

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 544.016.5

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОКОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЕ
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–СЕРЕБРО¹

© 2024 г. В. А. Ломовской^{а, *}, Н. А. Абатурова^{а, **}, Н. Ю. Ломовская^а, Т. Б. Галушко^а,
О. А. Хлебникова^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва 119071, Россия

*e-mail: Lomovskoy@phche.ac.ru

**e-mail: n5123@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.23 г.

Были получены пленки из водного раствора поливинилового спирта (ПВС) и нитрата серебра AgNO_3 при воздействии ультрафиолетового облучения (УФ). Методом релаксационной спектроскопии изучено влияние наполнителя на их физико-химические и релаксационные свойства. Отмечено, что полученные спектры характеризуются двумя локальными по температуре пиками диссипативных потерь независимо от состояния серебра в структуре ПВС. Однако при наличии хелатов ПВС- Ag^+ снижается интенсивность пика, ответственного за колебания ОН-групп, который частично восстанавливается после облучения образцов УФ-светом. Установлено, что модуль сдвига $G(T)$ для исходной матрицы ПВС выше чем модуль сдвига для наполненной системы (ПВС- AgNO_3). Температура стеклования в области проявления α -пика снижается в наполненных системах.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, наночастицы серебра, композит, диссипативные процессы

DOI: 10.31857/S0044453724100226, **EDN:** DXCKZ

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлических наночастиц в различных биотехнических и медицинских приложениях представляет собой одно из важных направлений современного материаловедения. Повышенный интерес к полимерным нанокompозитам с наночастицами серебра обусловлен высоким антимикробным эффектом наносеребра в сочетании с уникальными характеристиками полимера, в данном случае поливинилового спирта.

В целом ряде работ исследованы и описаны композиционные материалы с антимикробной активностью. Например, в работе [1] показано влияние наночастиц серебра, которые проявляют сильную токсичность по отношению к широкому спектру микроорганизмов и низкую токсичность для человека. В настоящее время содержащие серебро материалы используются в раневых повязках и покрытиях биомедицинских инструментов. Металлополимерные композиты также вызывают интерес в различных областях техники. Электрические

характеристики таких композитов близки к свойствам металлов, тогда как механические свойства и способы обработки типичны для пластмасс. Поливиниловый спирт выбран в качестве основной матрицы, так как этот гидрофильный, водорастворимый, биосовместимый пленкообразующий полимер эффективно защищает нанонаполнитель от агломерации. Для получения нанокompозитных материалов полимер-серебро можно использовать два основных способа: предварительно сформированные наночастицы могут быть диспергированы в полимерной матрице или металлические наночастицы формируются непосредственно в полимерной матрице *in situ*. В литературе описаны исследованные методами ПЭМ, спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей калориметрии, способы получения, структура и морфология, оптические и механические свойства нанокompозитных пленок ПВС–Ag. Показано, что по сравнению с чистыми пленками ПВС, композитные материалы имеют увеличенную прочность на разрыв и модуль Юнга. Показана кристаллическая природа наночастиц Ag, С помощью ПЭМ выявлено наличие частиц Ag со средним диаметром 20 нм [2–14].

