



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.306>
УДК 678.744.72:537.311:539.26:539.4:661.857

С.М. КОБИЛІНСЬКИЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: sergiy.kobylynskiy@gmail.com
ORCID: 0000-0002-4915-2502

В.Л. ДЕМЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: dvaleriyl@ukr.net
ORCID: 0000-0001-9146-8984

Л.А. ГОНЧАРЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
ORCID: 0000-0003-0274-4938

В.І. ШТОМПЕЛЬ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
ORCID: 0000-0003-3437-0280

С.В. РЯБОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: sergii.riabov@gmail.com
ORCID: 0000-0003-2996-3794

ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ, НАПОВНЕНОГО НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА

На основі полівінілового спирту, гліцерину й нітрату срібла створено електропровідні композити з високими показниками механічних характеристик. У процесі сушіння сумішею гліцерин слугував відновником іонів срібла, причому утворення наночастинок металічного срібла відбувалося вже за кімнатної температури. Встановлено, що оптимальним вмістом гліцерину в кінцевому матеріалі, з погляду на отримувані при цьому фізико-механічні та провідні властивості, є 30 мас. %. Вміст AgNO_3 варіювали в межах 0,01–30,00 мас. %. Утворення металічного срібла підтверджено даними УФ-спектроскопії за появою смуги поверхневого плазмонного резонансу за 420–430 нм і рентгено-структурного аналізу за появою двох дифракційних максимумів за $38,17^\circ$ і $44,15^\circ$, які відповідають кристаліграфічним площинам (111) і (200) кубічної ґратки Ag. Результати діелектричної спектроскопії показали, що збільшення вмісту гліцерину до 30–40 мас. % підвищувало рівень електропровідності, порівняно з вихідним ПВС, на три порядки. При збільшенні концентрації срібла провідність зростала і за 15 мас. %-вого вмісту становила $5,72 \cdot 10^{-6}$ См/см за кімнатної температури. За температури 100–120 °С провідність була найбільшою ($3,67\text{--}3,84 \cdot 10^{-4}$ См/см) для композиту за 25 мас. %-вого вмісту AgNO_3 . Отримані зразки мали також високі фізико-механічні показники: відносне подовження близько 400 %, міцність на розрив – 32–36 МПа. Дослідження динамічного розсіювання розчинів плівок показали, що найменше його значення (6,3 нм) мав зразок за 0,5 мас. %-вого вмісту НЧ Ag.

Ключові слова: полівініловий спирт, наночастинок срібла, рентгеноструктурний аналіз, термомеханічний аналіз, провідність.

Цитування: Кобилінський С.М., Демченко В.Л., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Рябов С.В. Плівкові матеріали на основі полівінілового спирту, наповненого наночастинками срібла. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 4. С. 306—318. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.306>

Вступ

Полівініловий спирт (ПВС) – важливий синтетичний полімер, що використовується з початку 1930-х років завдяки його здатності до плівко- та волокноутворення, нетоксичності, біосумісності, адгезійним властивостям. ПВС застосовують як модифікатор і загусник при виготовленні клеїв і шампунів, як емульгатор у харчовій промисловості, як захисний колоїд під час виробництва полівінілацетатних дисперсій, а також як стабілізатор емульсійної полімеризації. У сфері текстильного виробництва ПВС використовують під час виготовлення волокна, у харчовій промисловості – як глазурувальний агент і компонент, що забезпечує зв'язування води. Біосумісність, еластичність й хімічна стабільність ПВС сприяє широкому застосуванню у медичній практиці як компонента штучного суглобового хряща, матриці для іммобілізації білків, ферментів, ДНК, у складі препаратів пролонгованої дії. ПВС – екологічно чистий полімер, легко біодеградує під дією мікроорганізмів, адаптованих до CO_2 та H_2O . Біодеградабельні матеріали на основі ПВС застосовують при виготовленні пакувальних матеріалів, плівки для покриття заморожених продуктів, а також фруктів і овочів [1–4].

