УДК 678.664:667.629.9:544.14

А. Л. Толстов, Л. А. Сорочинская,
академик НАН Украины **Е. В. Лебедев**

Межкомпонентные взаимодействия в гибридных полимерных композитах на основе химически модифицированного кремнезема и наночастиц серебра

Гибридные полимерные нанокомпозиты получены последовательным химическим модифицированием высокодисперсного кремнезема поли(N-винилпирролидоном) или полиакриловой кислотой и иммобилизацией наночастиц серебра, синтезированных in situ. Исследовано влияние взаимодействия между наночастицами серебра и полимерной составляющей гибридных композитов на теплофизические свойства и термоокислительную деструкцию полученных систем. Установлено, что нанонаполнитель влияет на релаксационное поведение полимерной составляющей гибридных матриц посредством как взаимодействия с полярными группами макроцепей полимеров, так и перераспределения сетки межмолекулярных/межкомпонентных водородных связей. Серебросодержащие гибридные нанокомпозиты обладают улучшенной термической стабильностью.

В последнее время интенсивная разработка гибридных органо-неорганических материалов с уникальным сочетанием свойств каждой из составляющих таких систем востребована расширением возможных областей их применения [1]. Использование SiO_2 и гидрофильных полимеров при получении указанных материалов связано с их биосовместимостью и высокой абсорбционной активностью [2], а наличие в них серебра придает им бактерицидные, сенсорные и каталитические свойства [1, 3].

Существует ряд методов создания Ag-содержащих гибридных систем. Гибридные нанокомпозиты получали в процессе прививки поли(4-винилпиридина) на поверхность наночастиц SiO_2 с последующей стабилизацией наночастиц серебра (AgНЧ), синтезированных *in situ*, в полимерном слое матрицы [4]. Контроль над условиями синтеза позволяет варьировать толщину слоя полимера на поверхности SiO_2 и, как результат, его емкость по отношению к AgНЧ. Серебросодержащие гибридные волокна получали золь-гель методом путем введения Ag^+ в продукт гидролиза смеси $(C_2H_5O)_4Si$ и 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата (ТСМ) с последующей термообработкой [5]. Формирование Ag-содержащих гибридных материалов также возможно при нековалентном взаимодействии между органической и неорганической составляющими системы, что, однако, ухудшает стабильность подобных гибридных композитов [6].

Результаты исследования структуры гибридных систем в представленных выше работах дают важную информацию о закономерностях их формирования. Вместе с тем для Ag-содержащих гибридных систем особое значение имеют данные об особенностях стабилизации AgНЧ в полимерной матрице. Известные результаты исследований не позволяют достоверно оценить влияние взаимодействия AgНЧ и гибридной полимерной матрицы на характеристики гибридных материалов.

В данном сообщении исследуется взаимодействие между AgНЧ и гибридной матрицей, представляющей собой высокодисперсный SiO_2, химически модифицированный поли(N-ви-

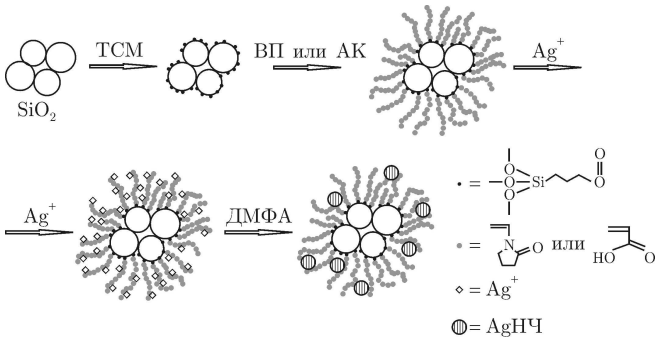
© А. Л. Толстов, Л. А. Сорочинская, Е. В. Лебедев, 2014

нилпирролидоном) (ПВП) или полиакриловой кислотой (ПАК), а также дана оценка его влияния на теплофизические и термические свойства гибридных нанокомпозитов.

