

УДК 54-126:678.01:678.744

О.В. Гресь, С.В. Головань, Є.В. Лебедев, В.Ф. Матюшов

АКРИЛАТНІ ДИСПЕРСІЇ СРІБЛА
І КОМПОЗИЦІЙНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

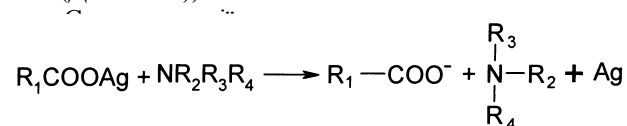
Досліджено спосіб одержання металополімерних композитів на основі акрилатних мономерів. Процес включає відновлення органічних солей срібла (аргентум ацетату або аргентум метакрилату) з наступною полімеризацією мономерів; відновником виступає аліфатичний третинний амін (триетиламін або N,N-диметиламіноетилметакрилат). У результаті реакції відновлення отримано дисперсію частинок металічного срібла в органічній фазі. Фільтруванням одержані осад у вигляді мікрОВОЛОКОН срібла і органічна йонна рідина. Полімеризацію ненаповнених і наповнених сріблом мономерних систем проведено під дією УФ-опромінення. Реакцію відновлення і полімеризації досліджено методом ІЧ-спектроскопії; методами термогравіметричного аналізу (ТГА), диференційною скануючою калориметрією (ДСК), рентгеноструктурним аналізом (РСА) вивчено будову та властивості одержаних полімерів; методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) оцінено форму та розміри частинок срібла в композиті.

Металополімерні системи викликають значний науковий інтерес завдяки своїй поліфункціональності. Відомо, що срібло в мікро- чи нанодисперсній формі має ряд цінних властивостей, таких як стабільність, електрична провідність [1, 2], каталітична активність [3], антибактеріальні та антисептичні властивості [4—6].

Розширення сфери застосування дисперсного срібла пов'язане із створенням нових методів одержання полімерних композитів на його основі [7, 8]. Особливий інтерес в цьому напрямку представляють методи хімічного відновлення сполук металів. Описано метод одержання полімер-неорганічних мікро- та наносистем, що має в своїй основі одночасні процеси відновлення йонів металу та полімеризацію вихідного мономера за допомогою УФ-опромінення [9—12]. У роботі [11] наведено метод одержання нанокompозиту на основі акрилонітрилу та наночастинок срібла при дії УФ-опромінення. Приготування композиту відбувається шляхом одночасного утворення наносрібла та полімеризації мономеру УФ-опроміненням. У роботі [12] показано утворення срібловмісного нанокompозиту при дії γ -променів. У цьому випадку композит одержують поетапно: відновленням йонів Ag^+ та наступною полімеризацією мономеру γ -опроміненням.

У даній роботі досліджено спосіб одержання композиційних матеріалів на основі срібла у вигляді мікрочастинок реакцією відновлення, де в якості вихідних компонентів застосовують акри-

латні мономери (аргентум ацетат, аргентум метакрилат) та відновники — третинні аміни (триетиламін (TEA), N,N-диметиламіноетилметакрилат (ДМАЕМ)).



де R_1 і/або R_2 — ненасичена частина.

Для синтезу полімерів були вибрані наступні пари сполук:

- аргентум метакрилат — триетиламін (полімер 1);
- аргентум ацетат — N,N-диметиламіноетилметакрилат (полімер 2);
- аргентум метакрилат — N,N-диметиламіноетилметакрилат (полімер 3).

Вихідні компоненти. Використані без очистки: аргентум нітрат (ч.д.а., 99.9 % Aldrich), калій карбонат (ч.д.а.), натрій ацетат (ч.д.а.), 1-гідроксициклогексилфенілкетон (фотоініціатор марки Irgacure 184, виробництво фірми CIBA-GEIGY). Очищені перегонкою у вакуумі: метакриловова кислота, N,N-диметиламіноетилметакрилат ($n_D^{20} = 1.4405$); триетиламін очищений перегонкою під атмосферним тиском. Аргентум ацетат одержували за методикою [13], аргентум метакрилат — за методикою [14].

