

05:06

## Морфология, текстура и свойства продуктов отжига пористых серебро-полиакрилатных нанокомпозитов

© Т.И. Изаак, О.В. Бабкина, Г.М. Мокроусов

Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: taina@mail.tomsknet.ru

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2004 г.)

Методами термического анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы явления, происходящие при термическом разложении пористых полиакрилатных композитов, наполненных наночастицами серебра, синтезированными *in situ* посредством УФ восстановления. Выявлены процессы самоорганизации, выражающиеся в перераспределении наночастиц серебра в расплаве полимера с их последующим спеканием в агломераты, морфология которых зависит от структуры пористой полимерной матрицы. С помощью рентгеновской дифракции показано, что продуктами отжига являются кристаллиты серебра размером 70–90 nm, частично текстурированные по плоскостям {110} „листового“ типа, устойчивые к растворению в азотной кислоте.

Процессы, происходящие при воздействии температуры на наногетерогенные материалы, состоящие из наночастиц металлов, иммобилизованных в пористой матрице, представляют интерес как с точки зрения прогнозирования их поведения в реальных каталитических и других высокотемпературных процессах, так и для синтеза новых материалов, обладающих необычными свойствами. Нами было исследовано терморазложение пористых полиакрилатов, наполненных наночастицами серебра, синтезированными фотолизом *in situ*, и выявлены его характерные особенности, связанные с присутствием неоднородностей в полимерной матрице и наличием наночастиц, способных перераспределяться в расплаве под действием сил поверхностного натяжения (самоорганизовываться) [1]. Однако состав и структура продуктов отжига не были изучены. В данной работе показано влияние самоорганизации наноразмерных частиц в процессе разложения пористого нанокомпозита на структуру конечного продукта отжига, а также описаны его состав и свойства.

Полимерные матрицы получали сополимеризацией метилметакрилата с метакрилатом калия в присутствии порообразователя — полиэтиленгликоля с использованием инициатора (перекиси бензоила) при температуре 65°C. Толщина блочных образцов составляла 2 mm.

Пористая структура полимера, сформированная путем экстракции полиэтиленгликоля деионизованной водой, представляет собой отдельные сферические макропоры, соединенные системой пронизываемых для реагентов взаимопроницающих открытых микропор. В сферических макропорах сосредоточены карбоксилатные группы, принадлежащие метакрилату калия и придающие полимеру способность образовывать комплексы с ионами металлов. Несферические неоднородности малого размера являются сквозными микроканалами, соединяющими макропоры и позволяющими ионам диффундировать в объем. Размер и количество макропор определяются мольным соотношением разбавителя и метилметакрилата в полимеризуемой смеси, что позволяет легко

регулировать эти параметры [2]; увеличение содержания полиэтиленгликоля в системе приводит к увеличению размера макропор в полимерной матрице и уменьшению их количества. При сушке полимерной матрицы происходит частичный коллапс микропор; размер макропор уменьшается.

Сорбцию ионов серебра в объем пористой матрицы проводили из 0.3 M раствора нитрата серебра. Наночастицы серебра синтезировались *in situ* методом фотовосстановления ( $\lambda = 350$  nm). Средний размер наночастиц, согласно данным рентгеновской дифракции (РД), составлял 7.3 nm содержание серебра 12–15% mass. Полученные нанокомпозиты высушивались на воздухе и подвергались температурному воздействию.

Исследования термического разложения пористых нанокомпозитов проводились в атмосфере воздуха с помощью дериватографа Паулик–Паулик–Эрдей  $Q = 1500$  со скоростью нагревания 10°/min в интервале 25–700°C и величиной навесок 40–45 mg. Изучение морфологии продуктов термического разложения проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (Philips SEM 515).

