На правах рукописи

Бабкина Ольга Владимировна

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск-2005

Работа выполнена Томском государственном университете

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Мокроусов Геннадий Михайлович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Савельев Геннадий Гаврилович
	кандидат химических наук, старший научный сотрудник Малиновская Татьяна Дмитриевна
Ведущая организация	Алтайский государственный университет

Защита состоится «30» июня 2005 года в 14 00 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «27» мая 2005 года

Ученый секретарь
диссертационного совета доктор химических наук Водянкина О.В.

2006-4
10280

2162029

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований в области наноразмерных частиц, включенных в полимерную матрицу, обусловлена возможностью создания материалов нового поколения на основе сочетания индивидуальных физических и химических свойств наночастиц металлов (или их соединений) и полимеров. Известно, что системы, в которых в качестве матрицы используется полимер, а в качестве модификатора – наночастицы металлов (Pt, Ni, Ag), привлекают большое внимание в связи с необходимостью разработки более эффективных электродов и катализаторов. Наночастицы соединений, таких как CdS, диспергированные в среде оптически прозрачных полимеров, перспективны для получения композитов с уникальными нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами.

Большое количество исследований посвящено получению и изучению свойств в основном тонкопленочных материалов с наноразмерными частицами. В тоже время процессам получения наночастиц в объеме блочных полимеров и исследованию физико-химических свойств соответствующих композиций в литературе уделяется мало внимания. При формировании таких композитов полимерная матрица играет роль своеобразного реактора, природа и структура которого оказывает влияние на локализацию и размер формируемых частиц. В качестве матрицы для формирования наноразмерных частиц в блочных структурированных системах, с нашей точки зрения, наибольший интерес представляют пористые, оптически прозрачные полиметакрилаты. Наличие в их структуре карбоксилатных групп, определяющих ионообменные свойства полимера, позволяет формировать наноразмерные частицы путем сорбции ионов металлов и их последующего восстановления/осаждения в объеме полимерной матрицы.

Цель работы: исследование процессов сорбции ионов металлов и их восстановления/осаждения в пористой полиметакрилатной матрице для формирования наноразмерных частиц Pt, Ag, Ni, сульфида кадмия в объеме полимера и изучение физико-химических свойств полученных полимерных композитов.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 556

– определить влияние состава полимеризуемой смеси на структурирование и доступность функциональных карбоксилатных групп формируемого сополимера на основе метилметакрилата с метакрилатом калия;

– изучить процессы сорбции и последующего восстановления/осаждения ионов металлов в объеме полиметакрилатной матрицы для создания композитов с равномерным распределением наночастиц (Ni, Ag, Pt, CdS);

– выявить связь структуры полиметакрилатной матрицы с местом локализацией и размером частиц металлов и сульфида кадмия, получаемых в полимере;

– изучить физико-химические свойства полимерных композитов, обусловленные наличием наночастиц в пористой полиметакрилатной матрице.

Работа проводилась в рамках задания Министерства образования и науки РФ на проведение научных исследований (№ 1.8.01), программы «Развитие потенциала высшей школы» (проект № 37806) и российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (проект ТО 016-02).

Научная новизна

Впервые исследована и установлена связь количественного соотношения компонентов полимеризуемой смеси (метилметакрилат, метакрилат калия, полиэтиленгликоль) с пористостью и сорбционной способностью получаемого сополимера. Показано, что для формирования наноразмерных частиц металла в такой полимерной блочной матрице необходимыми условиями являются наличие координации ионов металлов функциональными группами в пористой системе и разделение во времени процессов сорбции и восстановления/осаждения ионов металлов. Обнаружено и исследовано явление самоорганизации наночастиц серебра при плавлении и термическом разложении композитов на основе структурированной полиметакрилатной матрицы с образованием сфероподобных агломератов.

Практическое значение работы

Предложена простая схема создания блочных полиметакрилатных композитов с наноразмерными частицами металлов и сульфида кадмия, включающий стадии синтеза пористого полимера с функциональными (ионообменными) группами, сорбции и восстановления/осаждения ионов металлов в объеме пористого полимера.

Показано, что полимерные композиты с наночастицами платины могут использоваться в качестве электродов при электролизе воды, а оптически прозрачные

полимеры с наночастицами CdS – в качестве фотолюминесцентного материала и селективных светофильтров. Установлена возможность использования продуктов отжига серебросодержащих композитов на подложках в качестве катализатора в реакциях окисления этиленгликоля в глиоксаль.

На защиту выносится:

– связь количественного состава компонентов полимеризуемой смеси (метилметакрилат, метакрилат калия, полиэтиленгликоль) с пористостью и сорбционной способностью получаемого полиметакрилатного сополимера;

- схема процесса получения блочных полимерных композитов с равномерным распределением наночастиц металлов Pt, Ag, Ni и CdS основанная на результатах исследования сорбции ионов металлов пористой полиметакрилатной матрицей и их восстановления/осаждения в объеме последней;

– совокупность факторов, необходимых для формирования наночастиц с узким распределением по размерам в объеме структурированного полимера;

