

В. Е. Катнов, Т. Р. Вахитов, Р. Р. Катнова,
С. Н. Степин

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ НАНОСЕРЕБРО*

Ключевые слова: наносеребро, получение, полимер, структурирование, полимерные пленки, свойства.

Исследовано влияние содержания наносеребра, полученного восстановлением в водных растворах различных веществ, на свойства полиуретановых пленок и покрытий. Показано улучшение их эксплуатационных характеристик.

Keywords: nanosilver, obtaining, structuring polymer, polymer film, properties.

The influence of the content of nanosilver obtained by reduction in aqueous solutions of various substances on the properties of polyurethane films and coatings. It has been shown to improve their performance.

Введение

Синтез и использование наночастиц (НЧ) серебра, обладающих уникальными свойствами, в настоящее время относится к активно развивающимся направлениям коллоидной химии [1].

При этом следует отметить, что методы получения НЧ нельзя отделять от методов их стабилизации, т.к. при получении НЧ протекают процессы, направленные на снижение свободной энергии системы (стремление дисперсных частиц к агрегации), а также большое значение имеют контроль их формы и возможность синтеза анизотропных частиц несферической формы [2].

Для решения на практике такой сложной задачи получения стабильных золей НЧ необходимо оптимально сочетать два одновременных физико-химических процесса. Процесс образования новой фазы, начиная от атомов и молекул, минуя кластеры, до НЧ, и процесс сорбции на поверхности образовавшейся фазы молекул стабилизатора. От выбора восстановителя и стабилизатора, а также от эффективности их совместной работы и соотношения скоростей процессов восстановления и стабилизации сильно зависит размер и распределение, морфология поверхности и свойства частиц.

Характерной чертой металлических НЧ является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. Высокодисперсные золи металлов, как правило, интенсивно окрашены, причем окраска золя зависит от размера частиц и различна в рассеянном и проходящем свете. Не случайно первым практическим применением НЧ было изготовление пигментов для окрашивания стекла и керамики [1].

Оптические свойства НЧ серебра сильно зависят как от характеристик индивидуальных частиц (их размера, формы и состава, наличия и структуры адсорбционных слоев), так и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц [3,4].

Характерной особенностью спектров поглощения и рассеяния металлических НЧ размером более 2 нм является присутствие интенсивной и широкой полосы в видимой области

или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях. Эту полосу называют полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Из всех металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы ППР. Серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы ППР не только среди металлов, но и среди всех других известных материалов, поглощающих в той же области спектра [1].

Возникновение полосы ППР — это результат взаимодействия падающего на поверхность НЧ света с электронами проводимости металла. [3,5] Согласно теории электронного газа, электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы и обуславливают, в частности, высокую электропроводность металлов [1].

Методическая часть

В данной работе синтез НЧ серебра осуществляли в водной среде с использованием водорастворимых соединений серебра и восстановителей, получали 1%-ые золи. В качестве воздействия, стимулирующего процесс синтеза, использовали УФ-излучение. Процесс образования наносуперпозитов серебра и их дисперсность контролировали по положению ППР, а для подтверждения использовали данные полученные методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) при помощи прибора PhotoCor Complex.

В качестве восстановителя выступала глюкоза, а в качестве стабилизирующей добавки были использованы: олеиновая кислота (ОК), натриевая (ПН) и аммонийная (ПА) соли полиакриловых кислот. В ходе экспериментов и из различных литературных источников стало известно, что в ряде случаев соли полиакриловых кислот, кроме стабилизирующей, обладают способностью восстанавливать серебро до нулевой валентности. Поэтому для поиска оптимальной концентрации полиакрилатов в реакционной смеси синтез наночастиц серебра осуществляли с их различным содержанием, а в случае олеиновой кислоты, как было сказано выше, синтез проводили по Толленсу, т.е. в присутствии глюкозы.

Критерием оптимальности той или иной концентрации полиакрилатов являлось размер частиц, узкое распределение по размерам, стабильность коллоидно-химических свойств во времени.

В качестве пленкообразующего вещества использовали водную полиуретановую дисперсию Аквапол-11 (ТУ 2251-372-10488057-2004; производство ООО НПП «Макромер», г.Владимир, Россия). В композиции с полимерной дисперсией вводили до 3-х % наносеребра в пересчете на сухие компоненты, т.е. наносеребро:полиуретан (максимум 3:97), и перемешивали на магнитной мешалке с последующей ультразвуковой обработкой. Для описания эксплуатационных характеристик наноструктурированных адгезированных и неадгезированных пленок оценивались: ударная прочность, прочность при изгибе, адгезия методом решетчатых надрезов, адгезия методом прямого отрыва и твердость по Кнупу, прочность при разрыве, относительное удлинение, эластичность по Эриксену. Для этого покрытия наносили в несколько слоев при помощи спирального ракеля на различные подложки (металл, фторопласт).

