние нарастающей вязкости отверждающейся системы на формирование наночастиц серебра на любой стадии. При этом нанокompозиты содержат, наряду с индивидуальными сферическими наночастицами серебра, большое количество их агрегатов [15]. Чтобы решить поставленную задачу,

необходимо избежать тормозящего влияния растущей вязкости отверждающейся эпоксидной системы на лимитирующую стадию образования комплекса карбоксилата с эпоксидом, что, очевидно, приведет к увеличению концентрации и равномерному распределению наночастиц серебра в эпоксидной матрице.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксициановую смолу ЭД-20 (содержание эпоксидных групп по данным титрования 22.6%, что соответствует значению  $M = 385$ ), а также отвердители 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) и триэтиламин (ТЭА) фирмы “Aldridge” использовали без дополнительной очистки.

### Методы синтеза

Прекурсор олигостирилмонокарбоксилат серебра ( $M = 1000$ ,  $MPP = 1.1$ , степень функциональности  $f = 0.84$ ) получали по методике работы [25]. Синтез наночастиц серебра осуществляли по реакции восстановления ОС–СООАг эпоксидной смолой ЭД-20 при 75–80°C и интенсивном перемешивании после предварительной обработки реакционной смеси в ультразвуковой ванне “УЗВ-10/150-МП-РЭЛТЕК” при температуре 40, 60 и 65°C в течение 30 мин при каждом значении. В результате реакции образуется состоящая из эпоксидной смолы ЭД-20, синтезированных наночастиц серебра и непрореагировавшего прекурсора ОС–СООАг реакционная смесь, называемая модифицированным эпоксидным связующим.

Образцы эпоксидных нанокompозитов с наночастицами серебра для физико-механических испытаний приготавливали в виде отвержденных пленок толщиной 1 мм или стандартных лопаток (размер 5 × 50 мм). В реактор с предварительно подготовленным модифицированным связующим, состоящим из эпоксидной смолы ЭД-20, наночастиц серебра, их агрегатов и непрореагировавшего прекурсора ОС–СООАг, добавляли отвердители ДАДФМ или ТЭА, после чего вакуумировали при интенсивном перемешивании и нагревании. Далее реакционную массу выливали в пресс-форму и проводили реакцию отверждения в термощкафу по обеспечивающим предельную конверсию эпоксидных групп стандартным ступенчатым температурным режимам: для отвердителя ДАДФМ при соотношении аминных и эпоксидных групп 1 : 1 отверждение осуществляли в течение 3 ч при 100°C и 3 ч при 160°C, для отвердителя ТЭА (3 мас. %) отверждение осуществляли 5 ч при 70°C и 3 ч при 130°C.

### Методы анализа

Процесс накопления наночастиц серебра в объеме модифицированных связующих и пространственно сшитых эпоксидных наноконструктов регистрировали по спектрам ППР на UV-vis-спектрофотометре “Сary-50”.

Форму и размеры наночастиц серебра в модифицированных связующих определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе “JEM-2100” (“JEOL”) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по точкам 0.19 нм. Образец для исследования готовили разбавлением эпоксидного золь наночастиц серебра толуолом с последующим высушиванием.

Характеризацию наночастиц серебра в образцах отвержденных эпоксидных наноконструктов в виде пленок или блоков осуществляли методом СЭМ на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе “Zeiss SUPRA 25” с напылением образцов углеродом.

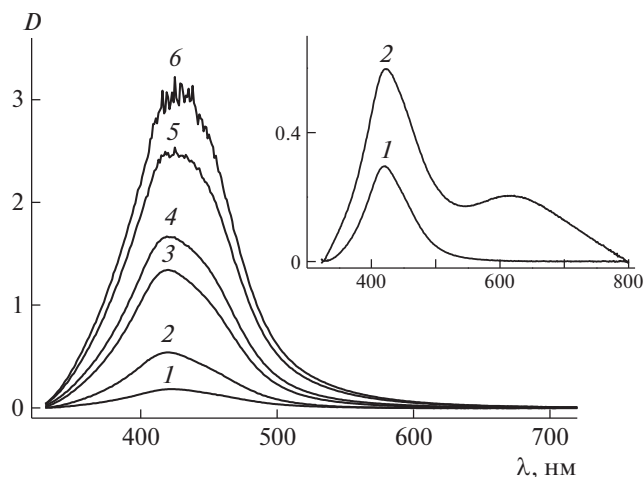
Температуру стеклования наноконструктов определяли методом ДСК на калориметре “Mettler Toledo Star System” при скорости сканирования температуры 5 град/мин.