Інтерес до дослідження різноманітних наноматеріалів зумовлений їхніми важливими характеристиками, зокрема залежністю оптичних, електричних і магнітних властивостей від розміру та форми наночастинок. Наночастинки деяких металів (золота, срібла, міді) мають інгібувальну й бактерицидну дію, що може бути використано в антимікробних засобах, біосенсорах, косметичних продуктах, композитних волокнах, провідних матеріалах, електронних компонентах. Для їх синтезу застосовують хімічне відновлення за допомогою органічних і неорганічних відновників, електрохімічне, фізико-хімічне відновлення та радіоліз. При хімічному відновленні використовують такі відновлювальні агенти як цитрат натрію, аскорбат натрію, борогідрид натрію (NaBH_4), елементарний водень, поліолі, N,N-диметилформамід. Останнім часом для синтезу наночастинок застосовують методи «зеленої хімії», де як відновник використовують різноманітні рослинні екстракти, що містять поліфенольні сполуки. При формуванні наночас-

тинок також важлива участь захисних агентів для їх стабілізації та уникнення агломерації. Наявність поверхнево-активних речовин, що містять функціональні групи (наприклад аміно-, тіольні, кислотні, спиртові) для взаємодії з поверхнею частинок, стабілізує процес їх росту й захищає їх від седиментації та агломерації. Полімери, такі як полівініловий спирт, полівінілпіролідон, поліетиленгліколь, поліметакрилова кислота та ін. є ефективними захисними засобами для стабілізації наночастинок [5–8].

Метою цієї роботи було отримання срібловмісних плівкових матеріалів на основі полівінілового спирту та гліцерину як пластифікатора та відновника іонів срібла, дослідження їхніх фізико-механічних та провідних властивостей.

Експериментальна частина

Нанокompозити готували на основі полівінілового спирту (ПВС) ММ 10350, гліцерину марки чда, солі AgNO_3 марки х.ч. До 8 %-вого водного розчину ПВС додавали розраховану кількість гліцерину та AgNO_3 , виливали на тефлонову поверхню й сушили за кімнатної температури без доступу світла. Вміст AgNO_3 змінювали від 0 до 30 мас. % (далі скрізь %). Як було встановлено попереднім дослідженням електричної провідності композитів ПВС–гліцерин, при збільшенні вмісту гліцерину провідність лінійно зростала і за концентрації 30–40 % перевищувала вихідне значення на три порядки. З огляду на це у срібловмісних зразках переважно використовували сталу концентрацію гліцерину – 30 %. Отримані плівки завтовшки 0,1–0,3 мм піддавали термообробленню за температури 70, 115, 160 і 175 °С, при цьому жовтий колір, якого набували зразки при висушуванні за кімнатної температури, посилювався або переходив до темно-коричневого, що є переконливим якісним доказом процесу відновлення іонів Ag^+ . Імовірним механізмом є відновлення за рахунок гліцерину, який у свою чергу окиснюється до альдегіду. Проте у водному розчині ПВС із гліцерином при нагріванні до температури 70–85 °С колір не змінювався та залишався безбарвним, тобто відновлення іонів Ag^+ за цієї температури не відбувалось.

Аморфно-кристалічну структуру зразків досліджували методом ширококутового

розсіювання рентгенівських променів в інтервалі кутів 2θ від 7° до 50° за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 з використанням 1D-детектора та рентгено-оптичної схеми Дебая–Шеррера на проходження первинного пучка рентгенівських променів крізь зразок полімерної плівки. Дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda=0,154$ нм), монохроматизованому Ni-фільтром.

Електронні спектри відбиття записували на спектрометрі Thermo Scientific Evolution 600. Спектри відбиття подавали у вигляді функції Кубелки–Мунка:

$$F(R) = (1-R)^2/2R, \quad (1)$$

де: R – відбиття.

Фізико-механічні характеристики (відносне подовження й міцність на розрив) зразків визначали за ГОСТ 14236-81 на розривній машині F-1000.

Термомеханічні дослідження виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) на установці УИП-70М. Лінійне нагрівання зразків здійснювали за швидкості $2,5$ $^\circ\text{C}/\text{хв}$ у температурному інтервалі від 15 до 250 $^\circ\text{C}$. Відносну деформацію (%) обчислювали за формулою:

$$\varepsilon = (\Delta l/l_0) \cdot 100, \quad (2)$$

де: Δl – пенетрація за певної температури; l_0 – початкова товщина зразка (мм).