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

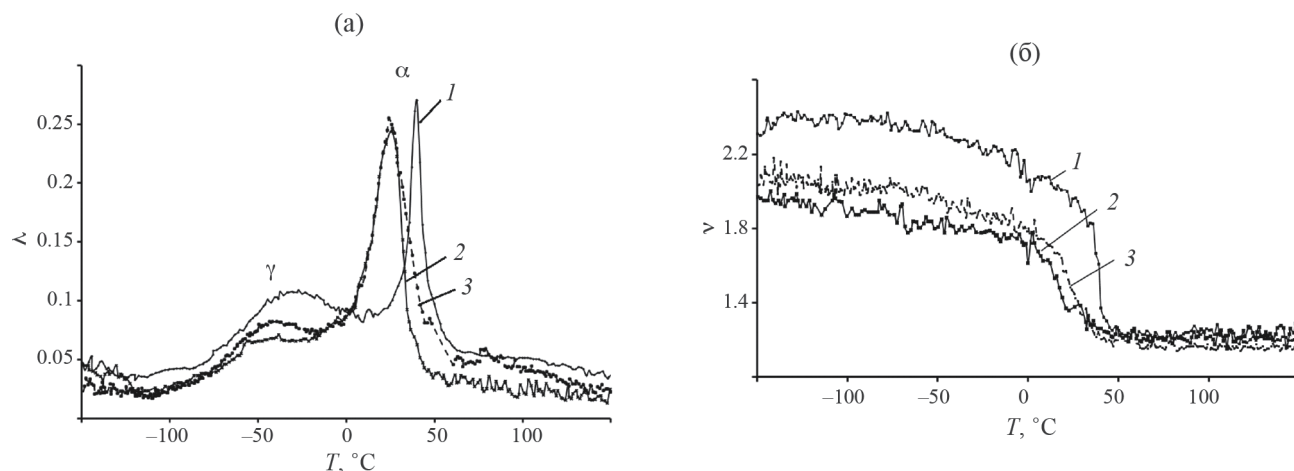


Рис. 1. Спектры внутреннего трения $\lambda=f(T)$ (а), температурно-частотные зависимости $\nu=f(T)$ (б) образцов ПВС (1), ПВС + Ag⁺ (2), ПВС + Ag после УФ-облучения (3).

Таблица 1. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные физико-химические и физико-механические характеристики для α - и γ -процессов в ПВС, ПВС + Ag⁺, ПВС + Ag

Образец	Состав	$T_{\max},^{\circ}\text{C}$	$T_{\max},\text{K}$	$\lambda_{\max}$	$\nu_{T_{\max}},\text{Гц}$	$U,$ кДж/моль	$\tau_{\max},\text{с}$	ΔG	Диапазон изменения частоты, Гц	
альфа -процесс										
1	ПВС	40	313	0.270	1.50	65.5	0.106	0.63	2.05	1.25
2	ПВС+ Ag+	25	298	0.245	1.35	62.3	0.118	0.56	1.88	1.25
3	ПВС+ Ag	25	298	0.255	1.45	62.3	0.110	0.59	1.84	1.18
гамма-процесс										
1	ПВС	−30	243	0.107	2.25	49.9	0.071	0.27	2.4	2.05
2	ПВС+ Ag+	−55	218	0.066	1.82	44.7	0.087	0.11	1.9	1.79
3	ПВС+ Ag	−40	233	0.082	1.90	47.9	0.084	0.19	2.05	1.86

снижает интенсивность γ -пика, вплоть до его исчезновения, что связано с образованием хелатной связи групп $-\text{OH}$ и ионов Ag^+ . Также наблюдается расщепление γ -пика, что связано с образованием микрогетерогенной структуры. Далее при выделении наночастиц серебра хелатные связи исчезают и колебания OH -групп частично восстанавливаются. Данные спектры повторялись неоднократно на исследуемых образцах, поэтому можно говорить об их воспроизводимости.

Исследования, проведенные методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q 100 TA Instruments (США), для исходного чистого ПВС, показали наличие эндотермического эффекта в области температуры стеклования, совпадающего с температурным положением пика диссипативных потерь T_α на спектре $\lambda=f(T)$ (рис. 2).

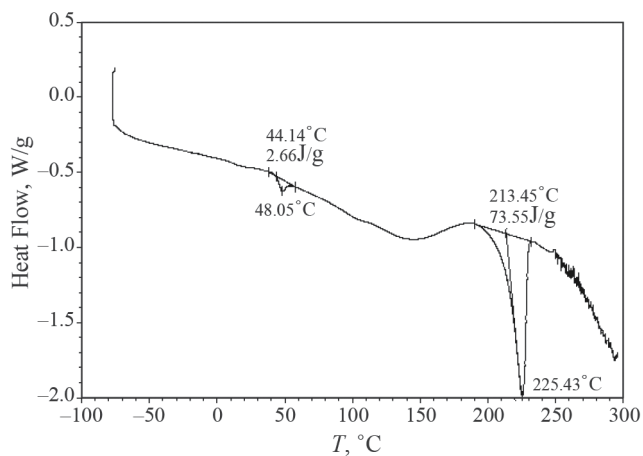
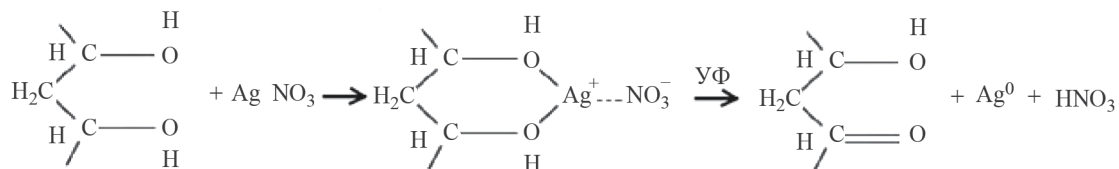