– основные физико-химические свойства полиметакрилатных композитов, связанные с модифицирующим действием наночастиц (Pt, Ag, Ni и CdS).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Europolymer Congress (Эйндховен, Нидерланды, 2001), VI Всероссийской (международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано–) систем» (Томск, 2002), III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2004» (Москва, 2004), 40–th International Symposium on Macromolecules «Macro 2004» (Париж, Франция, 2004), Международной научно – практической конференции по перспективным композиционным материалам «Нанокомпозиты 2004» (Сочи, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 34 печатные работы, в том числе 6 статей.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы, и приложения. Она изложена на 127 страницах, содержит 42 рисунка, 8 таблиц. Список литературы включает 157 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, научная и практическая значимость, изложены защищаемые положения.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных по методам получения наночастиц и композитов, наполненных наночастицами, особенностям зарождения и роста наноразмерных частиц в условиях ограниченного объема (пор) полимерной матрицы. В литературе имеются данные по формированию композитов с наночастицами металлов и халькогенидов металлов в растворах полимеров, в пленках пористых кристаллических полимеров и пористых не набухающих систем, имеющих активные функциональные группы. Практически отсутствуют работы, посвященные процессам получения наночастиц в объеме блочной набухающей полимерной матрицы, имеющей функциональные группы (активные по отношению к ионам металлов) и исследованию свойств подобных систем.

Во **второй главе** приведены используемые методы получения и исследования наночастиц в пористой полиметакрилатной матрице, а также свойства получаемых композитов.

В **третьей главе** *представлены результаты исследований сорбции и* восстановления/осаждения ионов металлов в объеме пористой полиметакрилатной матрицы; обоснована схема процесса формирования наночастиц металлов и сульфида кадмия, определяемые структурой полимерной матрицы и особенностями протекания процессов сорбции и восстановления/осаждения ионов металлов в ней. Обсуждены полученные результаты.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования свойств материалов, обусловленные модифицирующим действием наночастиц.

1. Методы получения и исследования материалов

В качестве матрицы использовались пористые системы, получаемые сополимеризацией (инициатор – перекись бензоила, температура 70 ^{0}C) метилметакрилата (ММА) с метакрилатом калия (КМАК) в присутствии инертного растворителя, играющего роль порообразователя – полиэтиленгликоля (ПЭГ). В данной системе посредством образования водородной связи между ОН-группами полиэтиленгликоля и кислородом карбоксилат-аниона образуется физическая сетка.

При определенном количественном соотношении компонентов смеси в процессе полимеризации происходит фазовое расслоение и формируется гель. Момент фазового расслоения и соотношение макро- и микропор определяется мольным соотношением карбоксилатной соли и порообразователя. Большая степень разбавления карбоксилатного мономера (6–8 масс.% КМАК, образцы 2–3) смесью ММА и ПЭГ приводит к образованию пор большего размера. В противоположном случае, при большей концентрации карбоксилатного мономера (до 10–14 масс.% КМАК), фазовое расслоение происходит на более поздних этапах и формируется преимущественно разветвленная сеть микроканалов в фазе геля.

Состав системы оптимизировался путем нахождения области гомогенности (табл.1). Водопоглощение (набухание) определено гравиметрическим методом, удельная поверхность – сорбцией метиленового синего из водных растворов.

Таблица 1

Параметры пористых полиметакрилатных матриц

№ обр.	ММА: ПЭГ	Масс.% КМАК	Ссоо-гр., $\cdot 10^3$ ммоль/г	Водопоглощение, %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Гель:поры*,
	расчетное					расчетное
1	1:0,340	10,1	0,28	87	101	10
2	1:0,663	7,4	0,23	155	525	0,9
3	1:0,663	6,9	0,21	152	434	0,7
4	1:0,409	11,1	0,57	265	418	8,2
5	1:0,511	12,3	0,31	405	850	8,5
6	1:0,511	12,1	0,28	353	802	7,4
7	1:0,511	11,1	0,25	346	610	3,9
8	1:0,663	13,7	0,42	480	1008	8,4
9	1:0,663	13,5	0,35	476	896	7,7
10	1:0,663	12,5	0,31	465	776	4,2

*Соотношение гель поры определяется соотношением ПЭГсвязанный·ПЭГсвободный

Проведены теоретические расчеты по соотношению гель-фракции и пористости используемых сополимеров. Предполагается, что одна макромолекула ПЭГ связывает не более 2 макромолекул КМАК, при этом формируется гель-фаза. Остаточный ПЭГ образует отдельную фазу. Поскольку система является связнодисперсной по обеим фазам, ПЭГ количественно в дальнейшем вымывается из системы, оставляя после себя поры, заполненные вымывающей жидкостью (водой), и набухший гель. В случае, когда С(ПЭГ)=const, увеличение концентрации КМАК приводит к уменьшению общего количества макропор и увеличению содержания микроканалов в

гель-фракции, увеличению количества карбоксилатных групп и водопоглощения образцов.

На основании результатов исследования свойств необходимых и достаточных для формирования нанокомпозитов (водопоглощение, удельная поверхность матрицы и количество доступных COO^--групп) (табл.1) полиметакрилатов различного состава в качестве матрицы для дальнейших исследований выбран состав 4 (мольное соотношение ММА:ПЭГ=1:0,409, 11,1 масс.% КМАК), имеющий высокое содержание доступных ионообменных групп при невысоком набухании.

Изучение структуры полимера методом малоуглового рентгеновского рассеяния (рис.1) позволило установить следующее. В полимере имеются сферические макропоры, представляющие собой неоднородности большого размера, и несферические неоднородности малого размера - сквозные микроканалы, соединяющие макропоры При высыхании полимера происходит уменьшение макропор и коллапс микроканалов (рис.2), поэтому хранение матрицы и формирование нанокомпозитов целесообразно проводить в растворах.