Физико-механические свойства наноконструктов измеряли на универсальной испытательной машине “ZWICK TC-FR 010 TH Material Testing Machine-testControl”.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе вместо метода *in situ* для введения наночастиц серебра в эпоксидную матрицу было предложено в качестве модифицированного связующего использовать предварительно приготовленную реакционную смесь, образующуюся в результате реакции прекурсора ОС–СООAg с диэпоксидом ЭД-20. Для выяснения влияния топологии эпоксидной матрицы на формирование наночастиц серебра отверждение модифицированного связующего проводили по поликонденсационному (отвердитель ДАДФМ) и полимеризационному (отвердитель ТЭА) механизмам [30]. Закономерности формирования эпоксидных наноконструктов с наночастицами серебра, форма, размеры, дисперсность, распределение частиц в объеме композитов и их свойства исследовали методами СЭМ, UV-vis-спектроскопии и ДСК в зависимости от исходной концентрации прекурсора ОС–СООAg в модифицированном связующем.

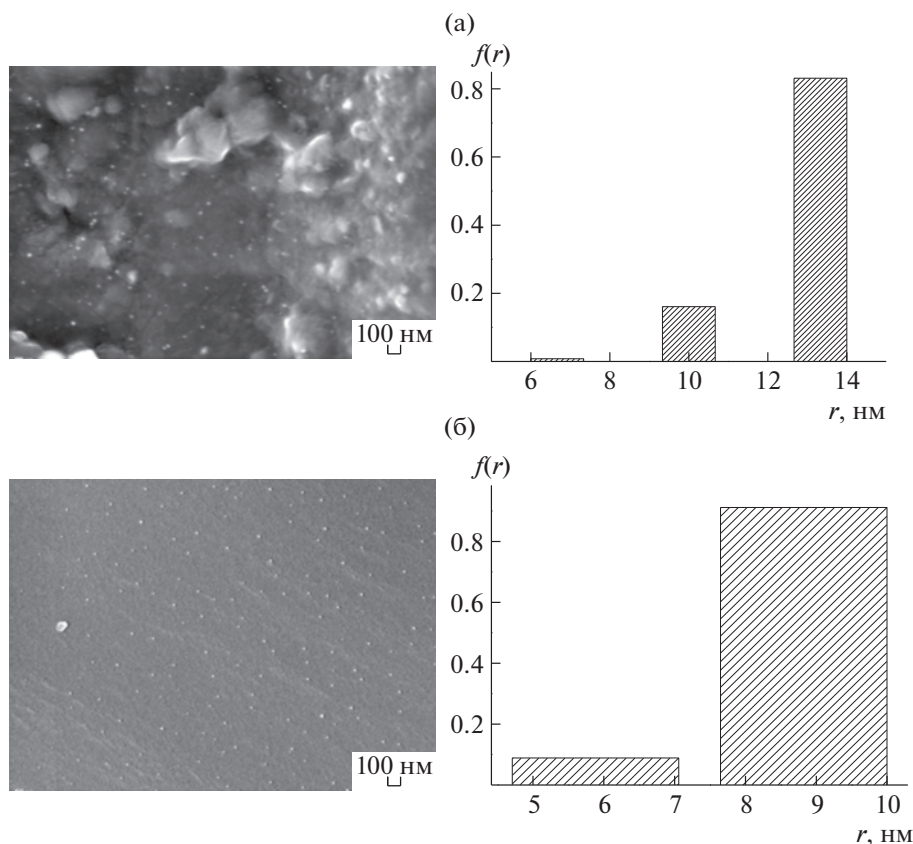
На рис. 1 приведены спектры ППР накопления наночастиц серебра в предварительной реакции восстановления ОС–СООAg в эпоксидной смоле при формировании модифицированного эпоксидного связующего. Спектры снимали в кювете 2 мм спектрофотометра; регистрацию останавливали при достижении величины опти-



**Рис. 1.** Спектры ППР накопления наночастиц серебра в реакционной системе ЭД-20 с ОС–СООAg. Время реакции 32 (1), 62 (2), 92 (3), 107 (4), 122 (5), 142 мин (6); исходная концентрация ОС–СООAg 0.3 мас. %. На вставке показаны спектры ППР при исходной концентрации ОС–СООAg 3.2 мас. % и времени реакции 10 (1) и 90 мин (2) [27];  $T \sim 75^\circ\text{C}$ .

ческой плотности  $D_{1max} \sim 3$  для пика на длине волны  $\lambda_{1max} = 424$  нм, с шириной на полувысоте  $W_{1/2} \sim 80\text{--}85$  нм. На этой стадии в полученные модифицированные связующие, состоящие из смолы ЭД-20, наночастиц серебра, их агрегатов и непрореагировавшего прекурсора ОС–СООAg добавляли отвердители (ДАДФМ или ТЭА). При этом с первичным амином ДАДФМ протекала реакция поликонденсации эпоксидного олигомера, а с третичным амином ТЭА – реакция полимеризации [30]. Агрегаты наночастиц серебра в модифицированном связующем, как правило, образуются при исходной концентрации прекурсора  $\geq 0.6$  мас. % [27] и в спектре ППР отражаются широким пиком  $\lambda_{2max} \sim 500\text{--}700$  нм (вставка на рис. 1).