Рентгеновская дифракция изучалась с помощью дифрактометра D8 GADDS фирмы Bruker ( $\text{CuK}\alpha$  излучение, графитовый монохроматор в диапазоне  $2\Theta = 5–75^\circ$ ). Расчет размеров кристаллитов  $D_k$  проводили по формуле Дебая–Шеррера [3]. Расчеты интенсивностей структурных отражений отожженного серебра проводились с помощью программы POWDERSELL 2.0.

Воздействие температуры на пористые полиакрилатные нанокомпозиты приводит к плавлению полимерной матрицы в диапазоне 130–170°C. На месте дислокации макропор в расплаве образуются полости, в которые выделяются газообразные продукты разложения полимера, протекающего на начальной стадии практического аналогично разложению чистого полиметилметакрилата и начинающегося при 160°C [4]. Визуально наблюдается вспенивание расплава с увеличением объема образца

в несколько раз. В процессе вспенивания имеет место перераспределение наночастиц серебра, которые концентрируются на границе раздела расплав–газ по стенкам образовавшихся пузырей. При дальнейшем термоокислении полимер уплотняется, пузыри схлопываются. При 415–420°C наночастицы металла спекаются, образуя сфероподобные агломераты. Прослойки углеродсодержащих соединений, оставшиеся между агломератами, препятствуют спеканию наночастиц серебра в единый блок. В интервале температур 440–630°C эти прослойки выгорают с выделением большого количества тепла; ранее образовавшиеся серебряные агломераты при этом по-прежнему не спекаются между собой, сохраняя высокую удельную поверхность. На полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа фотографиях конечных продуктов термического разложения видны мезоструктуры размером от 0.3 до 1.5  $\mu\text{m}$  в зависимости от пористости исходного полимерного материала. Материал с меньшим числом и большим размером пор разлагается с образованием агломератов большего размера. Таким образом, с помощью изменения состава полимеризуемой смеси можно получать продукты отжига с заданной морфологией. Влияние структуры полимерной матрицы на размер агломератов серебра, описанное нами в [1], обусловлено тем, что начальная стадия процесса термического разложения, сопровождающаяся выделением газов, происходит на поверхности имеющихся в расплаве структурных неоднородностей, образовавшихся на месте дислокации макропор. Процессы перераспределения наночастиц металла, спекания и образования мезоструктур, протекающие в пористой матрице под влиянием температуры, можно определить как самоорганизацию на нано- и микроуровне.

На рис. 1 приведена дифрактограмма продуктов отжига серебро–полиакрилатного нанокompозита, выдержанного в атмосфере воздуха при 630°C в течение 30 min. На дифрактограмме видны линии серебра. Рефлексы, соответствующие углеродсодержащим продуктам разложения полимера, отсутствуют. Возможно, особое влияние на чистоту продуктов отжига имеет предварительное УФ облучение полимера, приводящее к снижению его термостойкости: образцы отожженного серебра на основе полиакрилатных композитов, полученных термовосстановлением серебряных солей в объеме той же полиакрилатной матрицы [5], согласно данным РД, содержат большое количество углеродистых продуктов.

Расчеты интенсивностей структурных отражений образца отожженного серебра показали, что соотношения экспериментально определенных интенсивностей пиков (111), (200) и (220) (рис. 1) существенно отличаются от расчетных для изотропных порошковых образцов. Наблюдаемое соотношение интенсивностей может быть объяснено при предположении о наличии текстуры „листового“ типа по плоскостям {110}. Наилучшее согласие расчетных интенсивностей с экспериментальными имеет место для степени текстуры 0.35. Возникновение текстуры может быть вызвано предварительной пространственной ориентацией наночастиц серебра, происходящей под действием сил поверхностного натяжения