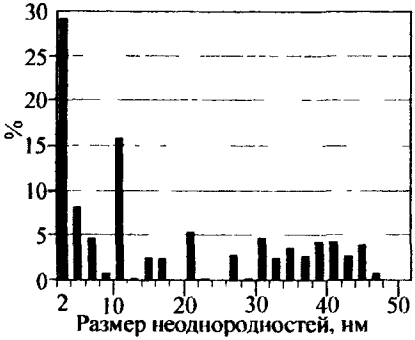


Рис.1 Распределение по размерам неоднородностей в полимерной матрице

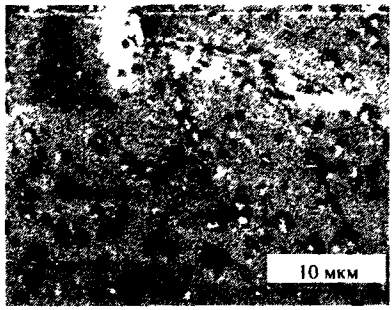


Рис 2 Поверхность пористой полимерной матрицы (образец 4, табл 1)

Синтез нанокомпозитов осуществляли восстановлением (осаждением) предварительно сорбированных ионов металла *in situ*. Восстановление ионов никеля проведено диоксидом тиомочевины, ионов платины – гидразин гидратом, а серебра – путем УФ и термовосстановления; в случае ионов кадмия применили гидрохимическое осаждение его тиомочевинных комплексов.

Исследование полученных наночастиц и композитов проводили с использованием современных физико-химических методов: растровая электронная

микроскопия (BS–350 («Tesla»)* и Philips SEM 515), просвечивающая электронная микроскопия (JEM–100CXII), оптическая микроскопия (Olympus GX–71), УФ-видимая и ИК-спектроскопия (SPECORD–M40 и Nicolet 5700), Оже - спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (VG ESCALAB); рентгеновская дифракция на больших (дифрактометр D8 GADDS фирмы «Bruker») и малых углах (дифрактометр фирмы SIEMENS), фотоколориметрический (КФК–3) анализ состава композитов (ошибка 10%) и термогравиметрический анализ на приборе Паулик–Паулик–Эрдей Q–1500 в атмосфере воздуха. Измерение электрической проводимости полимеров и композитов проводили с помощью универсального измерителя LCR E7–11 на частоте 1000 Гц в прижимной ячейке, вольтамперные зависимости получены на полярографе ПУ–1. Фотолюминесцентные свойства полимерных образцов содержащих наночастицы CdS исследовали на спектрофлуорометре Hitachi–850 (λ_{ex}=400 нм); лазерноиндуцированная люминесценция, возбуждаемая излучением N_2–лазера (λ_{ex}=337 нм), регистрировалась спектрометром СДЛ–1. Спектры нормированы на чувствительность прибора.

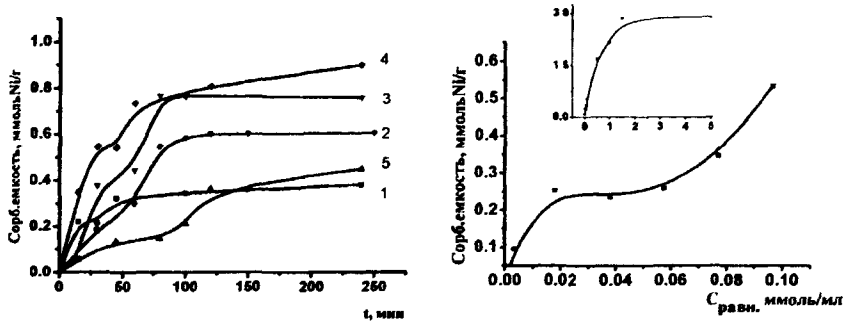
2. Формирование наночастиц металлов и сульфида кадмия в объеме пористых матриц

Вследствие присутствия карбоксилатных групп полимерная матрица обладает свойствами катионообменника; образование комплексов ионов металлов с функциональными карбоксилатными группами способствует локальному концентрированию и сближению реагентов. Изучение сорбционной способности (по металлу) пористой полимерной матрицы проведено на примере водных растворов хлорида никеля и платины. Для матрицы состава 4 (табл.1) количество доступных карбоксилатных групп найдено определением ионов калия, вышедших в раствор соли никеля в процессе проведения (при 20 ^{0}C) сорбции, что составляет 0,57 ммольCOO^-–/г полимера.

Из кинетических зависимостей (рис.3а) видно, что сорбция солей в объем полимеров начинается на доступных активных центрах (карбоксилатных группах). Кинетика сорбции описывается уравнением Яндера $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=k\cdot\tau$, согласно

* Исследования проведены в Институте катализа им. Г. К. Борескова, СО РАН

которому лимитирующей стадией сорбционного процесса является диффузия ионов металла (ионов никеля) из раствора к поверхностным карбоксилатным группам полимера. Найдено, что константа скорости при увеличении температуры возрастает, например, $k^{20}=4.2\cdot10^{-3}$ мин.$^{-1}$, $k^{30}=4.7\cdot10^{-3}$ мин.$^{-1}$, $k^{40}=4.9\cdot10^{-3}$ мин.$^{-1}$; рассчитанная энергия активации процесса сорбции – 5.4 кДж/моль.