В результате отверждения модифицированных связующих образуются эпоксидные наноконструкты, наполненные наночастицами серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами. Закономерности формирования наночастиц серебра и наноконструктов из модифицированного связующего относили к исходной концентрации прекурсора. Процесс образования эпоксидного наноконструкта с наночастицами серебра включает приводящие к накоплению частиц параллельные реакции ОС–СООAg как с диэпоксидом [26, 27], так и с аминами ДАДФМ и ТЭА [31], а также одновременную реакцию отверждения эпоксидной смолы аминами с образованием сетчатого полимера в качестве матрицы. Механизм формирования наночастиц серебра в реакциях восстановления ОС–СООAg электронодонорным амином [31] такой же, как и с эпоксидом [27, 28].



**Рис. 2.** Микрофотографии СЭМ и гистограммы наночастиц серебра в объеме эпоксидных нанокомпозитов, полученные методом *in situ* в системе ЭД-20 + ОС–СООAg (концентрация 0.3 мас. %) + ТЭА (а) и из модифицированного связующего ЭД-20 + наночастицы серебра + ОС–СООAg (концентрация 0.8 мас. %), отвердитель ТЭА (б).

Таким образом, при формировании нанокомпозитов количество наночастиц серебра должно суммироваться за счет реакций олигостирилмонокарбоксилата серебра и с эпоксидом, и с амином. Однако возрастание вязкости при отверждении эпоксидной системы, очевидно, может замедлять параллельный процесс формирования наночастиц серебра [16], а скорость формирования сетчатой матрицы может быть больше скорости образования наночастиц серебра. Логично предположить, что формирование эпоксидного нанокомпозита из предварительно приготовленных модифицированных связующих, в которых ОС–СООAg хотя бы частично уже превращен в наночастицы серебра, может уменьшить влияние нарастающей вязкости отверждающейся системы на формирование наночастиц серебра и обеспечить увеличение их количества, а также равномерное распределение в объеме полимерной матрицы по сравнению с методом *in situ* [15, 16]. Поэтому способ получения нанокомпозитов из модифицированного связующего позволит расширить диапазон исходной концентрации ОС–СООAg и выяснить его предельно возможную концентрацию при формировании нанокомпозитов,

а также зависимость их свойств от концентрации прекурсора.

На рис. 2а для сравнения представлены микрофотографии СЭМ эпоксидного нанокомпозита, полученного методом *in situ*, когда наночастицы серебра формировались из прекурсора (исходная концентрация ОС–СООAg 0.3 мас. %) в процессе отверждения немодифицированной исходной смеси ЭД-20 + ОС–СООAg + ТЭА. Очевидная неоднородность такого нанокомпозита, в котором присутствует нерастворенный монокарбоксилат серебра с наночастицами серебра на его поверхности и индивидуальные узкодисперсные частицы размером  $r \sim 13\text{--}14$  нм в объеме эпоксидной матрицы, свидетельствует, что процесс отверждения ЭД-20 закончился раньше полного превращения карбоксилата в наночастицы серебра. Вместе с тем нанокомпозиты, полученные отверждением модифицированного связующего триэтиламинном, демонстрируют равномерное распределение наночастиц серебра в объеме (рис. 2б). На рис. 2 видно, что во всех нанокомпозитах наночастицы серебра индивидуальные, имеют сферическую форму, расстояние между ними превышает их диаметр ( $r \sim 13\text{--}14$  нм). Гистограм-

ма нанокompозита, полученного методом *in situ* (рис. 2а), демонстрирует, что средний размер наночастиц серебра в нанокompозите в  $\sim 10$  раз выше, чем в исходном модифицированном связующем, в котором частицы, по данным ПЭМ, имеют сферическую форму со средним радиусом  $1.8 \pm 0.2$  нм [26].

Влияние исходной концентрации прекурсора в пределах 0.3–10.0 мас.% в модифицированных связующих на процесс формирования наночастиц серебра и нанокompозита, а также их свойства были исследованы на примерах нанокompозитов со структурно равномерной поликонденсационной сетчатой матрицей (отвердитель ДАДФМ). Так, на рис. 3 приведены микрофотографии и гистограммы наночастиц серебра нанокompозитов, полученных отверждением модифицированных эпоксидных связующих диаминодифенилметаном. Видно, что предварительная модификация связующего при концентрации карбоксилата  $\leq 2.5$  мас.% способствует более полному, по сравнению с методом *in situ* (см. рис. 2а), превращению карбоксилата в наночастицы серебра за время отверждения эпоксиды, увеличению концентрации и равномерному распределению частиц в композите. Небольшая часть наночастиц серебра локализована на поверхности отдельных нерастворенных остатков монокарбоксилата серебра (вставка на микрофотографии рис. 3а). Изменение формы наночастиц серебра при отверждении модифицированного связующего не происходит. Вместе с тем агрегаты наночастиц серебра, присутствующие в модифицированном связующем при исходных значениях концентрации карбоксилата  $\geq 0.6$  мас.% (вставка на рис. 1) и образованные за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий лигандов [27], после отверждения разрушаются и превращаются в индивидуальные частицы.

Увеличение исходной концентрации ОС–СООАг  $\geq 2.5$  мас.% при приготовлении модифицированного связующего приводит к увеличению в матрице нанокompозита доли карбоксилата, не восстановленного за время отверждения эпоксиды (микрофотография на рис. 3г). При этом наночастицы серебра в объеме эпоксидной матрицы сохраняют свою индивидуальность и сферическую форму.