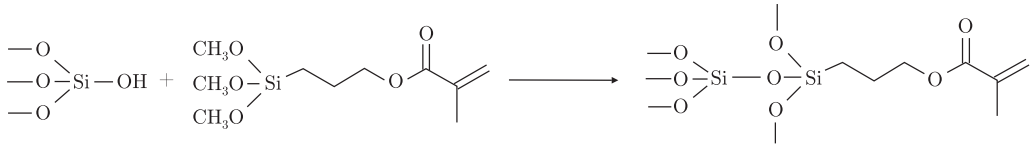
Экспериментальная часть. В ходе работы использовали высокодисперсный SiO_2 (аэросил А-300), ТСМ, N-винилпирролидон (ВП), акриловую кислоту (АК), $AgNO_3$, дистиллированную воду, изопропиловый спирт (ИПС), N,N-диметилформамид (ДМФА), 2-метоксиэтанол (МЭТ). Метакрилирование поверхности SiO_2 осуществляли обработкой дисперсии SiO_2 в ИПС/H_2O (массовое соотношение 16/1) с ТСМ при выдерживании реакционной смеси при 75 °С в течение 3 ч. Полученный продукт (SiO_2^M) сушили при 40 °С в вакууме до постоянной массы. Прививку ПВП (ПАК) на поверхность SiO_2^M проводили методом фотоинициированной сополимеризации смеси SiO_2^M с ВП (или АК) и МЭТ в тонком слое. После очистки SiO_2-ПВП и SiO_2-ПАК сушили при 40 °С в вакууме до постоянной массы. Иммобилизацию АgНЧ осуществляли посредством восстановления $AgNO_3$ в дисперсии SiO_2-ПВП (SiO_2-ПАК) в присутствии ДМФА. Нанокомпозиты сушили при 40 °С в вакууме до постоянной массы. Массовое содержание серебра в композитах составляет 1,2% (теоретически 1,3%). Детальный метод синтеза АgНЧ описан в работе [7].

ИК спектральные исследования образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor® 37 в диапазоне от 4000 до 400 $см^{-1}$. Термические свойства исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на оборудовании TA Q-1500D в атмосфере N_2 в диапазоне температур от 25 до 600 °С при скорости нагрева 20 К/мин; калориметрические — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомодулированной ДСК (ТМДСК) на комплексе DSC 1 STAR^e System (Mettler Tolledo) в диапазоне температур от 0 до 320 °С и скорости нагрева 20 К/мин (ДСК) и 2 К/мин (ТМДСК). Из представленных термограмм определяли температуры максимума ($t_{i-\max}$) и температурный интервал термически инициированных процессов релаксации, структурирования или деструкции, а также связанное с этими процессами изменение энтальпии (ΔH_i) или теплоемкости образцов (ΔC_{pi}).

Обсуждение результатов исследования. В общем виде схема синтеза гибридных нанокомпозитов, содержащих АgНЧ, представлена так:



Согласно описанной выше методике, при модифицировании высокодисперсного SiO_2 происходит взаимодействие $\equiv$Si$-$OH групп (их содержание на поверхности кремнезема может достигать 5,7 $нм^{-2}$ [8]) и ТСМ с образованием SiO_2^M, согласно схеме:



(1)

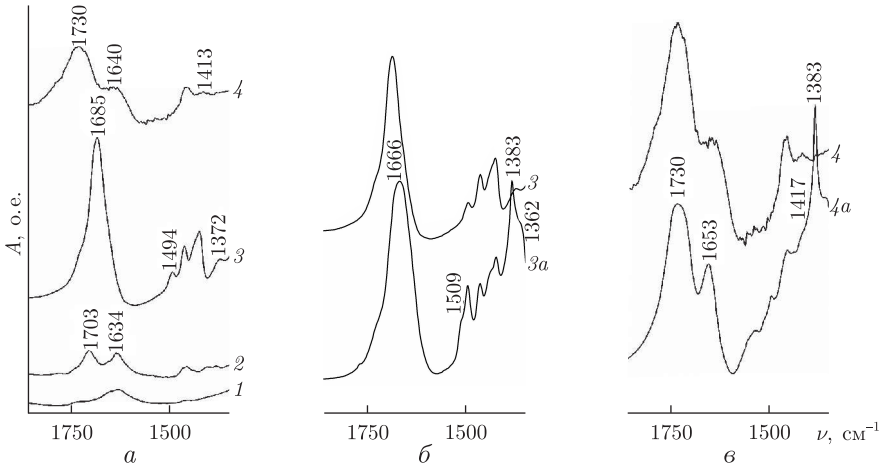
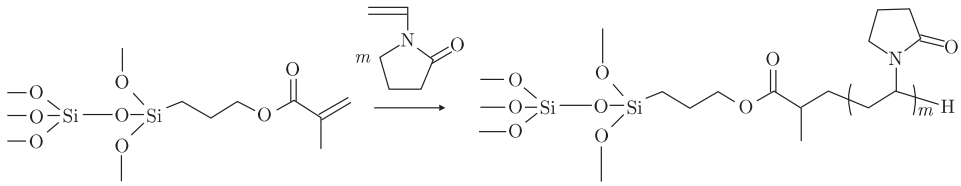