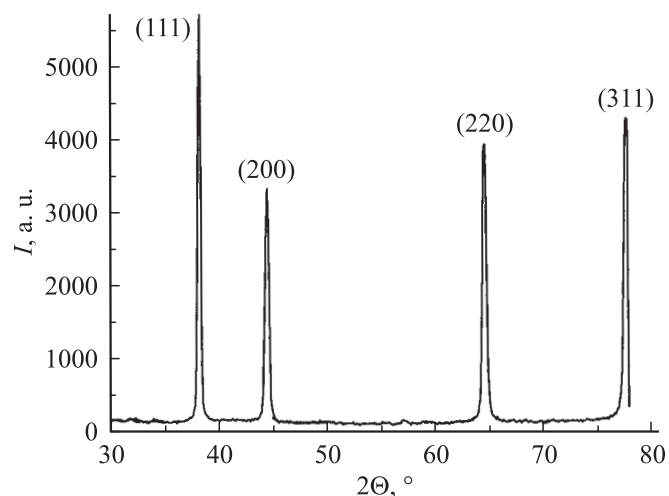


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов отжига пористого серебро-полиакрилатного нанокompозита.

на границе раздела расплав–газ в полимерной „пене“, а также направленным отводом тепла в процессе рекристаллизации серебра.

Пренебрегая ролью внутренних упругих напряжений с учетом поправки на уширение линий, получим, что величина областей когерентного рассеяния для образцов отожженного серебра, вычисленная по формуле Дебая–Шеррера, составляет  $\sim 70\text{--}90\text{ nm}$ . Это говорит о том, что агломераты с видимым размером зерен порядка 1–2  $\mu\text{m}$  (рис. 2) состоят из кристаллитов размером менее 100 nm.

Агломераты серебра, являющиеся продуктом отжига полиакрилатного нанокompозита, растворяются в концентрированной азотной кислоте только после длительного нагревания, в то время как серебро другого происхождения хорошо растворяется в  $\text{HNO}_3$ . В научной литературе имеются данные об устойчивости наночастиц серебра, полученных фотолитическим ме-

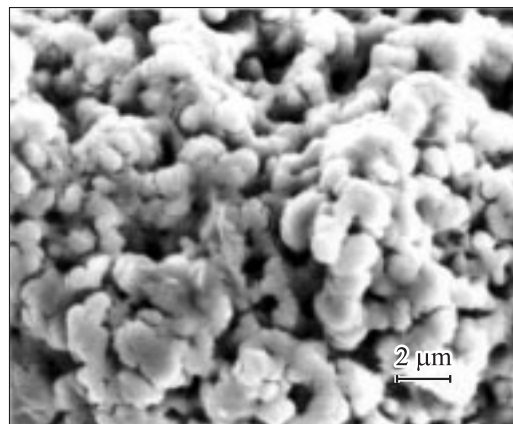


Рис. 2. Серебряные агломераты — конечные продукты отжига пористого полиакрилатного нанокompозита. Фотография получена с помощью сканирующего электронного микроскопа.

тодом, к воздействию азотной кислоты. Эти частицы размером  $\sim 4$  nm имеют форму икосаэдров [6] и регулярную кристаллическую структуру. Возможно, в процессе термического разложения полиакрилатного нанокompозита и последующего спекания кристаллиты серебра, сформировавшиеся из наночастиц, полученных фотовосстановлением, сохраняют регулярное строение, чем и объясняется плохая растворимость продуктов отжига нанокompозитов в  $\text{HNO}_3$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобразования РФ и CRDF (проект TO 016-02).

## Список литературы

- [1] *Изаак Т.И., Бабкина О.В., Саланов А.Н.* и др. // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 45. № 6. С. 939–943.
- [2] *Изаак Т.И., Бабкина О.В., Дребущак Т.Н.* и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 11. С. 1853–1856.
- [3] *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976.
- [4] *Гинзбург Б.М., Уголков В.Л., Шibaев Л.А.* и др. // ПЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 19. С. 11–18.
- [5] *Изаак Т.И., Бабкина О.В., Боронин А.И.* и др. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 788–794.
- [6] *Davis S.C., Klabunde K.J.* // Chem. Rev. 1982. Vol. 82. N 2. P. 153–208.