Анализ гистограмм рис. 3 наночастиц серебра в полученных нанокompозитах с ростом исходной концентрации монокарбоксилата серебра в модифицированном связующем демонстрирует небольшое увеличение размеров индивидуальных наночастиц серебра  $r \sim$  от 8–12 до 20–22 нм при соответствующих значениях концентрации ОС–СООАг 0.3 и 10.0 мас.%. Тенденция к небольшому укрупнению наночастиц серебра с ростом исходной концентрации прекурсора косвенно подтверждается уширением пиков в спектрах ППР

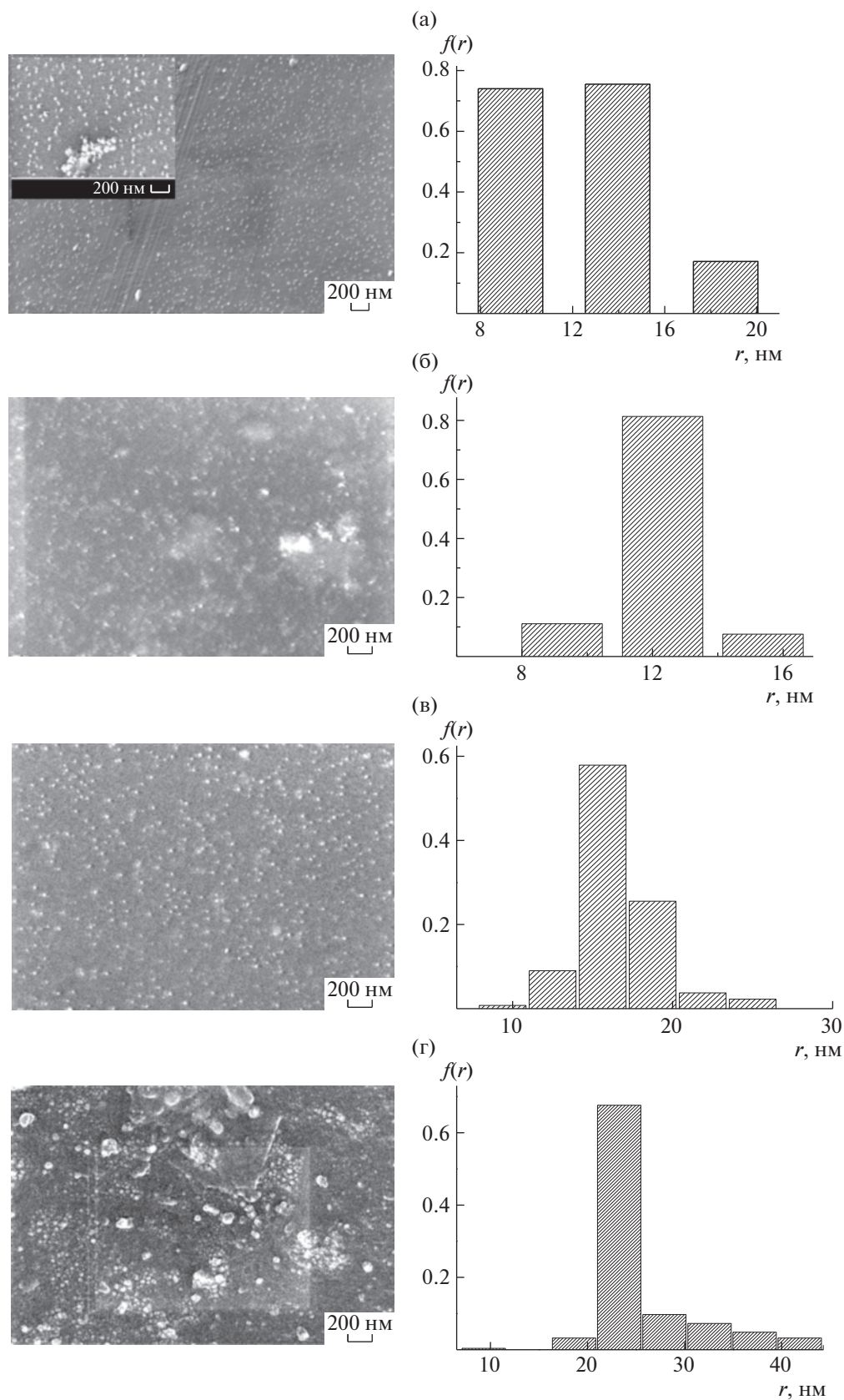
пленок нанокompозитов с частицами, полученных отверждением модифицированных эпоксидных связующих при возрастающих исходных значениях концентрации карбоксилата в пределах 0.3–1.4 мас.% (рис. 4). Спектры ППР наночастиц серебра отвержденных пленок нанокompозитов (рис. 4а–4в) и неотвержденных модифицирующих связующих (рис. 1) отличаются. Положение максимума пика наночастиц серебра в нанокompозите несколько выросло ( $\lambda_{1max} \sim 436$  нм) по сравнению со связующим ( $\lambda_{1max} \sim 424$  нм). Второй широкий пик  $\lambda_{2max} \sim 500$ –700 нм, наблюдаемый в спектрах неотвержденных модифицированных связующих и ответственный за присутствие агрегатов наночастиц серебра при исходных значениях концентрации прекурсора ОС–СООАг  $> 0.6$  мас.% (рис. 1, вставка) [27], в процессе отверждения постепенно сужается, смещается влево и исчезает, что можно объяснить разрушением агрегатов, которые превращаются в индивидуальные наночастицы серебра при протекании параллельных реакций восстановления карбоксилата серебра эпоксидом и амином. Вероятно, в процессе отверждения и формирования сетчатой эпоксидной матрицы меняется динамическое взаимодействие электронных оболочек наночастиц серебра, ответственное за пик  $\lambda_{2max} \sim 500$ –700 нм [18].