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов в спектральном диапазоне от 1860 до 1350 $см^{-1}$: исходный SiO_2 (*1*), SiO_2^M (*2*), SiO_2–ПВП (*3*), SiO_2–ПВП/AgНЧ (*3a*), SiO_2–ПАК (*4*) и SiO_2–ПАК/AgНЧ (*4a*)

Это подтверждается данными ИК спектрального анализа по появлению на спектре SiO_2^M (кривая *2* на рис. 1, *а*) полос поглощения валентных колебаний непредельных (νC=C) и сложноэфирных групп (νC=O) метакрилатной составляющей с максимумами при 1634 и 1703 $см^{-1}$, соответственно.

На следующей стадии SiO_2^M и ВП (АК) сополимеризовали с получением гибридных систем, представляющих собой частицы SiO_2 с привитыми ПВП или ПАК, согласно таким схемам:



(2)

(3)

Прививка ПВП и ПАК на поверхность SiO_2 также подтверждена данными ИК спектроскопии. На спектре образца SiO_2–ПВП (см. кривую *3* на рис. 1, *а*) отмечено появление характерных полос поглощения связей γ-лактамных циклов: νC=O при 1685 $см^{-1}$ и νC–N при 1372 $см^{-1}$. Для ИК-спектра гибридной системы SiO_2–ПАК (см. кривую *4* на рис. 1, *а*) свойственно наличие полос поглощения νC=O димерной формы АК с максимумом при 1730 $см^{-1}$, а также полос поглощения νC=O карбоксилат-ионов при 1640 и ∼1413 $см^{-1}$ соответственно.

Восстановление ионов Ag^+ в дисперсии SiO_2–ПАК (SiO_2–ПВП) под действием ДМФА стабилизирует образующиеся AgНЧ в полимерном слое гибридных систем за счет взаимодействия атомов поверхности наночастиц и полярных амидных или карбоксильных групп ПВП (ПАК) [9]. Анализ ИК-спектра нанокомпозита SiO_2–ПВП/AgНЧ (см. кривую *3a* на

рис. 1, *б*) свидетельствует о взаимодействии макромолекул ПВП и AgНЧ, что видно по сдвигу максимумов полос νC=O (на 19 см$^{-1}$) и νC–N (на 10 см$^{-1}$) γ-лактамных групп в низкочастотную область. Несмотря на систему сопряженных связей >N–C(=O)–, большее изменение спектрального положения полосы νC=O связано с преимущественным взаимодействием (имеющим диполь-дипольную природу) неподеленной электронной пары азота с поверхностью наночастиц металла [10]. Формирование AgНЧ в образце SiO_2–ПАК приводит к смещению максимумов полос поглощения νC=O карбоксилат-ионов на ИК-спектре нанокомпозита (см. кривую *4а* на рис. 1, *в*) в высокочастотную область на величину $\Delta\nu$, равную 4–13 см$^{-1}$. Данный факт свидетельствует о разрушении части физических связей между –COO^--ионами и появлении более слабого взаимодействия между макроцепями ПАК и AgНЧ. Кроме того, для нанокомпозитов характерно наличие полосы поглощения –NO_3^--ионов при 1383 см$^{-1}$ с присутствием $(CH_3)_2NH_2^+NO_3^-$ [11].