а) б)

Рис.3 а) Кинетические кривые сорбции ионов никеля (из раствора 4,8 ммоль/мл) полимером (состав 4, табл 1) при температуре (^{0}C) 20 (*1*), 30 (*2*), 40 (*3*), 50 (*4*), 60 (*5*)
б) Изотерма сорбции ионов никеля полимером (состав 4, табл 1)

Исходя из предположения, что один комплексный ион двухвалентного металла координируется двумя карбоксилатными группами, а количество последних 0,57 ммоль/г полимера, количество ионов никеля, координированное полимером должно составлять ~0,28 ммоль/г полимера, что подтверждается экспериментально: на изотермах сорбции ионов никеля из раствора $NiCl_2\cdot6H_2O$ (рис.3.б) наблюдается перегиб в области 0,25-0,3 ммоль/г полимера. Затем начинается сверхэквивалентная сорбция. Наличие сверхэквивалентной сорбции подтверждено аналогичными исследованиями сорбции хлорида платины (сорбционная емкость по ионам платины больше количества доступных функциональных групп).

На ИК - спектре полимерной матрицы пик свободной COO –группы проявляется в области 1540–1560 см$^{-1}$, после проведения сорбции при координации ионов металла (Pt (IV), Ni (II)) данный пик полностью исчезает, но в то же время увеличивается пик, принадлежащий координированной COO^-–группе (в области 1640 см$^{-1}$). Значение

разности $\Delta=[\nu_a(CO_2)-\nu_s(CO_2)]$, согласно данным ИК - спектроскопии, указывает на образование комплекса иона металла с монодентатным лигандом -Me-O-C(R)=O. Возможно, при этом происходит координация двух карбоксилатных групп полимера с ионом металла. После восстановления металла пик в области 1540-1560 $см^{-1}$ проявляется вновь, то есть, COO^-–группа освобождается и возможна повторная координация ионов. Необменное поглощение солей металла подтверждает наличие пика в области 670$см^{-1}$ - полоса валентных колебаний связи Pt–Cl и 420 $см^{-1}$ – колебания связи Ni–Cl.

Поскольку в процессе восстановления ионов металлов используется температурная обработка полимеров (80 ^{0}C), проведены дополнительные исследования поведения матрицы в растворе соли двухвалентного металла (Ni^{2+}) при температурном воздействии. Найдено, что при повышении температуры выше 50 ^{0}C происходит потеря поглощенного раствора соли металла (например, при нагревании образца 4 емкость 1,03 ммольNi/г (20 ^{0}C) уменьшается до 0,54 ммольNi/г (60 ^{0}C)), что, возможно, происходит вследствие коллапса гель-фазы полимера и объясняется усилением взаимодействий гидрофобных полимерных цепей структурированной матрицы. Повышение температуры также приводит к образованию дополнительных сшивок, что наблюдается при изучении десорбции хлорида никеля (состав 4, табл.1), сорбция из растворов 4,8 ммоль/мл: при 20 ^{0}C остаток никеля в полимере составляет 0,39 масс.%, при 60 ^{0}C – 1,6 масс.%.

Второй стадией синтеза металл - полимерных нанокомпозитов является процесс восстановления/осаждения сорбированных полимером ионов металлов. Мы предполагаем, что вблизи активных центров поверхности полимера (COO^--группах) появляются первичные зародыши металла, которые в дальнейшем выступают в роли центров кристаллизации. На данном этапе одной из основных трудностей получения равномерно распределенных частиц в объеме полимера является протекание процесса восстановления на первичных зародышах и образование слоя металла на поверхности материала, что затрудняет проникание восстановителя в объем полимера и вызывает диффузию сорбированных ионов металлов к фронту восстановления.

Для предотвращения диффузии и получения равномерного распределения частиц в полимере предложено (рис.4): 1) разделение процесса сорбции восстановителя и реакции восстановления ионов металла; 2) управление процессами

диффузия восстановителя/процесс восстановления с помощью температурного воздействия· сорбция восстановителя при низкой температуре (при этом скорость реакции восстановления минимальна), а восстановление – при повышенной температуре; 3) УФ - облучение и термообработка в диапазоне температур, ниже температуры разложения исходного полимера.

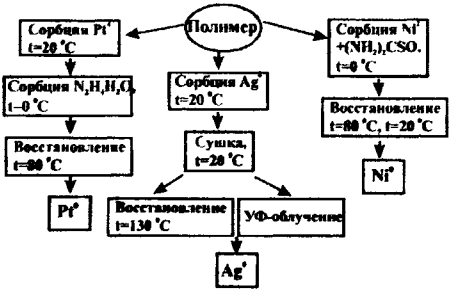
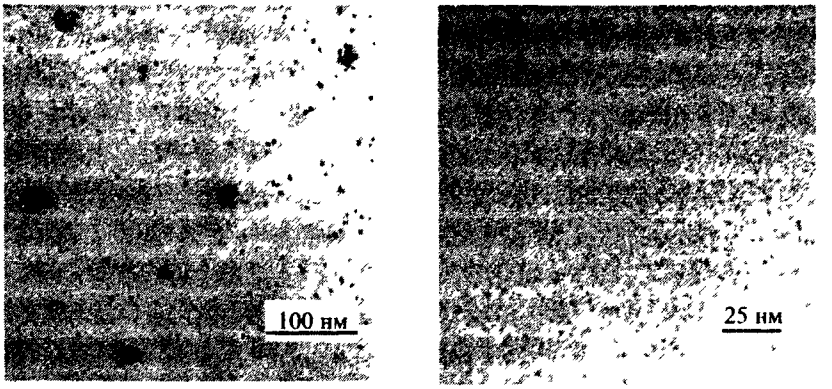