С ростом исходной концентрации прекурсора (0.3–1.4 мас.%) в связующем ширина на полувысоте  $W_{1/2}$  пика спектральной полосы  $\lambda_{1max} \sim 436$  нм нанокompозитов увеличивается от  $\sim 60$  до  $\sim 80$  нм (рис. 4г). Такая величина характерна для индивидуальных сферических наночастиц серебра, имеющих малые размеры (до 20 нм) и узкое распределение по размерам, когда  $W_{1/2} \sim 1/r$ , и ее увеличение в указанных пределах может быть результатом небольшого укрупнения сферических наночастиц серебра [18, 26].

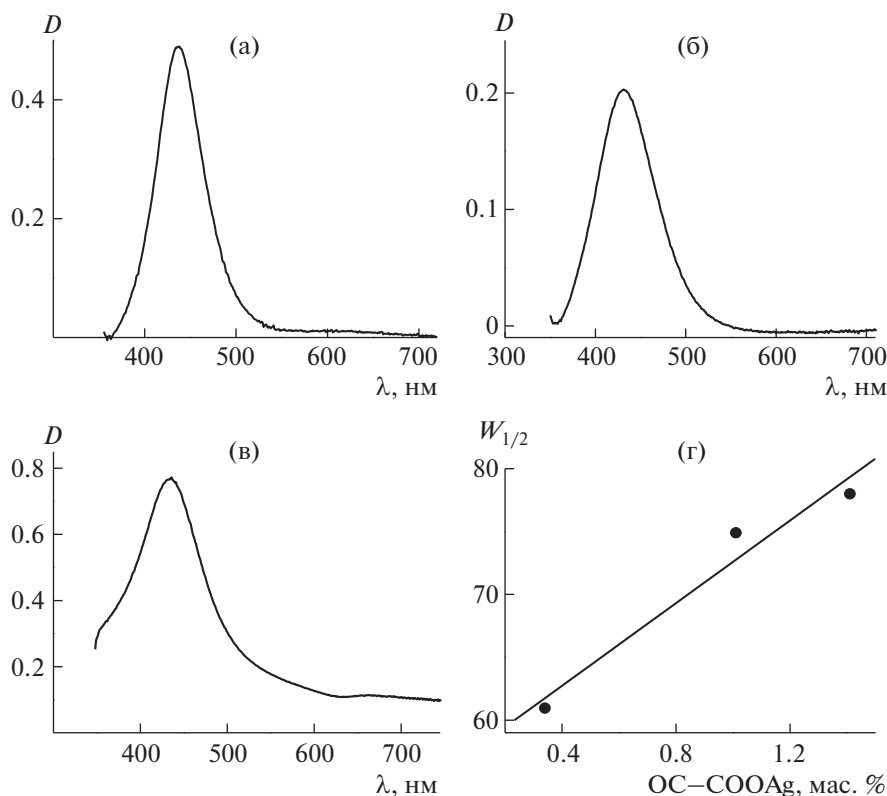
#### *Физико-химические свойства нанокompозитов*

Термограммы ДСК и зависимости температуры размораживания локальной подвижности  $T$  нанокompозитов, полученных отверждением модифицированных эпоксидных связующих диаминодифенилметаном и триэтиламинном, представлены на рис. 5.

Равномерно структурированный сетчатый полимер, образованный по механизму реакции поликонденсации диэпоксиды с ДАДФМ [30], демонстрирует незначительное понижение (на  $\sim 5^\circ\text{C}$ ) температуры стеклования  $T_c$  (рис. 5а и 5б, кривые 1) при увеличении исходной концентрации ОС–СООАг в модифицированном связующем до 2.5 мас.%, что свидетельствует о слабом влиянии наночастиц серебра на подвижность плотно упакованных межузловых цепей. Увели-



**Рис. 3.** Микрофотографии СЭМ и гистограммы наночастиц серебра в объеме эпоксидных нанокompозитов, полученных из модифицированных связующих ЭД-20 + наночастицы серебра + ОС-СООAg. Концентрация ОС-СООAg 0.3 (а), 1.1 (б), 2.5 (в), 10.0 мас. % (г); отвердитель ДАДФМ.