Реакцію відновлення проводили змішуванням у темряві солі срібла з третинним аміном у мольному співвідношенні 1:1. Реакційну суміш перемішували протягом 5 хв і далі витримували без

перемішування в темряві. Завершеність реакції оцінювали хімічним аналізом вмісту йонів срібла за методикою [15]. Встановлено, що протягом 1 год реакція проходить на 96 %. При цьому реакційна суміш перетворюється в дисперсію частинок металічного срібла в органічній фазі. В кінці рідка система перетворюється в нетекучу дисперсію. Отриманий осад срібла фільтрували, промивали етилацетатом і сушили до постійної маси. Вихід срібла становить 81 % (мас.). З фільтрату відганяли у вакуумі етилацетат і отримували ненасичений органічний продукт реакції. Полімеризацію ненаповнених і наповнених сріблом мономерних систем проводили під дією ламп Philips TLK 40W105 для УФ-опромінення з інтенсивністю $1.66\text{—}1.3\text{ мВт/см}^2$ у плоскостійній кюветі протягом 1—1.5 год, кількість фотоініціатора — 2 % (мас.). Одержували полімерну плівку та металонаповнену композитну плівку товщиною 100—150 мкм.

Спектральні дослідження виконували на спектрометрі TENSOR-37 фірми Bruker у діапазоні $4700\text{—}600\text{ см}^{-1}$ зі швидкістю сканування $8\text{ см}^{-1}/\text{с}$, рентгеноструктурні дослідження — на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07.

Термостійкість полімерів вивчали методом термогравіметричного аналізу на дериватографі Паулік–Паулік–Ердеї, МОМ (Угорщина) у температурному діапазоні $20\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю сканування $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Теплофізичні властивості полімерів досліджували методом ДСК на диференційному скануючому калориметрі ДСК-2М зі швидкістю нагріву $2 \pm 0.5\text{ град}/\text{хв}$ з інтервалом температур $-80\text{—}+400\text{ }^\circ\text{C}$, наважки зразків по 0.3 ± 0.03 , відносна похибка дослідження складала 2—3 %. Зважені для дослідження зразки поміщали у вимірювальні комірки, охолоджували калориметр рідким азотом; підключали систему лінійного нагріву і вимірювали залежність теплоємності від температури.

Морфологію частинок срібла визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL JSM 6060 LA (Токіо, Японія) з прискорюючою напругою 30 кВ і детектором вторинних електронів. На поверхню зразків у вакуумі наносився тонкий однорідний шар золота для отримання більш контрастного зображення та попередження накопичення поверхневого заряду при скануванні електронним пучком.

Реакцію відновлення і полімеризації досліджували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри для

вихідних речовин — аргентум метакрилату, N,N-диметиламіноетилметакрилату та ненасичених органічних продуктів реакції відновлення наведені на рис. 1 і 2.

Для вихідної речовини аргентум метакрилату, згідно з літературними даними [16], характерними є смуги поглинання при 1644 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}=\text{C}$), 1556 і 1404 см^{-1} (валентні коливання групи COO^- для солей), 1453 см^{-1} (валентні коливання групи CH_2), 1229 см^{-1} (валентні коливання групи $\text{C}-\text{O}$), 1010 см^{-1} (деформаційні коливання групи $\text{CH}_2=\text{C}$). В області близько 3000 см^{-1} зосереджені смуги валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ для груп CH_3 , CH_2 , CH .