Частотну залежність дійсної частини комплексної провідності зразків $\sigma_{ac}(f)$ за змінного струму визначали методом ізотермічної діелектричної спектроскопії за допомогою моста змінного струму P5083 в діапазоні частот $f = 0,1$ – $100,0$ кГц [9] за $T = 20$ – 120 $^\circ\text{C}$. Зразки у вигляді плівок розміщали між плоскими електродами, виготовленими з фтористої бронзи, при цьому в усіх дослідженнях тиск електродів на досліджуваній зразок становив $0,1$ МПа.

Значення діелектричної проникності $\varepsilon'(f)$ визначали за формулою:

$$\varepsilon'(f) = C(f)/C_0, \quad (3)$$

де: C_0 (пФ) – ємність комірки вимірювального конденсатора без зразка; $C(f)$ – експериментальне значення ємності.

Величину $\sigma_{ac}(f)$ обчислювали за співвідношенням:

$$\sigma_{ac}(f) = \varepsilon'(f)2\pi f \varepsilon_0, \quad (4)$$

де: f – частота; $\varepsilon'(f)$ – частотна залежність діелектричних втрат зразка полімеру:

$$\varepsilon''(f) = \varepsilon'(f)\text{tg}\delta(f), \quad (5)$$

де: $\varepsilon'(f)$ – частотна залежність діелектричної проникності полімеру; ε_0 – діелектрична стала $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Утворення наночастинок (НЧ) срібла в системі ПВС–гліцерин фіксували за даними УФ-спектроскопії та рентгенівських досліджень. Варто зауважити, що при дослідженні композитів за малого вмісту НЧ (до $0,5$ %) інформативніший перший метод, тоді як другий корисніший за більшого їх вмісту (від 2 %).

Розмір НЧ у розчині визначали шляхом вимірювання динамічного розсіювання світла на приладі Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Austria).

Результати дослідження та їх обговорення.

УФ-спектроскопічне дослідження

На рис.1 наведено спектри дифузійного відбиття композитних плівок за різного вмісту AgNO_3 , термооброблених за температури 70 $^\circ\text{C}$. Відомо [10, 11], що утворення НЧ металів супроводжується появою у видимій

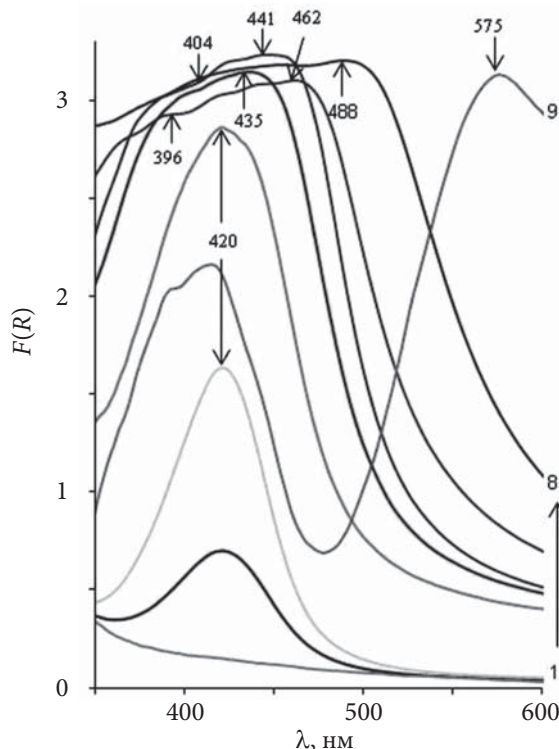


Рис. 1. Спектри дифузійного відбиття нанокompозитів за вмісту AgNO_3 : 0 (1); 0,01 (2); 0,025 (3); 0,05 (4); 0,10 (5); 0,25 (6); 0,50 (7); 1,00 (8) і 2,00 % (9)