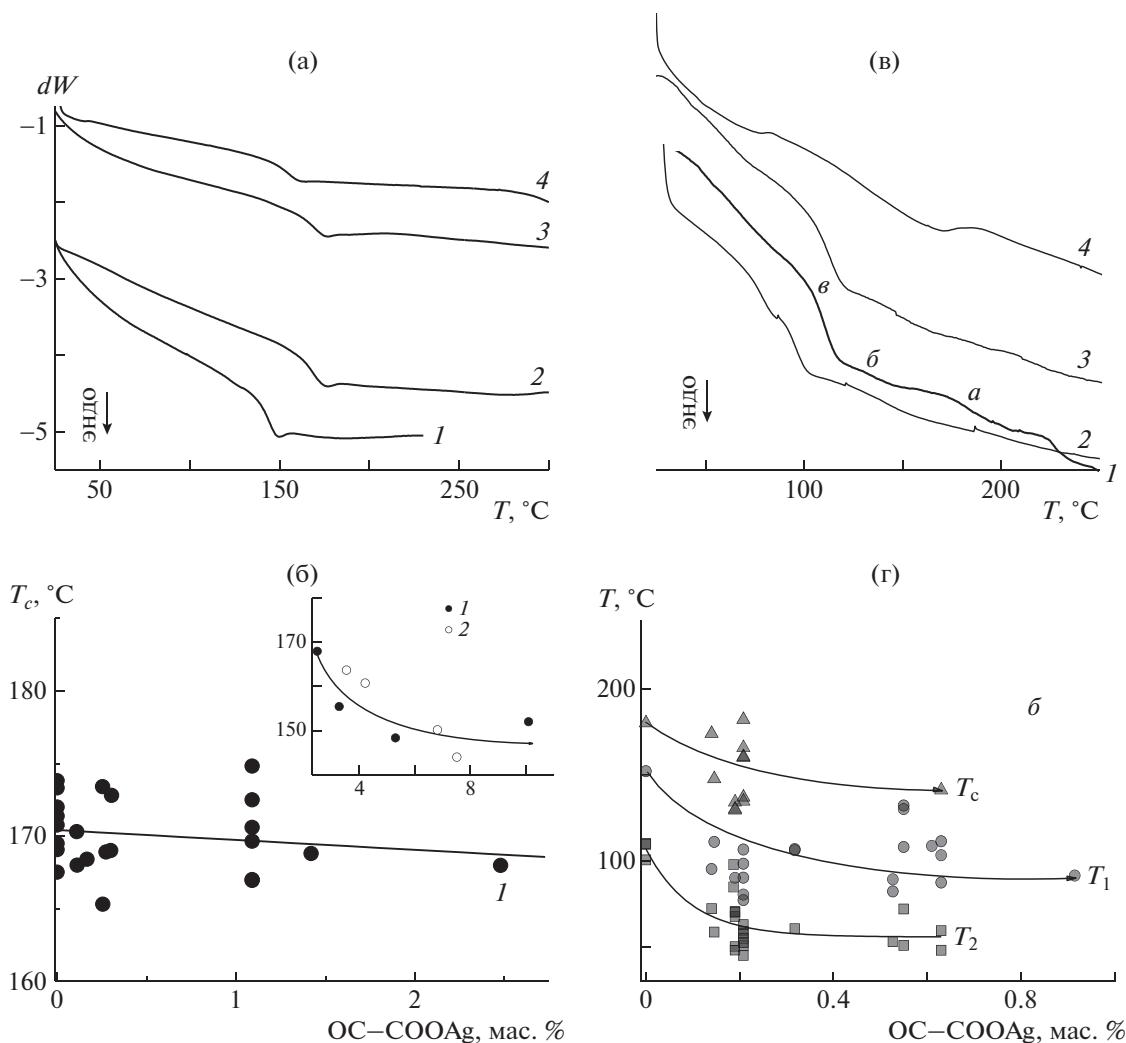
**Рис. 4.** Спектры ППР эпоксидных нанокomпозитов, синтезированных из модифицированных связующих ЭД-20 + наночастицы серебра + ОС-СООAg при концентрации последнего 0.3 (а), 1.0 (б) и 1.4 мас. % (в); г – зависимость ширины на полувысоте  $W_{1/2}$  пика спектральной полосы  $\lambda_{1max} \sim 436$  нм нанокomпозитов от исходной концентрации ОС-СООAg в модифицированном связующем; отвердитель ДАДФМ.

чение исходной концентрации прекурсора в модифицированном связующем  $\geq 2.5$  мас. % приводит к резкому понижению  $T_c$  от  $\sim 170$  до  $\sim 150^\circ\text{C}$  (вставка на рис. 5б), что, очевидно, можно объяснить пластифицирующим влиянием непрореагировавшего олигомерного ОС-СООAg в готовом нанокomпозите (см. рис. 3г). Такое объяснение подтверждается исследованием нанокomпозита с добавками в модифицированное связующее 1.4–6.6 мас. % олигостирилмонокарбоксилата натрия (ОС-СООNa) вместо ОС-СООAg, которые показали аналогичное понижение  $T_c$  (рис. 5а и вставка на рис. 5б). Таким образом, наполнение нанокomпозитов, имеющих поликонденсационную матрицу, следует ограничить исходной концентрацией ОС-СООAg в модифицированном связующем  $\leq 2.5$  мас. %, для получения равномерного распределения наночастиц серебра.