Влияние взаимодействия AgНЧ и полимерной составляющей гибридных матриц на теплофизические свойства нанокомпозитов было исследовано методом ДСК (табл. 1). Полученным системам свойственны три температурных интервала изменения теплового потока с максимумами при ∼75 ($t_{1-\max}$), ∼170 ($t_{2-\max}$) и ∼240 °C ($t_{3-\max}$), причем последний интервал свойственен только для систем на основе SiO_2–ПАК. В структуре полимерного слоя гибридных наносистем выявлены эндотермические пики с ΔH в интервале температур 37,5–57,3 Дж/г при граничных 130 °C, связанных с потерей свободной влаги, абсорбированной образцами. Появление малоинтенсивных эндотерм с ΔH, не превышающим 1,8 Дж/г, в температурном диапазоне от 140 до 180 °C предположительно зависит от удаления связанной H_2O и разрушением сетки Н-связей между полярными группами ПВП (ПАК) и H_2O [12]. Максимальный скачок ΔH (112. . . 149 Дж/г) отмечается для гибридных систем SiO_2–ПАК и SiO_2–ПАК/AgНЧ в диапазоне температур от 130 до 305 °C, что свидетельствует о декарбоксилировании полимерной составляющей (ПАК).

Результаты ТГА гибридных систем (рис. 2) подтверждают данные ДСК и дополняют информацию о термоинициированных процессах деструкции полученных образцов. Действительно, для всех композитов характерны: существенная потеря массы при ∼100 °C обусловлена десорбцией H_2O; малозаметная потеря массы при ∼200 °C перекрывается для образцов на основе SiO_2–ПАК со стадией декарбоксилирования ПАК при >200 °C. В интервале температур 335–570 °C (образцы на основе SiO_2–ПАК) и 335–570 °C (образцы на основе SiO_2–ПВП) наблюдается интенсивная деструкция органической фазы гибридных матриц. Отметим, что температура начала деструкции Ag-содержащих композитов на 10–20 °C выше, чем для исходных систем, что свидетельствует об улучшенной термостойкости нанокомпозитов.

Подробный анализ теплофизических процессов, происходящих при повышенных температурах в гибридных образцах, проведен методом ТМДСК. Термограммы ТМДСК общего

Таблица 1. Данные ДСК анализа гибридных образцов

Образец	1-й интервал		2-й интервал		3-й интервал	
	$t_{1-\max}$, °C	ΔH_1, Дж/г	$t_{2-\max}$, °C	ΔH_2, Дж/г	$t_{3-\max}$, °C	ΔH_3, Дж/г
SiO_2–ПВП	73	46,0	166	1,0	—	—
SiO_2–ПВП/AgНЧ	69	37,5	166	1,4	—	—
SiO_2–ПАК	81	57,3	171	1,8	241	149
SiO_2–ПАК/AgНЧ	82	57,1	165	1,6	246	112

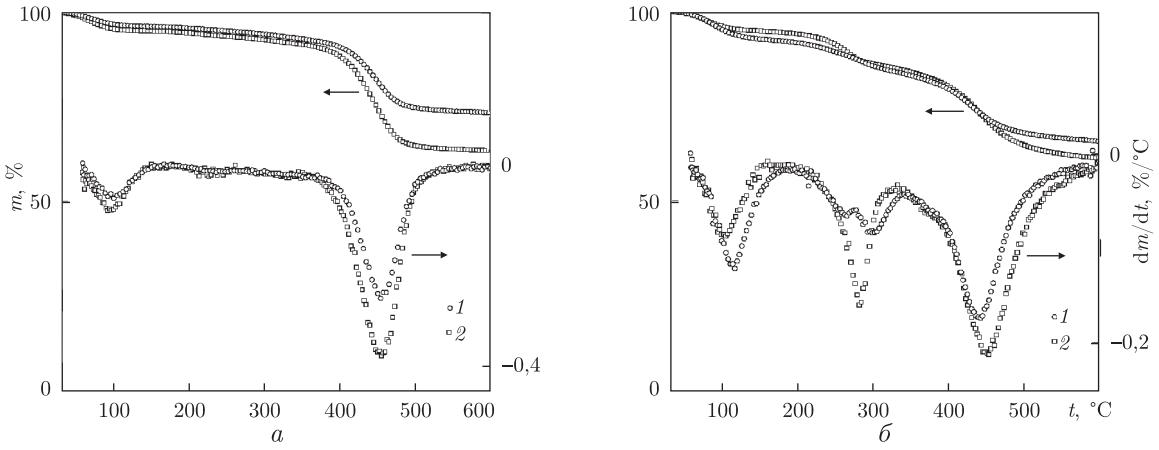


Рис. 2. ТГА термограммы образцов на основе SiO_2–ПВП (*а*) и SiO_2–ПАК (*б*): исходный гибрид (*1*) и AgНЧ-содержащий нанокомпозит (*2*)