Рис 4 Схема процесса получения наночастиц металлов в объеме пористой полиметакрилатной матрицы

Предполагается, что карбоксилатные группы выступают в роли центров кристаллизации частиц металлов, и что механизм образования частиц металла и CdS различен. Данная гипотеза подтверждена данными просвечивающей электронной микроскопии. Зарождение наночастиц Pt, Ag и Ni происходит как в макропорах полимера, так и в фазе геля (рис.5.а). В микроканалах гель–фазы формируются отдельные наночастицы ~7нм, в то время как в макропорах образуются их ансамбли 20–50 нм, что сопоставимо с размерами полостей в полимерной матрице (см.рис.1).



а *б*

Рис 5 Распределение наночастиц в полимерном композите с наночастицами Pt (*а*), CdS (*б*)

Увеличение температуры синтеза (от 20 до 80 ^{0}C) при формировании никель-полимерного композита приводит к перераспределению наночастиц из гомогенной гелевой фазы в гетерогенное поровое пространство. Это может быть вызвано коллапсом геля при 80 ^{0}C, который приводит к аналогичному перераспределению необменно поглощенных ионов никеля.

Формирование полупроводниковых частиц CdS в полимерной матрице протекает по иному механизму: полимер выступает в роли микрососуда, в котором происходит обменная реакция и растущие частицы соединения слабо взаимодействуют с поверхностью матрицы (в отличие от сформированных наночастиц металла в полимере), поэтому их размер и распределение в полимере зависит от природы используемых реагентов. Так, композит, полученный путем гидрохимического осаждения тиомочевинных комплексов кадмия раствором гидроксида калия, содержит частицы диаметра 3-5 нм, равномерно распределенные в гель-фазе и порах полимера (рис.5.б). Узкое распределение наночастиц по размерам обусловлено наличием индукционного периода реакции осаждения, т.е. возможностью разделения процессов диффузии осадителя в матрице и момента зарождения частиц. Отсутствие агломерации наночастиц объясняется наличием серосодержащего соединения – тиомочевины, способной «покрывать» поверхность частиц. Осаждение сульфида кадмия $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ сульфидом натрия в пористых полиметакрилатах приводит к получению композитов с крупными агломерированными частицами CdS.

Несмотря на широкий спектр ионов металлов и восстановителей, исследованных в работе, удается формировать в объеме пористого сополимера наночастицы металлов с узким распределением по размерам, поскольку факторы, обуславливающие монодисперсность наночастиц, одинаковы для всех систем и определяются свойствами полимера - матрицы. Наличие функциональных групп и микроканалов в полиметакрилате значительно замедляет скорость диффузии ионов металлов. Диффузионное торможение сдвигает начало кристаллизации в область более высоких степеней пересыщения. В этих условиях одномоментно формируется большое количество зародышей, которые в дальнейшем укрупняются. Величина коэффициента диффузии ионов металла (на примере никеля) в порах полиметакрилата рассчитана из экспериментальных данных с использованием метода движущейся границы, по уравнению:

$C(x,t) = C\frac{2}{\sqrt{\pi}} erfZ$, $Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, где C(x,t), C–соответственно концентрация ионов никеля в матрице и в начальный момент времени в растворе, erfZ–интеграл ошибок, t–время реакции, x–диффузионный путь, D–коэффициент диффузии Коэффициент диффузии Ni(II) в порах полиметакрилатной матрицы равен $3 \cdot 10^{-7}$ см^2/с, в то время как в водном растворе (25 ^{0}C)–$0{,}7 \cdot 10^5$ см^2/с (справочные данные).

Наличие карбоксилатных групп в полимерной матрице позволяет проводить синтез наночастиц при пониженных температурах по сравнению с водным раствором, что происходит за счет смещения электронной плотности в полимерной цепи по направлению к карбоксилатным группам, координирующим ионы металлов и снижения энергетического барьера, необходимого для восстановления последних. Данный факт использован в работе для формирования металл–полиметакрилатных композитов: восстановление Ni^{2+} диоксидом тиомочевины проведено при комнатной температуре (12 ч., атмосфера воздуха), в то время как восстановление ионов никеля в водном растворе ДОТМ возможно лишь при температуре выше 60 ^{0}C.

Рис 6 Распределение по размерам наночастиц серебра в композите

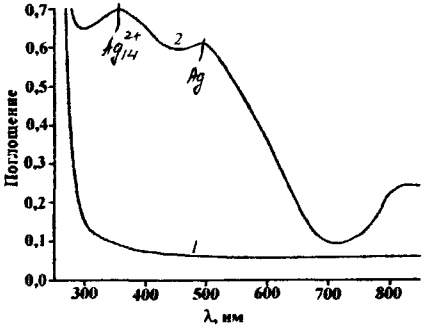


Рис 7 Оптические спектры поглощения исходного сополимера (*1*) и нанокомпозита с частицами серебра (*2*)

Серебросодержащий композит получен путем термического разложения аммиачного комплекса нитрата серебра в объеме полимера при температуре 130 ^{0}C (начало деструкции ПММА – 160 ^{0}C), в то время как по литературным данным в растворе такой комплекс серебра разлагается с образованием частиц достаточно малого

размера при температуре выше 270–290 °С При исследовании серебросодержащего композита выявлено, что в полимере, помимо наночастиц серебра со средним размером 5 нм (рис 6, размер более крупных ансамблей сравним с размерами полостей в полимере, см.рис.1) присутствуют кластеры серебра состава Ag_{14}^{2+} (рис.7), на что указывает наличие в оптических спектрах поглощения пика в области 360нм.

