

УДК 541.64:536.4

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2003 г. Т. И. Изаак*, О. В. Бабкина*, А. Н. Саланов**,
Н. Е. Стручева***, Г. М. Мокроусов*

*Томский государственный университет
634050 Томск, пр. Ленина, 36

** Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

***Алтайский государственный университет
656099 Барнаул, пр. Ленина, 61

Поступила в редакцию 08.08.2002 г.

Принята в печать 12.02.2003 г.

Методами термического анализа и растровой электронной микроскопии исследована термодеструкция пористых полиметакрилатов, наполненных наночастицами серебра, а также морфология продуктов их разложения. Показано, что фотовосстановление наночастиц серебра *in situ* приводит к снижению термостабильности нанокompозита. Обнаружена зависимость размеров серебряных агломератов, полученных в процессе разложения, от параметров пористой структуры полимера. Предложен механизм, описывающий образование мезоструктур серебра в процессе разложения пористых нанокompозитов.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы, обладающие уникальными свойствами, активно используются в различных областях науки и техники. Наноразмерные частицы металлов, иммобилизованные на поверхности функциональных полимеров, участвуют во многих каталитических реакциях [1]. Частицы катализаторов синтезируются *in situ* на полимерной подложке, роль которой часто выполняют пористые ионообменники (в частности, макросетчатые полиакрилаты с карбоксильными функциональными группами), обеспечивающие объемную доступность для реагентов и высокую удельную поверхность. Поскольку реакции идут, как правило, при нагревании, исследования термостойкости подобных материалов являются актуальными. Между тем, работы в области терморазложения полиакрилатных нанокompозитов посвящены преимущественно термодеструкции полимеров, в которые были введены предварительно синтезированные наночастицы металлов. Кроме того, исследованные композиты не содержали структурных неоднородностей [2, 3]. В то же время имеются данные о том, что пористая структура полимера может

оказывать влияние на морфологию продуктов термического разложения [4].

В настоящей работе представлены результаты исследований процессов термодеструкции пористого метакрилового сополимера и сополимера, наполненного наночастицами серебра, образовавшиеся в объеме полимерной матрицы; исследовано влияние структуры пористого сополимера-матрицы на морфологию металлических агломератов, являющихся конечным продуктом разложения полимерного нанокompозита на ее основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерную матрицу, как основу металл-полимерного композита, получали блочной сополимеризацией ММА с метакрилатом калия в присутствии разбавителя – ПЭГ-200 при 65°C. В качестве инициатора полимеризации использовали пероксид бензоила (0.1 мас. %). Толщина образцов, заполимеризованных между двумя силикатными стеклами, составляла 2.5 мм. Пористая структура сополимера формировалась при экстракции ПЭГ деионизованной водой в аппарате Сокслета. Размер и количество пор в набухших образцах определяли, используя оптический мик-

E-mail: taina@mail.tomsknet.ru (Изаак Татьяна Ивановна).

Характеристики используемых в работе образцов

Образец, №	$\frac{\text{ММА}}{\text{ПЭГ}}$	Фракция пор в образцах, об. %		Размер пор, мкм	Число пор на 10^4 мкм ²	$c_{\text{Ag}}, \%$
		до сушки	после сушки			
1	1 : 0.37	62 ± 3.4	2 ± 0.4	1–3	173 ± 15	3.3
2	1 : 0.66	83 ± 4.5	10 ± 0.3	7–9	34 ± 4	4.0

роскоп МИМ-7. Пористую структуру высушенных образцов и морфологию продуктов термического разложения исследовали с помощью растрового электронного микроскопа BS-350 (“Tesla”). Полимерные образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте. Фракцию пор рассчитывали по различию плотности пористого и непористого образцов одинакового состава. Непористые образцы готовили по той же методике, что и пористые, но без добавления разбавителя (ПЭГ).

Сорбцию ионов серебра в объем полимера проводили из 0.3 М раствора нитрата серебра. Наночастицы серебра образовывались *in situ* при фотовосстановлении соли ($\lambda = 350$ нм, время 4 ч); методика описана в работе [5]. Содержание серебра в нанокompозите определяли фотометрически по стандартной методике [6]. В таблице приведены характеристики исследованных в работе образцов.