Рис. 2. Кривая ДСК для пленки исходного ПВС.

Схема реакции ПВС и AgNO_3 при УФ-облучении.

Следует отметить, что γ -пик на спектрах, полученных ДСК не удастся обнаружить, что указывает на преимущество метода релаксационной спектроскопии, представленного горизонтальным крутильным маятником, по сравнению с методом ДСК.

Для подтверждения полученных результатов снимались также ИК спектры в режиме пропускания (рис. 3). На спектрах видно, что в исходном образце присутствует слабая линия при волновом числе 1380 см^{-1} , именно она соответствует деформационным колебаниям CH-OH [19]. После добавления AgNO_3 в образцы интенсивность линии становится меньше, а после УФ-облучения она становится интенсивной.

В литературе [2] мы находим аналогичные выводы, где авторами показано, что в хелатном соединении группы OH , связаны ионами серебра. Релаксационный метод на спектрах внутреннего трения показывает существование диссипативного процесса в температурной области -20 – 40°C и его изменения в зависимости от строения материала. Ультрафиолетовое облучение инициирует процесс восстановления серебра, которое выделяется в виде наночастиц размером от 17 до 30 нм [8]. Связанные OH -группы освобождаются (см. схему реакции), и на спектре внутреннего трения вновь можно обнаружить γ -процесс (рис. 1а, кривая 3).

Исследование температурной зависимости интенсивности диссипативных потерь, т.е. спектра внутреннего трения $\lambda = f(T)$ в режиме свободно затухающего процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, позволяет одновременно провести исследование и температурного изменения частоты диссипативного процесса, т.е. $\nu = f(T)$ (рис. 1б).

Метод релаксационной спектроскопии с использованием горизонтального крутильного маятника существенно отличается от метода ДМА, в котором реализуется процесс вынужденных колебаний $\nu = \text{const}$ во всем температурном интервале исследования диссипативных процессов.

Механизм внутреннего трения для каждого пика диссипативных потерь, проявляемого на спектре $\lambda = f(T)$, (гистерезисный, релаксационный, фазовый) может быть определен по экспериментальным температурным зависимостям частоты

$\nu = f(T)$ свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе. Температурное изменение частоты $\nu = f(T)$ позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига $G(T)$ материала, из которого изготовлен исследуемый образец. Экспериментальные зависимости $\nu = f(T)$ (рис. 1б) показывают, что в определенных температурных интервалах, в которых на спектре $\lambda = f(T)$ наблюдаются локальные диссипативные процессы в виде пиков потерь, на зависимости $\nu = f(T)$ наблюдается аномальное изменение частоты ν , а следовательно и модуля сдвига G . Учитывая связь между модулем сдвига и частотой колебательного процесса можно считать, что $G \approx \nu^2$. Введение наполнителя AgNO_3 , и последующего перехода ионов Ag^+ в металлические частицы в структуре матрицы ПВС приводит к снижению частоты колебательного процесса и, соответственно, к снижению модуля сдвига, что свидетельствует о соответствующих структурных изменениях в данных системах.

Максимальное падение частоты наблюдается в интервалах температур T_α для каждой исследованной системы. При температурах $T_\gamma < T < T_\alpha$ (также имеет место аномальное снижение частоты, но более плавное и менее интенсивное, чем при $T = T_\alpha$ (рис. 1б).

При сравнительном анализе частот видны значительные изменения в ходе кривых зависимости частоты от температуры для образцов чистого ПВС и наполненных AgNO_3 .