Сопоставление данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской дифракции позволило установить, что наноразмерные частицы закреплены на макромолекулах через кислород. По данным РФЭС в композите присутствуют как металлические, так и окисленные частицы серебра. Между тем, согласно данным рентгеновской дифракции, в образцах не обнаружено кристаллитов оксида серебра. РФЭС данные могут относиться к связи Ag–O, образовавшейся при адсорбции полимера через кислород на поверхности наночастиц и положительно заряженных кластеров, что определяет стабилизацию высокоэнергетических частиц и является одним из факторов, позволяющих получать наночастицы с узким распределением по размерам.

3. Физикохимические свойства полиметакрилатных композитов с наноразмерными частицами

Способность функциональных групп освобождаться в процессе восстановления ионов металлов позволяет проводить многократно цикл сорбция – восстановление. Благодаря этому удается увеличить концентрацию наночастиц металла в композите и, соответственно, повысить электропроводность материала (например, увеличение содержания Pt от 0,72 до 2,1 ммоль/г полимера изменяет проводимость от $3{,}8\times10^{-4}$ до $2{,}3\cdot10^{-3}$ См/см) Введение платины в виде наночастиц до 2,1 ммоль/г полимера (соответствует 30 масс.%) позволяет использовать такие материалы вместо платиновых электродов, например, для исследования возможности получения водорода путём электролиза воды, при этом пористость матрицы обеспечивает объемную доступность частиц для реагентов. По вольтамперным зависимостям обнаружено, что в фосфорнокислых средах в области потенциалов –0,2 В (электрод сравнения хлоридсеребряный) на платино - полимерных композитах происходит восстановление водорода.

Исследование термической стойкости пористой матрицы и полимерных композитов с наночастицами Pt, Ag показало, что при внедрении наночастиц металла в полимер снижается температура разложения матрицы: полное разложение исходной матрицы происходит при 670 ^{0}C, композита с наносеребром – при 450 ^{0}C, композита с нанoплатиной – при 416 ^{0}C В случае платино - полимерного композита в области 334 ^{0}C имеет экзопик, отвечающий каталитическому действию наночастиц платины на разложение исходной пористой матрицы в присутствии кислорода воздуха, проникающего в полимерную матрицу.

Методом РФЭС при исследовании фотоэмиссии с 3d-уровней серебра (полученного термическим восстановлением) обнаружено резкое обеднение серебром поверхности серебросодержащего композита, произошедшее в результате хранения образцов на воздухе (3 месяца) по сравнению со свежим срезом. Сопоставление спектров C1s и O1s показало, что в процессе старения падает доля атомов углерода, связанного с кислородом. Эти атомы углерода находятся в составе карбоксилатных групп. Можно предположить, что происходит деструкция этих групп под воздействием кислорода воздуха. Серебро при этом играет роль катализатора. Снижение содержания кислородсодержащих карбоксилатных групп, через которые, согласно нашим данным, полимер адсорбируется на поверхности наночастиц и кластеров серебра, приводит к тому, что частицы и кластеры «проваливаются» в объем, к слоям полимера, не подвергшимся деструкции, что обусловлено термодинамической выгодностью процессов адсорбции.

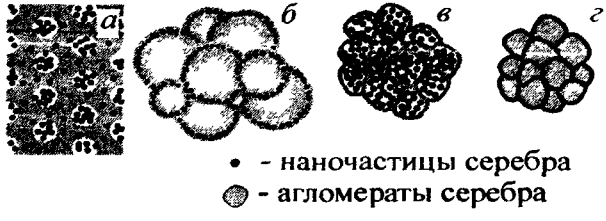


Рис 8 Схематическая модель перераспределения и спекания наночастиц серебра в процессе термического разложения композита: после сушки – *а*, вспенивания – *б*, коллапса пузырей – *в* и спекания – *г*

Изучен процесс термического разложения композитов на примере серебро-полимерных систем (наносеребро получено УФ-облучением). Сравнение термогравиметрических зависимостей исходного полимера и композитов,

наполненных наночастицами серебра (средний размер частиц, согласно данным рентгеновской дифракции 7,5 нм), позволило предложить основные стадии процесса термодеструкции нанокомпозитов (рис 8). 1–плавление полимера и его вспенивание за счет выделения в полости газообразных продуктов деструкции матрицы, при этом имеет место перераспределение наночастиц серебра, которые концентрируются на границе раздела расплав – газ по стенкам образовавшихся пузырей; 2–уплотнение полимера за счет образования поперечных сшивок и схлопывание полимера; 3–спекание наночастиц металла с образованием сфероподобных агломератов; 4–выгорание углеродсодержащих продуктов деструкции полимера.