На рис. 1(2) приведені характеристичні смуги для N,N-диметиламіноетилметакрилату. Інтенсивна смуга при 1721 см^{-1} відповідає валентним коливанням групи $\text{C}=\text{O}$. Смуги при 1638 та 941 см^{-1} відносяться до валентних та деформаційних

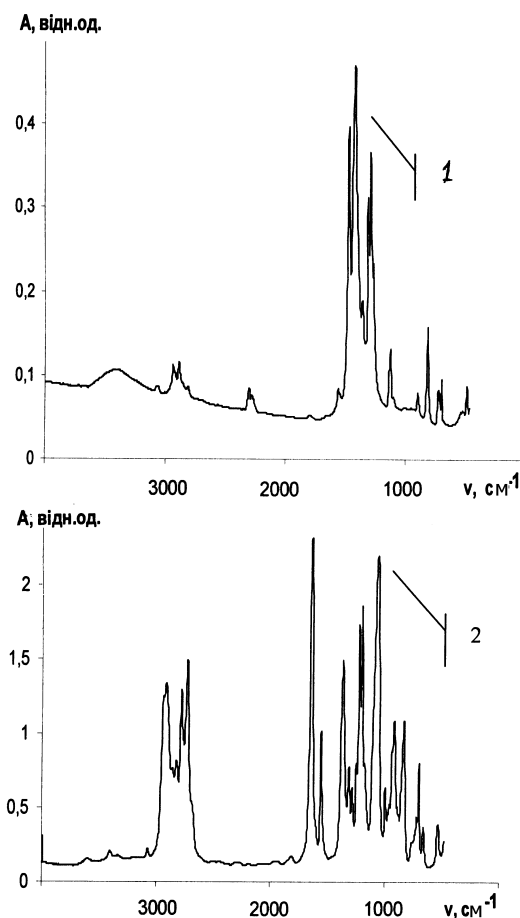


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних речовин: аргентум метакрилат (1), N,N-диметиламіноетилметакрилат (2).

коливань подвійних зв'язків $C=C$ та $CH_2=C$. Інтенсивна смуга при 1165 см^{-1} характеризує валентні коливання групи $C-O-C$. Малоінтенсивні смуги в області $1377-1455\text{ см}^{-1}$ відповідають деформаційним коливанням CH_3 , зв'язаної з атомом нітрогену, а характерні смуги в діапазоні $2700-3000\text{ см}^{-1}$ — валентним коливанням $C-H$ в алканах. Смуга при 3422 см^{-1} відповідає валентним коливанням $N-CH_3$ у третинних амінах [16].

У спектрах продуктів реакції відновлення солей срібла (рис. 2, крива 1) зникає смуга 1721 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням $C=O$ і з'являються дві смуги поглинання при 1552 і 1381 см^{-1} . Ці смуги характерні для антисиметрич-

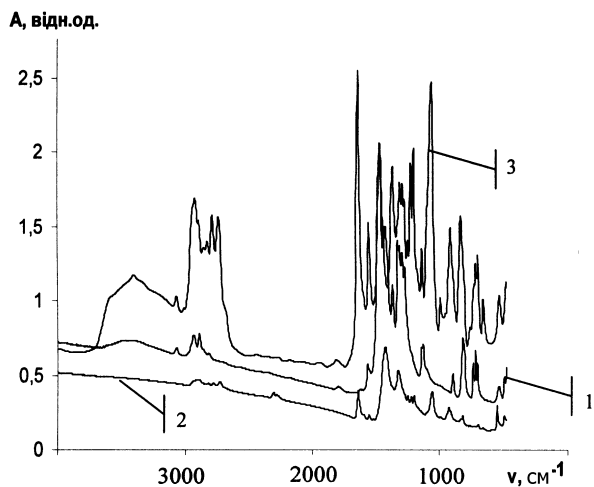


Рис. 2. ІЧ-спектри продуктів реакції, утворених при взаємодії солей срібла з третинним аміном для пар сполук: аргентум метакрилат—ТЕА (1); аргентум ацетат—ДМАЕМ (2); аргентум метакрилат—ДМАЕМ (3).