Полимерная матрица после вымывания ПЭГ содержала отдельные макропоры, соединенные системой проницаемых для реагентов открытых микропор. Размер и количество макропор зависят от мольного соотношения разбавителя (ПЭГ) и мономера (ММА) в полимеризуемой смеси (таблица). Повышение содержания ПЭГ в системе приводит к увеличению размера макропор в полимерной матрице и уменьшению их количества. При сушке происходит коллапс микропор; размер макропор уменьшается. Наночастицы серебра, образовавшиеся *in situ* при фотовосстановлении, окрашивают образцы в темно-коричневый цвет. Они располагаются внутри макро- и микропор. Коллапс микропор при сушке вызывает изменение в распределении наночастиц – часть из них оказывается непосредственно в фазе полимера.

Хотя состав полимеризуемой смеси предварительно оптимизировали для получения образцов с одинаковой обменной емкостью, ее значения и,

следовательно, содержание серебра в двух исследованных образцах несколько отличались.

Исследование термического разложения полимеров и нанокompозитов проводили в атмосфере воздуха и азота с помощью дериватографа “Паулик–Паулик–Эрдей” (Q-1500) при скорости нагревания 10 град/мин в интервале 25–700°C и величине навесок 40–45 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные термограммы, отражающие поведение образцов при нагревании, приведены на рис. 1. Видно, что термостойкость исходной полимерной матрицы и композита с серебром различаются. В исходной полимерной матрице (рис. 1, кривые 1) в области 130–170°C происходит плавление полимера. Незначительная потеря массы при 150–270°C, возможно, связана с разрывом дефектных связей типа “голова к голове” и деполимеризацией образовавшихся макрорадикалов. Энергия подобных связей на ~83 кДж/моль ниже энергии обычных связей С–С в основной цепи (260–270 кДж/моль), разрыву которых по закону случая на рис. 1 отвечает наиболее интенсивный пик с $T_m = 375^\circ\text{C}$ [7]. Тепловой эффект и изменение массы, соответствующие разрыву β -связи при концевом звене ПММА ($T_m = 250^\circ\text{C}$, согласно данным [7]), на термограммах не обнаружены. В то же время наблюдается высокотемпературный пик при $T > 400^\circ\text{C}$, характерный для разложения сополимеров ММА с метакрилатами щелочных металлов и соответствующий процессу межмолекулярной циклизации соседних групп ММА и метакрилата калия [8].

Термограммы, описывающие деструкцию нанокompозита, представляющего собой полимер с замкнутыми макропорами, наполненный наноразмерными частицами серебра (рис. 2а), приведены на рис. 1 (кривые 2). Плавление композита также происходит в диапазоне 130–170°C. Поскольку при плавлении сохраняется ближний по-

рядок, на месте дислокации макропор в расплаве образуются полости. Разрыв дефектных связей происходит при 150–215°C. При этом интенсивность соответствующего эндо-пика значительно выше, чем при разложении полимерной матрицы. Возможно, это связано с увеличением по сравнению с полимерной матрицей количества связей типа “голова к голове”: при УФ-облучении в процессе фотовосстановления серебра происходит разрыв полимерных цепей с образованием радикалов, при рекомбинации которых могут образоваться новые дефектные связи. Следует отметить, что возникновение эндо-пика, характерного для этой стадии деструкции, происходит одновременно с незначительным (~2.5%) уменьшением массы, т. е. только небольшое количество газообразных продуктов выделяется в атмосферу. Отрыв летучих фрагментов приводит к интенсивному газовыделению. Визуально наблюдается вспенивание расплава с увеличением объема образца в несколько раз. В процессе плавления и вспенивания полимера имеет место перераспределение наночастиц серебра, которые концентрируются на границе раздела расплав–газ по стенкам образовавшихся пузырей (рис. 2б) [9].

Последующие процессы разложения композита полностью отличаются от процессов, происходящих при термодеструкции полимерной матрицы. Максимальное изменение массы и выделение тепла в случае разложения композита происходит вблизи 220°C. Экзо-эффект предполагает окислительный характер реакции и наблюдается также при проведении термического разложения композита в токе азота (рис. 1, кривые 3). В то же время при разложении пористой полимерной матрицы идентичного состава экзо-эффектов не наблюдается. Мы предполагаем, что в роли окислителя выступают продукты фотолиза нитрат-иона, введенного в систему совместно с ионами серебра [10].