На термограммах ДСК эпоксидного сетчатого полимера, отвержденного триэтиламинном по механизму трехмерной полимеризации (рис. 5в), наблюдается больше одного (два–три) релаксационных перехода (рис. 5в, кривая 1 – переходы а, б, в), что, очевидно, указывает на неравномерную структуру сетки с разной скоростью релаксационных переходов. Один из которых,

вероятно, относится к температуре стеклования, совпадающей с  $T_c$  поликонденсационного полимера ( $\sim 175^\circ\text{C}$ ). Величина  $T_c$  свидетельствует о более плотных областях неравномерной полимеризационной сетки (рис. 5в, кривая 1 – переход а). Два других скачка теплоемкости ( $T_1 \sim 150^\circ\text{C}$  и  $T_2 \sim 105^\circ\text{C}$ ) (рис. 5в, кривая 1 – переход б, в), по-видимому, соответствуют значениям температуры размораживания локальной подвижности эпоксидной сетчатой структуры [32] и свидетельствуют о неоднородной полимеризационной надмолекулярной структуре, которая включает плотные и менее плотные области – узлы и проходные цепи [30]. Введение наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами в полимеризационную эпоксидную матрицу путем синтеза нанокomпозитов отверждением триэтиламинном модифицированного связующего уже при малых исходных значениях концентрации ОС-СООAg (0.3–0.9 мас. %) приводит к нарушению упаковки полимеризационной сетки в менее плотных областях проходных цепей и, как следствие, к снижению на  $\sim 50^\circ\text{C}$  температуры локальных релаксационных переходов  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 5г).





**Рис. 5.** Зависимости температуры стеклования и размораживания локальной подвижности эпоксидных сетчатых структур нанокompозитов от исходной концентрации ОС-СООАg в модифицированном эпоксидном связующем. Концентрация ОС-СООАg : а – 6.6 (1), 0.3 (2), 0 (3) и 2.5 мас. % (4), в – 0 (1), 0.19 (2), 0.55 (3) и 0.63 мас. % (4); отвердители ДАДФМ (модификатор: 1 – ОС-СООАg, 2 – ОС-СООNa) (а) и ТЭА (б). Пояснения в тексте.

Результаты механических испытаний эпоксидных нанокompозитов (табл. 1) показывают, что присутствие наночастиц серебра в нанокompозитах, полученных отверждением диаминодифенилметаном модифицированных связующих, практически не влияет на модуль упругости, предельную прочность и деформацию при максимальной нагрузке на растяжение. Таким образом, ожидаемого улучшения механических характеристик нанокompозитов за счет включения в полимерную матрицу сферических малоразмерных наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами не происходит. Кроме того, при больших исходных значениях концентрации прекурсора, как было показано выше (см. рис. 3г), в объеме нанокompозитов содержится большое количество непрореагировавшего ОС-СООАg, вероятно, также нивелирующего влияние наноча-

стиц серебра. Отметим, что в литературе [15, 16] приведен пример увеличения модуля упругости эпоксидного нанокompозита, содержащего наночастицы серебра с миристилмонокарбоксилатными лигандами, относительно аналогичной величины эпоксидной матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что механизм формирования эпоксидных нанокompозитов через образование дифильных комплексов олигостирилмонокарбоксилатного прекурсора с эпоксидом и аминами [25–27, 31] обеспечивает сохранение сферической формы, малых размеров и узкой дисперсности наночастиц серебра в нанокompозитах. Использование предварительно приготовленной реакционной смеси, образу-

**Таблица 1.** Модуль упругости ( $E_{\text{мод}}$ ), предел прочности ( $\sigma_{\text{max}}$ ) и относительное удлинение при растяжении при максимальной нагрузке ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) нанокompозитов на основе модифицированных эпоксидных связующих (отвердитель ДАДФМ)

Концентрация ОС–СООАг, мас. %	$E_{\text{мод}}$ , МПа	$\sigma_{\text{max}}$ , МПа	$\epsilon_{\text{max}}$ , %
0	2570 ± 160	81.50 ± 0.50	6.35 ± 0.90
0.3	2545 ± 38	77.0 ± 2.0	5.90 ± 0.90
0.4	2480 ± 80	71.60 ± 11.40	4.90 ± 1.50
5.3	2500 ± 10	70.40 ± 2.53	4.80 ± 0.97
7.5	2390 ± 20	66.80 ± 3.80	4.30 ± 0.98
10.0	2490 ± 20	68.90 ± 6.15	4.10 ± 1.88