Рис 9 Остаточные продукты термического разложения серебросодержащего нанокомпозита на основе полимера состава 8

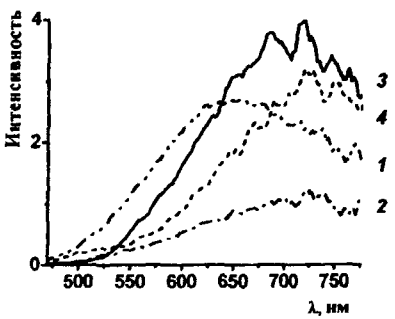


Рис 10 Спектры фотолюминесценции (λ_{ex}=400 нм) нанокомпозитов CdS-полимер, полученных осаждением 0 1М раствором КОН (*1*), 0 21М раствором КОН (*2*), 2 1М раствором КОН (*3*), 2 1М раствором NH_4OH (*4*)

Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы продукты, получаемые после термообработки серебросодержащих нанокомпозитов. Морфология продуктов зависит от структуры пористой полимерной матрицы: материал с меньшим числом и большим размером пор разлагается с образованием агломератов большего размера (рис.9).

С помощью рентгеновской дифракции показано, что продуктами отжига являются кристаллиты серебра размером 70–90 нм, частично текстурированные по плоскостям {110} «листового» типа, устойчивые к растворению в HNO_3 вследствие их регулярного строения Кристаллиты серебра имеют хорошую адгезию к

различным подложкам, что позволяет получать катализаторы с высокой удельной поверхностью путем разложения серебросодержащих композитов на подложке.

Изучение спектров фотолюминесценции CdS-полиметакрилатных композитов позволило установить, что при гидрохимическом осаждении комплекса $Cd(thio)_2^{2+}$ (thio–тиомочевина) увеличение концентрации гидроксида калия от 0,1М до 0,21М приводит к сдвигу максимума спектров фотолюминесценции (рис 10), связанному с увеличением размера частиц CdS, что является одним из размерных эффектов, характерных для наночастиц полупроводниковых соединений.

Использование аммиачных растворов позволяет увеличить индукционный период от 3 минут (в случае применения KOH) до 4 часов, получать прозрачные нанокомпозиты с равномерным распределением наночастиц и наиболее интенсивной люминесценцией. Увеличение периода индукции, возможно, объясняется образованием промежуточного комплекса $Cd(thio)_2(NH_3)_2^{2+}$, присутствие молекул аммиака создает стерические затруднения и уменьшает скорость протекания реакции осаждения.

Основные выводы по работе

1. Разработана схема процесса создания блочных полиметакрилатных композитов с наноразмерными частицами Pt, Ag, Ni и сульфида кадмия: 1 стадия–приготовление специальным образом организованной пористой полиметакрилатной матрицы; 2 стадия–сорбция ионов Ni(II), Ag(I), Pt (IV), Cd(II) пористой полимерной матрицей из водных растворов; 3 стадия–восстановление ионов металлов до металлических частиц (Ni, Ag, Pt) и осаждение Cd (II) до CdS. Структура матрицы оказывает значительное влияние на размер и распределение в полимере частиц металлов, в отличие от соединения типа сульфида кадмия.

2. Установлено, что на стадии получения пористой полиметакрилатной матрицы путем сополимеризации метилметакриалата с метакрилатом калия в присутствии порообразователя (полиэтиленгликоля) формируется гель, в котором происходит фазовое расслоение. Момент фазового расслоения и соотношение макро- и микропор определяется мольным соотношением карбоксилатной соли и полиэтиленгликоля.

3. Путем исследования процессов сорбции и восстановления ионов металлов в объеме блочного пористого полиметакрилата выявлено следующее.

– Ионообменная сорбция металлов начинается на доступных карбоксилатных группах в объеме пористого полимера, после их заполнения происходит сверхэквивалентная сорбция. Скорость ионного обмена по карбоксилатным группам определяется диффузией ионов металлов в ограниченном поровом пространстве полимера, величина коэффициента диффузии, найденная на примере ионов никеля, равна $3 \cdot 10^{-7}$ см^2/с.

– Для предотвращения протекания реакции восстановления и роста частиц металла на поверхности материала и получения равномерного распределения наночастиц в объеме полимера необходимо отделить процессы сорбции (диффузии) и восстановления: сорбция восстановителя проводится при 0 ^{0}C, а восстановление – при температурном воздействии.

4. Выявлено, что внутренняя структура полимерной матрицы оказывает влияние на место локализации и размер формируемых частиц следующим образом.

– Координация ионов металлов карбоксилатными группами в ограниченном поровом пространстве набухающего полимера и локальное концентрирование ионов металлов возле этих групп определяет место зарождения частиц металлов в процессе восстановления. Зарождение и рост наночастиц Pt, Ag и Ni происходит как в порах полимера, так и в фазе геля; при этом в микроканалах гель - фазы формируются наночастицы со средним размером 5–7 нм, в то время как в макропорах образуются их ансамбли размером ~20–50 нм.

– Полимерная матрица стабилизирует растущие наночастиц металла, предотвращая их агломерацию, что позволяет формировать частицы с узким распределением по размерам.

– Размер формирующихся наночастиц CdS определяется условиями осаждения частиц и наличием индукционного периода осаждения; полимерная матрица слабо взаимодействует с получаемым соединением и играет роль ограничителя пространства, а не стабилизатора. При гидрохимическом осаждении комплексов $[Cd(thio)_2](NO_3)_2$ растворами гидроксидов формируется композит с равномерным распределением частиц CdS размером 3–5нм. Использование растворов NH_4OH при гидрохимическом осаждении предпочтительнее вследствие меньшей активности по отношению к полиметакрилатной матрице и увеличения индукционного периода осаждения частиц.

5. Изучены основные физико-химические свойства полученных композитов, обусловленные модифицирующим действием наночастиц в структурированной полимерной матрице.