При термоокислении образуются новые поперечные сшивки, полимер уплотняется, пузыри схлопываются (рис. 2в). Термодеструкция нанокompозита при температурах выше 265°C не сопровождается вспениванием; наблюдающиеся при этом эндо- и экзо-эффекты могут быть отнесены соответственно к сублимации и испарению продуктов деструкции и к окислению углеродсодержащих компонентов. При 415–420°C продукты разложения приобретают характерный металличе-

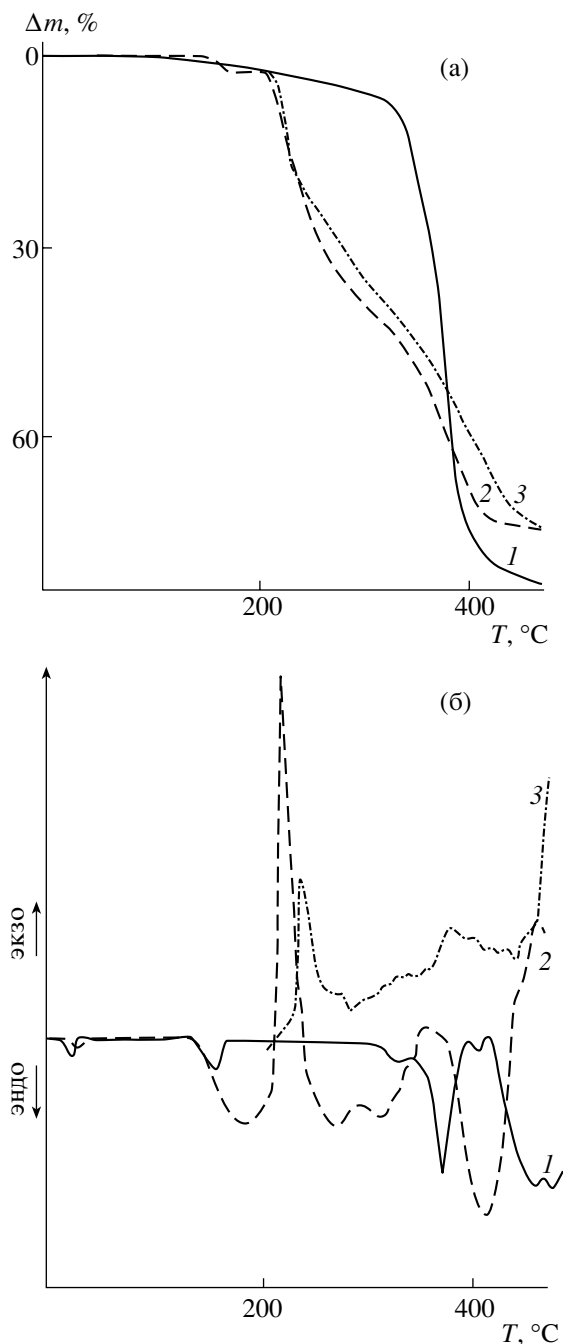


Рис. 1. Термограммы пористой полимерной матрицы (1) и нанокompозита в атмосфере воздуха (2) и азота (3). а – ТГА, б – ДТА.

ский блеск, наночастицы металла спекаются, образуя сфероподобные агломераты (рис. 2г). Прослойки не идентифицированных нами углеродсодержащих соединений, оставшиеся между агломератами, препятствуют спеканию наночастиц серебра в единый блок. В интервале 440–630°C эти прослойки выгорают с выделением большого количества тепла; ранее образовавшиеся серебряные агломераты

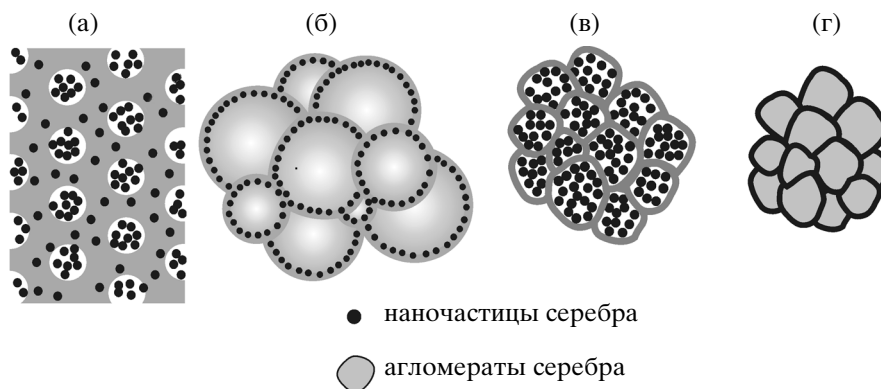


Рис. 2. Схематическая модель перераспределения и спекания наночастиц серебра в процессе термического разложения композита: после сушки (а), вспенивания (б), коллапса пузырей (в) и спекания (г).