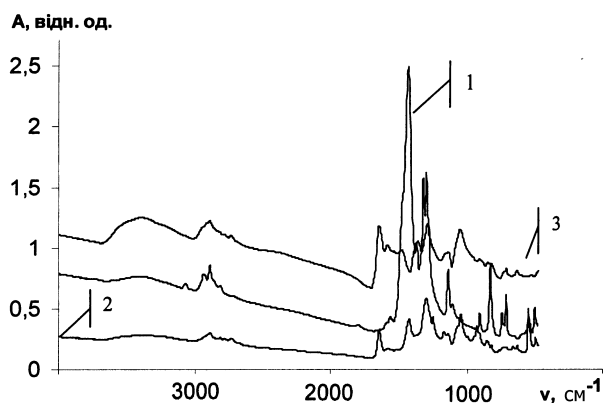


Рис. 3. ІЧ-спектри одержаних полімерів: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

них і симетричних коливань групи COO^- [16]. Інші смуги залишаються незмінними.

ІЧ-спектри продукту реакції пари сполук аргентум ацетат— N,N -диметиламіноетилметакрилат (рис. 2, крива 2) показують наявність смуги 1730 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням групи $C=O$, але в N,N -диметиламіноетилметакрилаті. У спектрі також з'являються смуги поглинання при 1553 та 1380 см^{-1} , що характеризують групу COO^- . За літературними даними [16] перша із цих смуг досить інтенсивна, друга — має слабку інтенсивність. Інші смуги на ІЧ-спектрі не змінюють своїх позицій по відношенню до вихідних речовин.

Аналогічна картина спостерігається при взаємодії двох ненасичених вихідних речовин (аргентум метакрилат—ДМАЕМ) (рис. 2, крива 3).

Таким чином, можна припустити, що в результаті взаємодії органічної солі срібла з відновником (третинним аміном) утворюється йонна сполука, що ідентифікується на ІЧ-спектрах двома смугами в області $1610-1550$ та $1400-1300\text{ см}^{-1}$, що відповідають антисиметричним і симетричним коливанням групи COO^- . Утворена йонна сполука залишає в своїй структурі ненасичені зв'язки (піки валентних і деформаційних коливань $C=C$ не змінюють своїх позицій). Оскільки подвійні зв'язки залишаються в структурі сполуки, то під дією ініціатора радикальної полімеризації утворюються полімерні продукти. Згідно з ІЧ-спектрами за 30–40 хв опромінення зникають смуги, що відповідають за валентні коливання групи $C=C$ (1640 см^{-1}) та деформаційні коливання групи $CH_2=C$ (940 см^{-1}) (рис. 3).

На всіх кривих (1–3) залишаються смуги, що відповідають коливанням йонної групи COO^- . Можна стверджувати, що полімеризація проходить за рахунок ненасиченого зв'язку $C=C$, йонні групи не беруть участі в утворенні полімерного продукту. Решта смуг для приведених типів полімерів не зазнають змін після фотополімеризації.

Отримані полімери 1 і 2 добре розчинні у воді і диметилформаміді. Полімер 1 рочиняється в ацетоні, хлороформі; нерозчинний у спирті, толуені, гексані. Полімер 2 розчиняється в хлороформі, спирті, ацетоні, толуені; нерозчинний у гексані. Полімер 3 обмежено розчинний у воді і диметилформаміді; нерозчинний у хлороформі, спирті, ацетоні, толуені, гексані. Така розчинність зумовлена утворенням йонних пар між двома співмономерами.

Термогравіметричний аналіз, наприклад, полімера 2 показав, що інтенсивний розклад полімера відбувається в інтервалі 200—220 °С (зразок втрачає ~30 % (мас.), уже при температурі 330 °С втрата маси полімера становить 50 %). На термограмі спостерігається високотемпературний пік при $T > 400$ °С — відбувається повний розклад полімера. Для полімера 3 інтенсивний розклад відбувається в інтервалі 230—250 °С. При температурі 355 °С полімер 3 втрачає 50 % (мас.).