Результаты и их обсуждение

Полученные данные свидетельствуют о необходимости достижения оптимального соотношения между скоростью реакции восстановления серебра и сорбцией молекул стабилизатора. В случае полиакрилатов натрия и аммония, т.к. они одновременно являются и восстановителями и стабилизаторами, оно достигается при их 2%-ной начальной концентрации в реакционной смеси. Золи серебра, полученные при данной концентрации полиакрилатов (2%), остаются стабильными длительное время (более 3-х месяцев), сохраняя при этом форму и размер частиц. Распределение частиц серебра по размерам в водных золях с различными стабилизаторами и с наименьшим средним размером полученных наночастиц, приведено на рис. 1.

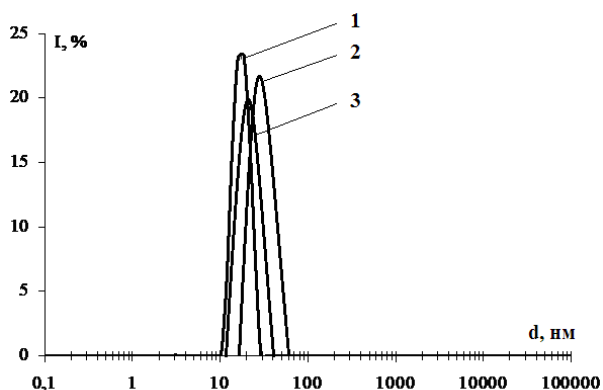


Рис. 1 – Распределение по размерам, полученное при помощи ФКС для суспензии Ag, стабилизированных: 1 – полиакрилат натрия, 2 – полиакрилат аммония, 3 – олеиновая кислота (+восстановитель-глюкоза)

Таким образом, были выбраны не только оптимальные концентрации стабилизирующих веществ, но и определены оптимальные условия получения наносuspензий серебра, т.е. 1 ч под УФ-освещением стандартной лабораторной лампы.

На следующем этапе исследовали влияние содержания НЧ серебра в составе полимерных пленок на их свойства.

Верхний предел концентрации серебра в составе полимера (3%) обусловлен экономической и эстетической составляющей, ведь наносеребро не из дешевых материалов, а дальнейшее наполнение дает очень темные покрытия.

По результатам экспериментов оказалось, что для всех образцов показатели ударной прочности, прочности на изгиб, адгезии методом решетчатых надрезов одинаковы и составляют: 5 н·м, 1 мм и 1 балл соответственно. При определении эластичности по Эриксену получилось то, что изменение содержания наночастиц серебра практически не влияет на данный показатель. Однако по другим свойствам имеются различные оптимумы. Например, как видно из рис. 2 адгезия для всех образцов увеличивается вплоть до 2-х процентного содержания серебра, по достижении которого она снижается.

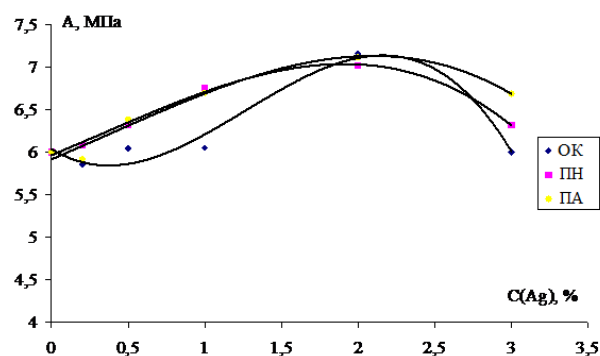


Рис. 2 – Зависимость адгезии прямого отрыва наноструктурированных пленок от содержания серебра

На рис.3 представлены результаты исследования твердости по Кнупу. Из полученных данных видно явное преимущество использования полиакрилата натрия в качестве восстановителя-стабилизатора, т.к. в его присутствии сопротивление вдавливанию (твердость) возрастает почти вдвое.

Для определения физико-механических показателей свободных пленок при растяжении использовалась разрывная машина РМ-50. Результаты исследования представлены на рис.4.

При введении в полиуретановую дисперсию Аквапол-11 наносеребра концентрацией до 0,3 % увеличивается прочность на разрыв. Разрывная нагрузка достигает максимального значения – 32 МПа, что на 78 % выше контрольного образца (18 МПа). При дальнейшем увеличении концентрации вводимого наносеребра, прочность на разрыв начинает снижаться.