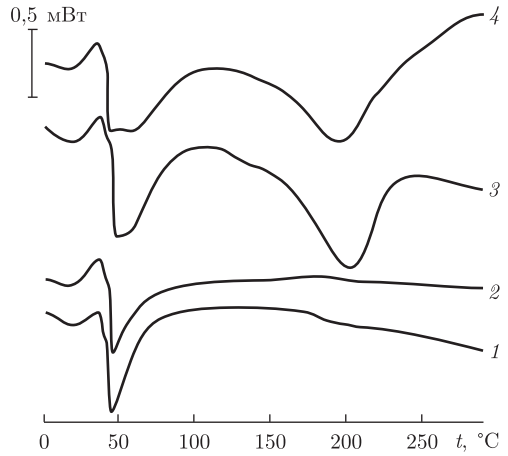


Рис. 3. ТМДСК термограммы общего теплового потока SiO_2–ПВП (*1*), SiO_2–ПВП/AgНЧ (*2*), SiO_2–ПАК (*3*) и SiO_2–ПАК/AgНЧ (*4*)

теплового потока представлены на рис. 3. Дифференцирование общего теплового потока на необратимый (табл. 2) и обратимый (табл. 3) тепловые потоки позволило идентифицировать последовательные изменения теплофизических свойств гибридных образцов, обусловленные релаксационными процессами и структурными преобразованиями при повышенных температурах.

Таблица 2. Результаты анализа термограмм необратимого теплового потока (NR) ТМДСК

Образец	t^{NR}_{1-max}, °C	ΔH^{NR}_1, Дж/г	t^{NR}_{2-max}, °C	ΔH^{NR}_2, Дж/г	t^{NR}_{3-max}, °C	ΔH^{NR}_3, Дж/г	t^{NR}_{4-max}, °C	ΔH^{NR}_4, Дж/г
SiO_2–ПВП	20,1	9,3	36,7	10,0	45,8	−69,4	192,5	−4,0
SiO_2–ПВП/AgНЧ	16,7	9,9	37,5	11,8	46,8	−46,0	208,2	−2,6
SiO_2–ПАК	17,5	7,8	38,1	9,0	48,8	−64,4	201,1	−126,7
SiO_2–ПАК/AgНЧ	18,1	10,8	36,2	8,6	50,9	−65,9	196,5	−121,6

Анализ необратимого теплового потока гибридных образцов (см. табл. 2) свидетельствует о наличии эндотермического процесса ($\Delta H_1^{NR} = -9\ldots-13{,}2$ Дж/г) с максимумом ∼16–20 °C, обусловленного реорганизацией сетки Н-связей с уменьшением длины "мостиков" $(H_2O)_n$ между макроцепями полимеров. При повышении температуры для системы SiO_2-ПАК на кривой обратимого теплового потока (см. табл. 3) отмечается релаксационный переход, максимум которого (t_{1-max}^{R}) лежит при температуре ∼35 °C и связан с релаксацией макроцепей ПАК вблизи поверхности SiO_2. Низкая температура данного перехода, по сравнению с α-релаксацией ПАК (∼120 °C), объясняется слабыми Н-связями между группами –COOH и Si–OH сокомпонентов [13].