Теплофізичні властивості полімерів вивчені в інтервалі температур -80 — $+400$ °С методом диференційної скануючої калориметрії. На рис. 4 приведена залежність питомої теплоємності полімерів 2 і 3 від температури. Для полімера 2 початок склування відбувається при температурі 240 °С. Інтервал температурного переходу склування становить 243—353 °С. Для полімера 3 початок склування при температурі 303 °С, інтервал температурного переходу склування становить 303—362 °С. Можна припустити, що за рахунок присутніх йонних груп відбувається утворення йонних пар між вихідними співмономерами і таким чином утворюється сітчаста структура полімера 3.

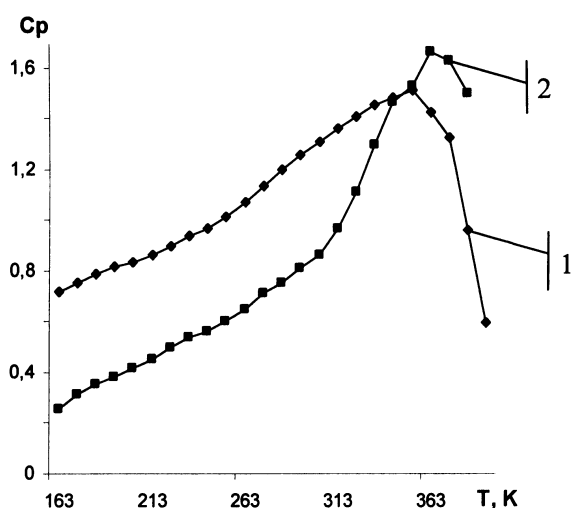


Рис. 4. Залежність питомої теплоємності від температури для полімерів 2 (1) та 3 (2).

Полімери мають аморфну структуру, що підтверджено рентгеноструктурним аналізом в області великих кутів для систем срібло—полімер. Полімер 2 має дифракційні піки, що характеризують наявність кристалічної фази срібла в зразку (111; 200; 220) з гранецентричною кубічною ґраткою ($a=0.4086$ нм, $z=4$). Аналогічні результати отримували для систем на основі полімерів 1 і 3.

Дослідження будови та форми отриманих частинок срібла в композиційних матеріалах скануючою електронною мікроскопією показали, що в усіх одержаних композитах частинки мають форму мікрОВОлокна. На рис. 5 показано зображення СЕМ для сформованих частинок металічного срібла у вигляді мікрОВОлокна в композиті. Середні розміри довжини та діаметра волокон становлять 10.0 та 1.2 мкм відповідно.

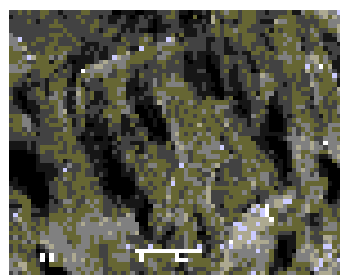


Рис. 5. Мікрофотографія композиту з частинками срібла на основі полімера 2.

Реакцією відновлення органічних солей срібла третинними амінами з наступною полімеризацією синтезованої мономерної сполуки одержано полімерні матеріали. Запропонований процес відновлення третинними амінами відбувається при кімнатній температурі в мольному співвідношенні реагентів (солі срібла і третинного аміну) 1:1; практично без побічних продуктів реакції. Даний метод одержання полімерного композиційного матеріалу включає дві стадії: відновлення і подальшу полімеризацію, таким чином він може бути віднесений до методу one-pot.

РЕЗЮМЕ. Исследован способ получения металло-полимерных композитов на основе акрилатных мономеров. Процесс включает восстановление органических солей серебра (ацетата серебра или метакрилата серебра) с последующей полимеризацией мономеров; восстановителем выступает алифатический третичный амин (триэтиламин или N,N-диметиламиноэтилметакрилат). В результате реакции восстановления получена дисперсия частиц металлического серебра в органической фазе. Фильтрованием получены осадок в виде микроволокон серебра и органическая ионная жидкость. Полимеризация не-наполненных и наполненных серебром мономерных систем проведена под действием УФ-облучения. Реакция восстановления и полимеризации исследована методом ИК-спектроскопии; методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурным анализом (РСА) изучены строение и свойства полученных полимеров; методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) оценены формы и размеры частиц серебра в композите.