– Увеличение концентрации наночастиц металла в композите путем многократного использования цикла сорбция–восстановление способствует повышению его проводимости (например, в случае платины до $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ См/см), что позволяет использовать такие материалы (вместо платины) в качестве электродов в электрохимических исследованиях

– Исходная матрица оптически прозрачна в области 300-900 нм. Природа наночастиц определяет спектрально-люминесцентные характеристики композитов: наночастицы серебра обуславливают поглощение в области 320–600 нм, а CdS - 300–500. Состав с CdS интенсивно люминесцирует в области 650–750 нм в зависимости от размера частиц модификатора.

– Наночастицы металла снижают температуру полного разложения полимера с 670 ^{0}C до 420–450 ^{0}C; в случае платино - полимерного композита в области 334 ^{0}C имеет место экзопик, отвечающий каталитическому действию наночастиц платины на разложение исходной полимерной матрицы.

– В случае серебросодержащих композитов при термическом воздействии наблюдаются процессы самоорганизации, выражающиеся в перераспределении наночастиц серебра в расплаве полимера с их последующим спеканием в агломераты; при отжиге образуются кристаллиты серебра размером 70–90 нм Разложение серебросодержащих композитов на подложке позволяет получать структуры с высокой удельной поверхностью.

– В процессе старения серебросодержащего композита происходит обеднение верхнего слоя за счет диффузии наночастиц каталитически активного металла – серебра в глубь матрицы, сопровождающееся частичным декарбоксилированием полимера.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Бабкина О.В., Мокроусов Г.М., Изаак Т.И. Металл–полимерные композиты на основе пористых полиакрилатных матриц, допированных наноплатиной /сб. Вопросы химии и химического материаловедения. Томск: Изд–во Том. ун–та, 2002.– С. 38–41.

2.Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Криворотов Н.П., Лямина Г. В , Бабкина О.В. Вольтамперометрия гель-электролитов на основе метакрилового сополимера // Электронная промышленность, 2002.–№2/3.–С. 122–124.

3.Изаак Т.И, Бабкина О.В., Саланов А.Н., Стручева Н.Е., Мокроусов Г.М Особенности термического разложения пористых полиметакрилатных нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения, 2003.–Т. 45.–№ 6–С. 939–943.

4.Изаак Т.И., Бабкина О.В., Боронин А.И., Дребущак Т.Н., Стадниченко А.И., Мокроусов Г.М. Состав и свойства нанокомпозитов, полученных термическим разложением солей серебра, сорбированных полиакрилатной матрицей // Коллоидный журнал, 2003.–Т.65.–№ 6.–С. 788–794.

5.*Изаак Т.И., Бабкина О.В., Дребущак Т.Н., Мокроусов Г.М.* Платинополимерные нанокомпозиты на основе пористых полиакрилатов // Журнал прикладной химии, 2003.–Т. 76.–Вып.11.–С. 1853–1856.

6. Izaak T., Babkina O., Mokrousov G. Metal – polymer composites obtained from macroporous polymer networks/Congress of the European Polymer Federation–Eindhoven, 2001.–P.37

7. Бабкина О.В., Изаак Т.И., Мокроусов Г М. Наногетерогенные композитные материалы на основе пористых полиакрилатов. / Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем.: Материалы VI Всероссийской (международной конференции)–М.: МИФИ, 2002.–С. 119–120.

8. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Саланов А.Н., Мокроусов Г.М. Особенности термического разложения наногетерогенных полиакрилатных композитов. / Физикохимия ультрадисперсных (нано–) систем.: Материалы VI Всероссийской (международной) конференции–М.: МИФИ, 2002.–С. 121–122.

9. Изаак Т И., Бабкина О.В., Боронин А.И., Стадниченко А.И., Мокроусов Г.М Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при исследовании

металл – полимерных нанокомпозитов / Полимеры-2004: Тезисы III Всероссийской Каргинской конференции.–М: Изд-во МГУ, 2004.–Т.1.–С. 275.

10. Babkina O.V., Izaak T I., Birjukov A.A., Boronin A.I , Stadnichenko A.I., Mokrousov G.M Silver nanosized particles into macroporous polyacrylate matrixes / Abstr. of World Polymer Congress MACRO 2004 –Paris, France, 2004.–P.95.

11. Бабкина О.В., Кадочникова Ж Ю., Чесноков А.П. Никель – полиакрилатные нанокомпозиты / Сб. Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент –Томск: изд-во Том.гос.ун-та, 2004.–С.76–77.

12. Бабкина О.В., Изаак Т.И., Путинцева С.Н , Олешко В.И., Мокроусов Г.М. Люминесцентные характеристики полиакрилатных матриц, наполненных наночастицами CdS / В кн. Нанокомпозиты: исследования, производство и применение–М.: ТОРУС ПРЕСС, 2004.–С.176–177.

Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность научному консультанту – к х н , доценту Изаак Татьяне Ивановне

Подписано к печати 25.05.2004г.
Тираж 100 экз. Заказ № 35. Бумага офсетная.
Формат 60×84/16. Объем 1,2 п.л.
Печать RISO. Отпечатано в типографии ООО «РауШ мбХ»
Лицензия Серия ПД № 12-0092 от 03.05.2001г.
634034, г. Томск, ул. Усова 7, ком. 052. тел. (3822) 56-44-54

05-13883

РНБ Русский фонд

2006-4
10280