Отсутствие данного перехода в SiO_2-ПАК/AgНЧ связано предположительно с ограничением подвижности макроцепей ПАК в присутствии AgНЧ. В термограммах наблюдается заметная экзотерма ($t_{2-max}^{NR} = 36{,}2$–$38{,}1$ °C; $\Delta H_2^{NR} = 8{,}6\ldots11{,}8$ Дж/г) с плавным переходом в малоинтенсивную ($t_{2-max}^{R} = 41{,}8$–$48{,}8$ °C; $\Delta H_2^{R} = -1{,}8\ldots-3{,}1$ Дж/г) и интенсивную эндотермы ($t_{3-max}^{NR} = 45{,}8$–$50{,}9$ °C; $\Delta H_3^{NR} = -46\ldots-69{,}4$ Дж/г) (см. табл. 2, 3). Подобное изменение теплофизических свойств гибридных образцов свидетельствует о структурировании макромолекул ПВП и ПАК (процесс псевдокристаллизации, являющийся продолжением описанного ранее низкотемпературного процесса с t_{1-max}^{R}), после чего происходит разрушение "мостиков" $(H_2O)_n$ (между макроцепями полимеров) и удаление H_2O, заканчивающееся при ∼110 °C [12, 14]. При этом узкий мономодальный пик для систем на основе SiO_2-ПВП свидетельствует о более упорядоченной структуре сетки Н-связей, тогда как для систем на основе SiO_2-ПАК характерен широкий бимодальный пик, вызванный наличием Н-связей с различной энергией.

Основной релаксационный переход (температура стеклования (t_{3-max}^{R})) для систем на основе SiO_2-ПВП фиксируется при 179,5–192,2 °C, тогда как для образцов на основе SiO_2-ПАК α-переход идентифицирован при более низких температурах (123,2–128,6 °C). Сдвиг t_{3-max}^{R} в высокотемпературную область на 5–13 °C и уширение температурного интервала стеклования с 10–12 °C до 16–27 °C в нанокомпозитах обусловлены ограничением подвижности макроцепей полимеров вследствие их взаимодействия с частицами нанонаполнителя.

При дальнейшем росте температуры гибридные образцы на основе SiO_2-ПВП характеризуются малоинтенсивной эндотермой ($\Delta H_4^{NR} < -4$ Дж/г) в интервале температур 170–220 °C, что вызвано началом термодеструкции ПВП. В случае SiO_2-ПАК и SiO_2-ПАК/AgНЧ при >150 °C отмечается высокоинтенсивная эндотерма ($\Delta H_4^{NR}\sim-126$ Дж/г), являющаяся следствием декарбоксилирования ПАК и не позволяющая идентифицировать другие процессы в указанном температурном диапазоне. Необходимо отметить, что данные ТМДСК полностью согласуются с ранее представленными результатами ДСК и ТГА, а незначительная разница в температурных интервалах аналогичных процессов обусловлена различием в скорости нагрева исследуемых образцов.

Таблица 3. Данные термограмм обратимого теплового потока (R) ТМДСК

Образец	t_{1-max}^{R}, °C	ΔC_{p1}^{R}, Дж/(г·К)	t_{2-max}^{R}, °C	ΔC_{p2}^{R}, Дж/(г·К)	t_{3-max}^{R}, °C	ΔC_{p3}^{R}, Дж/(г·К)
SiO_2-ПВП	—	—	43,8	−3,1	179,5	0,04
SiO_2-ПВП/AgНЧ	—	—	45,5	−1,9	192,2	∼ 0,03
SiO_2-ПАК	35	0,09	48,8	−2,4	123,2	0,16
SiO_2-ПАК/AgНЧ	—	—	41,8	−1,8	128,6	0,17

Таким образом, образование наночастиц в гибридных матрицах, представляющих собой высокодисперсный SiO_2, химически модифицированный ПВП или ПАК приводит к заметному изменению теплофизических и термических характеристик полученных систем. Результаты исследования релаксационного поведения макроцепей привитых полимеров свидетельствует о перераспределении сетки водородных связей в гибридных матрицах при введении в системы AgНЧ, вследствие их взаимодействия с функциональными группами (амидными, карбоксильными) полимерной составляющей. Наличие наночастиц серебра в составе образцов улучшает их термическую стабильность, что обусловлено равномерным распределением тепловой энергии в объеме гибридных нанокомпозитов.