Зная значения частот в диапазоне температур проявления обнаруженных пиков потерь можно рассчитать дефект модуля сдвига для каждого из пиков исследуемого образца, исходя из модели стандартного линейного тела, по формуле (1), как это показано в наших работах [20, 21]

$$\Delta G = \frac{\nu_n^2(T) - \nu_k^2(T)}{\nu_n^2(T)}. \quad (1)$$

Здесь ν_n и ν_k — начальная и конечная частота каждого из диссипативных процессов.

Исходя из зависимостей (2) и (3), также представленных в [19, 20] можно рассчитать времена релаксации τ и энергию активации U для каждого диссипативного процесса α и γ .

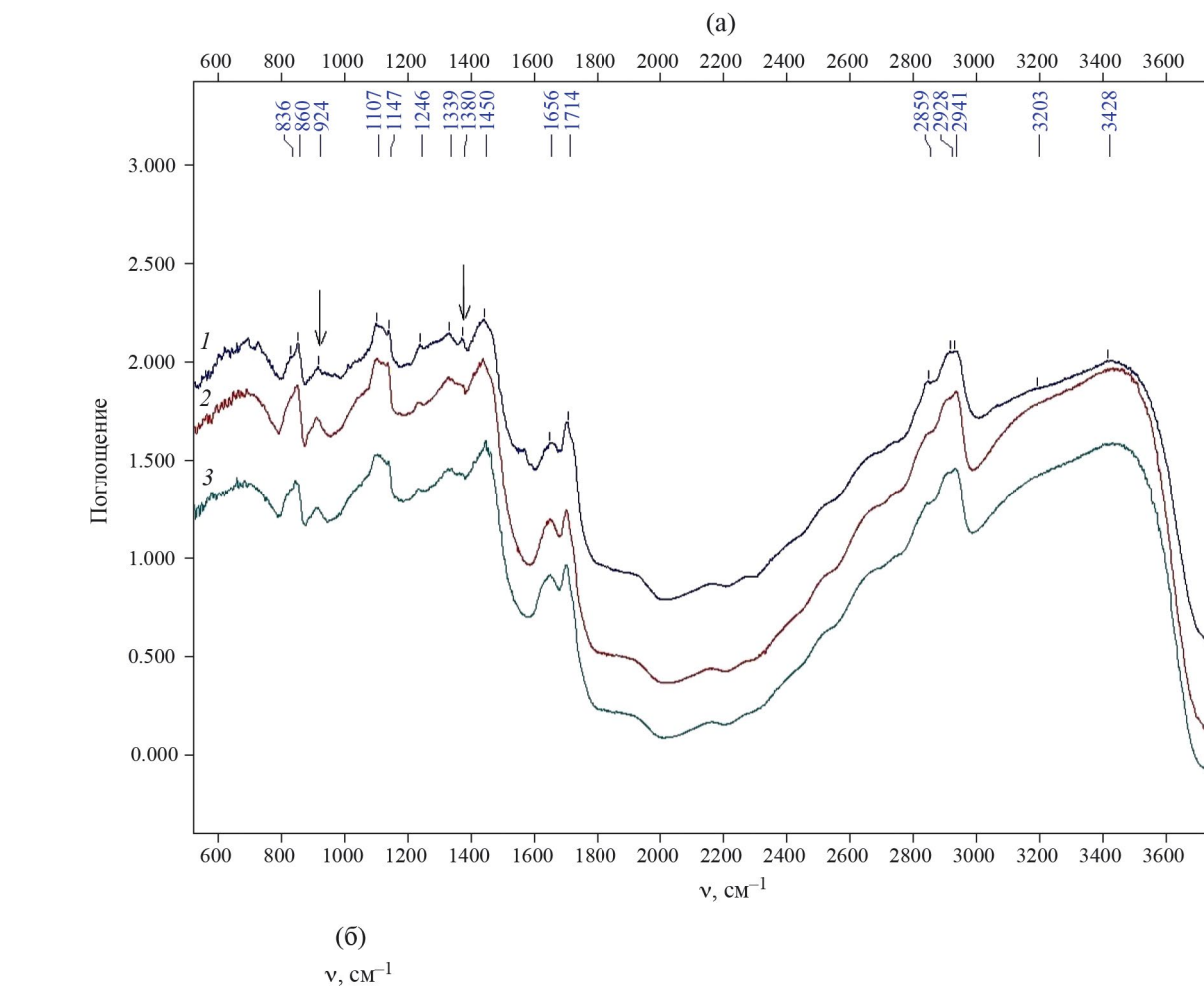


Рис. 3. ИКС-спектры для чистого ПВС (1), композитной пленки ПВС-Ag, не облученной УФ (2), композитной пленки ПВС-Ag, облученной УФ (3), (а); увеличенный участок данного спектра (б).

$$\tau_{\alpha\max} = \frac{1}{2\pi\nu(T=T_{\alpha\max})}, \quad (2)$$

$$U_{\alpha} = RT_{\max} \ln \frac{\tau_{\alpha\max}}{\tau_0}. \quad (3)$$

Все полученные результаты расчетов обобщены в табл. 1.

Таким образом изменения, происходящие в исследуемых характеристиках пленок при введении в ПВС AgNO_3 , характеризуются значительным снижением дефекта модуля сдвига как α так и γ

процессов. Снижается температура α процесса (стеклование). Смещается температура проявления γ процесса в область более низких температур. В хелатной форме интенсивность γ -пика значительно снижается что обусловлено связыванием гидроксильных групп ионами серебра. Также наблюдается расщепление γ -пика, что связано, с образованием микрогетерогенной структуры. После УФ-облучения серебро восстанавливается в виде наночастиц, происходит разрушение хелатов, а исходная структура ПВС частично восстанавливается.

Работа выполнена по Госзаданию. Регистрационный номер 122011300052-[1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jha M., Shimpi N.G.* // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2022.V 5. № 3. P. 159.
2. *Zidan M.* // Material Characterisation. 1999.V.18. Issue 6. September. P. 449.
3. *El-Shamy G., Attia W., Abd El-Kader K.M.* // J. of Alloys and Compounds. 2014 V. 590. P. 309.