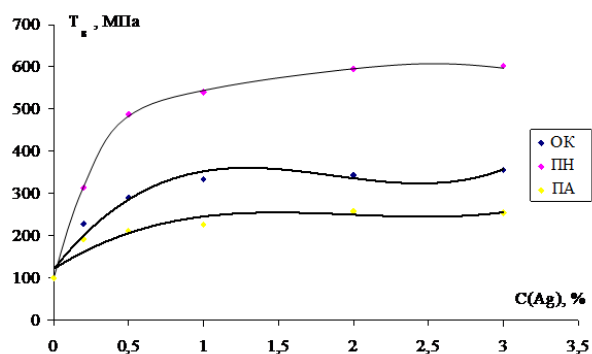


Рис. 3 – Зависимость твердости по Кнупу наноструктурированных пленок от содержания серебра

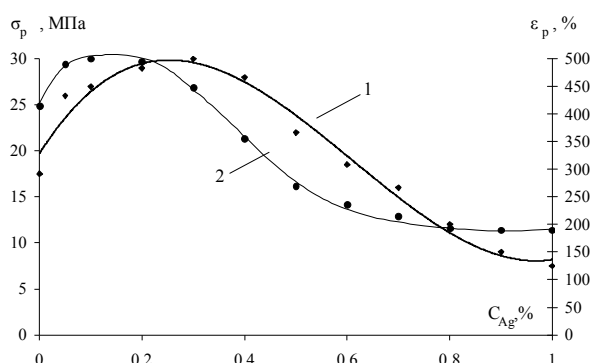


Рис. 4 – Зависимость прочности (1) и относительного удлинения (2) при разрыве свободных наноструктурированных пленок от содержания серебра

Относительное удлинение при наполнении полимера НЧ серебра также увеличивается, и достигает максимального значения – 556% (при концентрации НЧ Ag 0,05%), что на 33% выше контрольного – 417%. Далее показатель начинает снижаться, и при концентрации 0,3% имеет значение 381 %, что на 9% меньше исходного образца.

При наполнении полимера наночастицами серебра до его определенной концентрации, т.е. до критического объемного содержания, увеличивается разрывная нагрузка. Относительное удлинение увеличивается при введении наносеребра до 0,05 %, после чего резко снижается. Это вполне очевидно, т.к. известно, что при наполнении полимеров увеличивается их прочность, и одновременно снижается относительное удлинение.

Таким образом, обобщая полученные данные можно постановить, что эффективным с точки зрения доступности и агрегативной устойчивости получаемых нанодисперсий является полиакрилат натрия, а его не столь заметные (кроме твердости по Кнупу) преимущества в составе покрытий не влияют на окончательный выбор в его Сведения об авторах:

пользу. Следовательно, с точки зрения стабильности наносuspensions во времени, эффективная концентрация полиакрилата натрия в растворе равна 2 %, а для достижения оптимального набора свойств покрытий необходимо обеспечить соотношение полимер:НЧ серебра, как 98:2.

Подводя итог вышесказанному, можно утверждать, что применение коллоидного серебра в производстве пористых полимерных материалов специального назначения, сегодня, является достаточно важным и в то же время, интересным вопросом текстильной промышленности.

Заключение

Изучено влияние содержания наночастиц серебра на свойства наполненных полимерных пленок. Показано, что технология получения наночастиц сильно влияет на свойства покрытий, придавая им интересные эксплуатационные характеристики.

Установлено, что тип и концентрация стабилизирующего вещества оказывает существенное влияние на размер и устойчивость к агрегации синтезируемых наночастиц; для достижения максимальной стабильности нанодисперсий следует оптимизировать соотношение скоростей восстановления серебра и сорбции молекул стабилизатора на образующихся металлических наночастицах. Показано преимущество использования в качестве стабилизирующей добавки натриевой соли полиакриловой кислоты.

Литература

1. Кособудский И.Д. Физическая химия наноразмерных объектов: композиционные материалы / И.Д. Кособудский, В.В. Симаков, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков // Саратов: Сарат. техн. ун-т, 2008. 230 с.
2. Cai, W. Optical properties of Ag and Au nanoparticles dispersed within the pores of monolithic mesoporous silica. / W. Cai, H. Hofmeister, Ö. Rainer, W. Chen // J. Nanopart. Res. (2001) v. 3, p. 441-451.
3. Evanoff, D.D. Jr. Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays/ D.D. Jr. Evanoff, G. Chumanov // ChemPhysChem (2005) v. 6, p. 1221-1231.
4. P.V.Kamat, J. Phys. Chem. B, 106, 7729 (2002).
5. Barnickel P., Wokaun A., Sager W., Eicke H.F. Size tailoring of silver colloids by reduction in W/O microemulsions. // J. Coll. Interface Sci. (1992) v. 148, p. 80-90

***Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием государственного контракта №.14.513.11.0068.**