1. *Hybrid* materials: Synthesis, Characterization and Application / Ed. by G. Kickelbick. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 516 p.
2. *Chujo Y., Saegusa T.* Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method // Adv. Polym. Sci. – 1992. – **100**, No 1. – P. 11–29.
3. *Metal* nanoparticles: synthesis, characterization and applications / Eds. D. L. Feldheim, C. A. Foss. – New York: Marcel Dekker, 2002. – 352 p.
4. *Liu J., Zhang L., Shi S. et al.* A novel and universal route to SiO_2-supported organic/inorganic hybrid noble metal nanomaterials via surface RAFT polymerization // Langmuir. – 2010. – **26**, No 18. – P. 14806–14813.
5. *Patel A. C., Li S., Wang C. et al.* Electrospinning of porous silica nanofibers containing silver nanoparticles for catalytic applications // Chem. Mater. – 2007. – **19**, No 6. – P. 1231–1238.
6. *Angelova T., Rangelova N., Yuryev R. et al.* Antibacterial activity of SiO_2/hydroxypropyl cellulose hybrid materials containing silver nanoparticles // Mater. Sci. Eng. C. – 2012. – **32**, No 5. – P. 1241–1246.
7. *Толстов А. Л., Матюшов В. Ф.* Гибридные нанокомпозиты на основе аэросила, виниловых полимеров и частиц серебра // Теорет. и эксп. химия. – 2014. – **50**, № 2. – С. 125–129.
8. *Zhuravlev L. T.* Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. – 1987. – **3**, No 3. – P. 316–318.
9. *Levard C., Michel F. M., Wang Y. et al.* Probing Ag nanoparticle surface oxidation in contact with (in)organics: an X-ray scattering and fluorescence yield approach // J. Synchrotron Radiat. – 2011. – **18**, No 6. – P. 871–878.
10. *Huang H. H., Ni X. P., Loy G. L. et al.* Photochemical formation of silver nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone) // Langmuir. – 1996. – **12**, No 4. – P. 909–912.
11. *Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M.* Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by N,N-dimethylformamide // Ibid. – 1999. – **15**, No 4. – P. 948–951.
12. *Кирш Ю. Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. – Москва: Наука, 1998. – 252 p.
13. *Chan C.-K., Chu I-M.* Effect of hydrogen bonding on the glass transition behavior of poly(acrylic acid)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process // Polymer. – 2001. – **42**, No 14. – P. 6089–6093.
14. *Srikant S., Muralidharan S. S., Natarajan U.* Behaviour of hydrogen bonding and structure of poly(acrylic acid) in water-ethanol solution investigated by explicit ion molecular dynamics simulations // Molecul. Simulat. – 2013. – **39**, No 2. – P. 145–153.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Институт композиционных материалов, Кайзерслаутерн, Германия

Поступило в редакцию 12.06.2014

О. Л. Толстов, Л. А. Сорочинська, академік НАН України **Є. В. Лебедєв**

Міжкомпонентна взаємодія в гібридних полімерних композитах на основі хімічно модифікованого кремнезему та наночастинок срібла

Гібридні полімерні нанокомпозити отримано послідовним хімічним модифікуванням високодисперсного кремнезему полі(N-вінілпіролідоном) або поліакриловою кислотою та іммобілізацією наночастинок срібла, синтезованих in situ. Досліджено вплив взаємодії між наночастинками срібла і полімерною складовою гібридних композитів на теплофізичні властивості та термоокиснювальну деструкцію синтезованих систем. Встановлено, що нанонаповнювач впливає на релаксаційну поведінку полімерної складової гібридних матриць через взаємодію з полярними групами макроланцюгів полімерів та перерозподіл сітки міжмолекулярних/міжкомпонентних водневих зв'язків. Срібловмісні гібридні нанокомпозити мають покращену термічну стабільність.

A. L. Tolstov, L. A. Sorochynska,
Academician of the NAS of Ukraine **E. V. Lebedev**

Intercomponent interactions in hybrid polymer composites based on chemically modified silica and silver nanoparticles

Hybrid polymer nanocomposites have been obtained via a chemical modification of fine silica by either poly(N-vinylpyrrolidone) or poly(acrylic acid) with the sequential immobilization of in situ synthesized silver nanoparticles. An influence of silver nanoparticles on the thermal properties and the thermooxidative behavior of the obtained polymer composites has been investigated. It is found that the nanofiller has a strong effect on the relaxation behavior of the polymer shell of a hybrid matrix due to its physical interaction with macromolecule chains, as well as due to the rearrangement of the intermolecular/intercomponent hydrogen bonding network. Silver-containing hybrid nanocomposites demonstrate the enhanced thermal stability.