4. *Dallas P., Sharma V.K., Zboril R.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. V. 166. Issues 1–2. P. 119.
5. *Gautam A., Tripathy P., Ram S.* // J. Mater. Sci. M. 2006 V. 41 P. 3007.
6. *Mbhele Z.H., Salemane M.G., Sittert C.G. C. E., et al.* // Chem. Mater. 2003. V.15. P. 5019.
7. *Clémenson S., David L., Espuche E.* // J. of Polymer Science Part. A. 2007.V.45. № 131. P. 2657.
8. *Eisa W.H., Abdel-Moneam Y.K., Shaaban Y., et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 128, Iss.1–2. P. 109–113.
9. *Ghazy O.A., Shehata M. M., Hosni H.M. et al.* // Optical and Quantum Electronics. 2021.V. 53. Article number: 71.
10. *Porel S., Singh S., Harsha S., et al.* // Chem. Mater. 2005.V.17. № 1. P. 9.
11. *Huang H.H., Ni X.P., Loy G.L., et al.* // Langmuir. 1996. V.12. № 4. P. 909.
12. *Агабеков В.Е., Потапов А.Л., Шахаб С.Н., Иванова. Н. А.* // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 2. С. 6.
13. *Gautama A., Ramb S.* // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 119. № 1–2. P. 266–271
14. *Поджарая К.С.* // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 7. С. 85.
15. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., и др.* // Материаловедение 2010. № 1. С. 29.
16. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
17. *Бондарев М.М., Буйвис С.Б., Ломовской В.А., Шаталов В.Г.* Горизонтальный крутильный маятник. А. с. № 1387634. БИ. 1987.
18. *Ломовской В.А. и др.* Измерительный преобразователь. Патент № 2568963. 2015.
19. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
20. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю.* // Механика композитных материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 43. [*Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B.* // Mechanics of Composite Materials. 2020 T. 56. № 1.С. 27–38].
21. *Ломовской В.А., Суворова О.В., Абатурова Н.А., и др.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 388. [*Lomovskoy V.A., Suvorova O.V., Abaturova N.A., et al.* // High Energy Chemistry. V. 55. № 3. С. 216.]