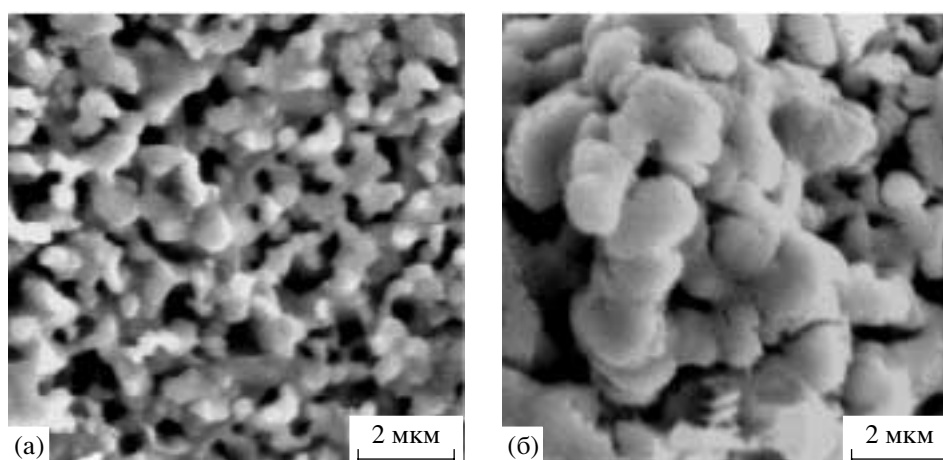


Рис. 3. Фотографии конечных продуктов термического разложения композита с большим (а) и с меньшим (б) количеством пор соответственно для образцов 1 и 2.

при этом по-прежнему не спекаются, сохраняя высокую удельную поверхность. На электронно-микроскопических снимках конечных продуктов термического разложения (рис. 3) видны мезоструктуры размером 0,3–1,5 мкм в зависимости от пористости исходного полимерного материала. Материал с меньшим числом и большим размером пор (соотношение [ММА] : [ПЭГ] = 1 : 0,66 (таблица)) разлагается с образованием агломератов большего размера. Влияние структуры полимерной матрицы на размер агломератов серебра обусловлено тем, что первая стадия термического разложения, сопровождающаяся вспениванием, начинается на поверхности имеющихся в расплаве структурных неоднородностей, образовавшихся на месте дислокации макропор. На этой стадии определяется количество, а при одинаковом содержании металла также и размер сферических агломератов, обра-

зованных спекшимися наноразмерными частицами. Процессы перераспределения наночастиц металла, спекания и образования мезоструктур, протекающие в пористой матрице под влиянием температуры, можно определить как самоорганизацию на нано- и микроуровне.

Результаты исследования влияния параметров пористой структуры исходного полимера на ход термического разложения показали, что для неуплотненных полимеров разной пористости термограммы практически идентичны, а при разложении композитов существует лишь небольшое отличие в температурах второй стадии разложения и величине тепловых эффектов; при этом общий ход кривых остается неизменным. Указанные различия связаны, вероятно, с разницей в теплопроводности образцов и количестве дефектных участков полимерной цепи и обусловле-

ны различным содержанием наночастиц серебра в полимерах разной пористости (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kralik M., Biffis A. // J. Molec. Catal. A. 2001. V. 177. P. 113.
2. Рубан Л.В., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 373.
3. Gardenas G., Munos C., Carbacho H. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. P. 1091.
4. Трофимчук Е.С., Яблокова М.Ю., Никонорова Н.И., Антонов А.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 7. С. 1251.
5. Zhang Z., Zhang L., Wang S., Chen W., Lei Y. // Polymer. 2001. V. 42. P. 8315.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польского под ред. Золотова Ю.А. М.: Мир, 1971.
7. Шибеев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 5. С. 835.
8. McNeill I., Alston A. // Angew. Makromol. Chem. 1998. B. 261/262. S. 157.
9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
10. Fanning J.C. // Coordination Chem. Revs. 2000. V. 199. P. 159.

Features of Thermal Degradation of Porous Polymethacrylate Nanocomposites

T. I. Izaak*, O. V. Babkina*, A. N. Salanov**, N. E. Strucheva***, and G. M. Mokrousov*

*Tomsk State University,
pr. Lenina 36, Tomsk, 634050 Russia

**Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

***Altai State University, pr. Lenina 61, Barnaul, 656099 Russia

Abstract—The thermal degradation of porous polymethacrylates filled with silver nanoparticles and the morphology of their degradation products were investigated by thermoanalysis and scanning electron microscopy. It was shown that the photoreduction of silver nanoparticles *in situ* results in a decrease in the thermal stability of nanocomposites. A dependence of the size of silver aggregates resulted from the degradation process was found to be dependent on the parameters of the porous structure of the polymer used. A mechanism describing the formation of silver mesostructures upon degradation of the porous nanocomposites was proposed.