SUMMARY. The way of reception of composites with metal particles on the basis acrylic monomers is investigated. The process includes reduction of organic salts of silver (silver acetate or silver methacrylate) with subsequent polymerization of monomers; the reducer — aliphatic tertiary amine (triethylamine or N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylate). The dispersion of metallic particles of silver at the organic phase of the reaction reducing is received. The precipitate of silver microwires and organic ionic liquid are received of the filtration. The polymerization of monomers with filler and no-filler are realized by ultraviolet irradiation. The reactions of reduction and polymerization are investigated of the method infrared spectroscopy. By the method of thermogravimetric of analysis, differential scanning calorimetric, X-ray powder diffraction the structure and properties receiving polymers are investigated; by the method scanning electronic microscopy appreciates the forms and sizes of particles of silver at the composite.

1. *Chang L.T., Yen C.C.* // J. Appl. Sci. -1995. -**55**. -P. 371.
2. *Shik A.* // Phys. Status. Solid. B. -2005. -**242**, № 6. -P. 1183—1186.
3. *Shiraishi Y., Toshima N.* // Colloid Surf. A. -2000. -**169**. -P. 59.

4. *Pat. 6923990 USA.* -Publ. 02.08.2005.
5. *Kim Jin-Woong, Lee Jung-Eun, Kim Su-Jin et al.* // Polymer. -2001. -**45**, № 14. -P. 4741—4747.
6. *Пат. 2233652, Россия, МПК7А61К9/06.* -Опубл. 10.08.2004.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. -М.: Химия, 2000.
8. *Potogailo A.D.* // Plat. Met. Rev. -1994. -**38**. -P. 60—65.
9. *Huang C.J., Yen C.C., Chang T.C.* // J. Appl. Polym. Sci. -1991. -**42**. -P. 2237—2240.
10. *Gotoh Y., Igarashi R., Ohkoshi Y. et al.* // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -P. 2548—2552.
11. *Zhongping Zhang, Lide Zhang, Shixing Wang et al.* // Polymer. -2001. -**42**. -P. 8315—8318.
12. *Zhu Y.J., Qian Y.T., Zang M.W.* // Nanostruct. Mater. -1998. -**10**. -P. 673.
13. *Pat. 4832994 USA.* -Publ. 23.05.1989.
14. *Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского. Сб. 4* -М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
15. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. -М.: Химия, 1975.
16. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 11.07.2008

УДК 541.64:532.135:547.458.82

Л.Н. Яценко, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, Т.Т. Тодосийчук

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИУРЕТАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

Исследованы реологические характеристики эпоксиуретанового олигомера (ЭУО) и его трансформация до гель-точки при отверждении диэтилентриамином (ДЭТА). Показано, что суммарный процесс изменения вязкости системы ЭУО—ДЭТА при формировании полимерной матрицы может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением со своим набором кинетических параметров η_0 и k . Сопоставление температурной зависимости таких реокинетических констант, как начальная вязкость η_0 , время гелеобразования t^* и константы скорости реакции k показало, что они хорошо описываются уравнением Аррениуса. При этом энергии активации вязкого течения, процессов гелеобразования и отверждения эпоксиуретанового олигомера сопоставимы и составляют величину 50 ± 1 кДж/моль.

Рассматривая существующие в литературе представления о характере зависимости вязкости от времени $\eta(t)$ и связанном с ним механизме гелеобразования в отверждаемых системах, необходимо отметить сложность этих зависимостей. Изменение вязкости в процессе структурирования реак-

ционноспособных олигомеров часто рассматривают [1] как следствие гомогенного увеличения молекулярной массы цепей и образования разветвлений, приводящих в конце концов к одномоментному формированию сплошной трехмерной сетки. В этом случае вязкость системы в процессе ре-

© Л.Н. Яценко, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, Т.Т. Тодосийчук, 2009