щейся в результате реакции восстановления прекурсора ОС–СООАг с диэпоксидом ЭД-20, в качестве модифицированного связующего позволило избежать недостатков метода *in situ* и уменьшить тормозящее влияние растущей вязкости отверждающейся системы на лимитирующую стадию формирования комплекса карбоксилата с эпоксидом, приводя к увеличению концентрации и равномерному распределению наночастиц серебра в эпоксидной матрице. Установлена предельная исходная концентрация ОС–СООАг в модифицированном связующем ~2.5 мас. %, при которой реализуется равномерное распределение наночастиц серебра в объеме нанокompозитов. При этом образованные за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия карбоксилатных лигандов агрегаты [27], присутствующие в модифицированных связующих при исходных значениях концентрации прекурсора  $\geq 0.6$  мас. %, разрушаются и превращаются в индивидуальные наночастицы серебра. При исходной концентрации ОС–СООАг  $\geq 2.5$  мас. % возрастает доля непрореагировавшего карбоксилата серебра в объеме нанокompозитов, при этом наночастицы серебра сохраняют свою индивидуальность и сферическую форму. С ростом исходной концентрации прекурсора в связующем наблюдается тенденция к небольшому увеличению размеров индивидуальных наночастиц серебра  $r \sim$  от 8–12 до 20–22 нм соответственно, при концентрации ОС–СООАг 0.3 и 10.5 мас. %.

Влияния наночастиц серебра на прочностные и деформационные характеристики нанокompозитов на основе модифицированных эпоксидных связующих и имеющих поликонденсационную матрицу (отвердитель ДАДФМ) не обнаружено. Вместе с тем топология эпоксидной матрицы влияет на теплофизические характеристики нанокompозитов – более сильное пластифицирующее воздействие наночастиц серебра прослеживается в полимеризационных нанокompозитах с

неоднородной структурой по сравнению с поликонденсационными.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krutiyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 233.
2. *Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 7. P. 605.
3. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Nanotechnology in Aerospace and Structural Mechanics. Nouredine Ramdani Research and Development Institute of Industry and Defense Technologies, Algeria; Harbin Engineering University China, a Volume in the Advances in Chemical and Materials Engineering (ASME) Book ser., 2019. P. 34. Ch. 2.
4. *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.
5. *Ranjgar A., Norouzi R., Zolanvari A., Sadeghi H.* // Arm. J. Phys. 2013. V. 6. № 4. P. 198.
6. *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.
7. *Iwan A., Boharewicz, Tazbir I., Sikora A., Zboromirska-Whukiewicz B.* // Intern. J. Photoenergy. V. 2015. Art. ID 764938. 9. P. 2015.
8. *Sun J.-A., Chen L.-T., Hsu S.-Y., Hu C.-C., Tsai D.-H.* // Langmuir. 2019. P. 14203.
9. *Kalambate P.K., Dar R.A., Karna S.P., Srivastava A.K.* // J. Power Sourc. 2015. V. 276. P. 262.
10. *Jiao S., Li T., Xiong C., Tang C., Li H., Zhao T., Dan A.* // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1434.
11. *Oh Y., Chun K.-Y., Lee E., Kimab Y.-J., Baik S.* // RSC J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3579.
12. *Dorigato A., Giusti G., Bondioli F., Pegoretti A.* // EXPRESS Polym. Lett. 2013. V. 7. № 8. P. 673.
13. *Suriatti G., Mariatti M., Azizan 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. *Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Spirin M.G., Dzhardimalieva G.I., Irzhak V.I., Deberdeev R.Ya.* // Herald of Kazan Techn. Univer. 2015. V. 18. № 24. P. 10.
17. *El-Faham A., Atta A.M., Osman S.M., Ezzat A.O., El-Saeed A.M., Al-Othman Z.A., Al-Lohedan H.A.* // Prog. Organic Coat. 2018. V. 123. P. 209.
18. *Kreibig U., Gartz M., Hilger A., Hovel H., Quinten M., Wagner D., Dittbacher H.* // Functional Properties of

- Nanostructured Materials / Eds by R. Kassing, P. Petkov, W. Kulish, С. Попов. Springer, 2006. V. 223. P. 75.
19. Венедиктов Е.А., Ганиев Р.Ф., Падохин В.А. // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 3. С. 344.
  20. Gao H., Liu L., Luo Y.-F., Jia D.-M. // Mater. Lett. 2011. V. 65. № 23. P. 3529.
  21. Hung H.-S., Hsu S.I. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 475101.
  22. Abdullaev E., Sakakibara K., Okamoto K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 10. P. 4040.
  23. Yamamoto M., Nakamoto M. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. С. 2064.
  24. Yamamoto M., Kashiwagi Y., Nakamoto M. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 8581.
  25. 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. № 3–4. P. 139.
  26. 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.
  27. Kuzub L.I., Gurieva L.L., Khodos I.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 299.
  28. Whitcomb D.R., Rogers R.D. // J. Chem. Cryst. 1996. V. 26. P. 99.
  29. Solov'ev M.E., Irzhak T.F., Irzhak V.I. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 1642.
  30. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
  31. Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A., Estrina G.A., Estrin Ya.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 608.
  32. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 255.