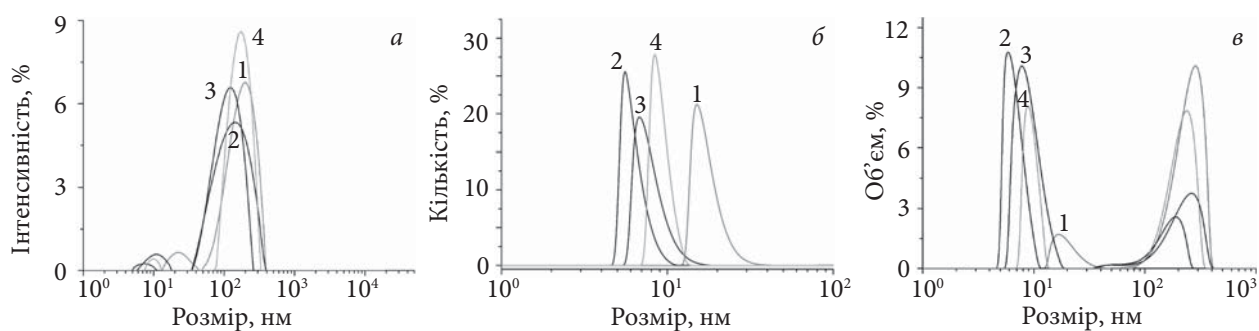


Рис. 2. Розподіл розміру НЧ Ag за інтенсивністю (а), об'ємом (б) і кількістю (в) при розчиненні плівок за вмісту AgNO_3 : 0,25 (1); 0,50 (2); 1,00 (3) та 2,00 % (4)

частині УФ-спектра смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Положення, інтенсивність і ширина смуги ППР залежать від розміру, морфології, форми, діелектричного оточення НЧ. Для сферичних НЧ срібла (діаметр частинок від 2 до 50 нм) смуга ППР з'являється за 400–450 нм [12], для НЧ несферичної форми (нанопризм, нанолістів чи нанодротів) [13] характерна поява в довгохвильовій області додаткових смуг, які стосуються квадрупольного та мультипольного збудження [14].

У спектрах отриманих нами композитів за вмісту AgNO_3 до 0,05 % спостерігали широку симетричну смугу ППР за 420 нм, інтенсивність якої збільшувалася пропорційно збільшенню вмісту срібла, що може свідчити про утворення НЧ Ag у вузькому діапазоні розмірів. Незначне збільшення інтенсивності смуги спостерігали й за 0,10 %-ого вмісту AgNO_3 . Подальше ж збільшення вмісту срібла призво-

дило до значного уширення смуги ППР, максимум якої зазнавав батохромного зсуву, а також спостерігали появу плеча в короткохвильовому діапазоні (396 нм). Тобто за даними УФ-спектроскопії можна припустити, що за вмісту AgNO_3 понад 0,10 % утворюються НЧ як невеликого розміру – менше 10 нм, так і значно більші – до 100 нм.

Динамічне розсіювання світла

Розмір НЧ визначали шляхом вимірювання динамічного розсіювання світла розчинів, отриманих розчиненням плівок за 0,25–2,00 %-ого вмісту AgNO_3 у дистильованій воді. На рис. 2 наведено розподіл розміру НЧ Ag за інтенсивністю, об'ємом і кількістю. Для всіх розчинів характерне утворення НЧ Ag у двох діапазонах: 5–40 і 40–360 нм. Оскільки великі частинки мають значно більшу інтенсивність, реальну картину можна отримати при розгляді розподілу за кількістю (рис. 2 б). У цьому разі найменший розмір НЧ Ag (6,3 нм) спостерігали

Таблиця 1. Параметри структури нанокompозитів ПВС із гліцерином за різного вмісту AgNO_3 за $T = 30^\circ\text{C}$

Зразок	Вміст AgNO_3 , %	Ступінь кристалічності ($X_{\text{кр}}$), %	Ag^0		ПВС	
			Розмір кристалітів (L), нм	Кутове положення ($2\theta_m$), град	Розмір кристалітів (L), нм	Кутове положення ($2\theta_m$), град
ПВС	0	45	–	–	5,6	19,2
ПВС-гліцерин	0	45	–	–	5,6	19,2
1	0,5	44	3,0	38,0	5,6	19,4
2	1,0	46	3,2	38,2	4,9	19,4
3	2,0	46	3,3	38,2	4,8	19,4
4	4,0	47	4,2	38,2	4,6	19,2

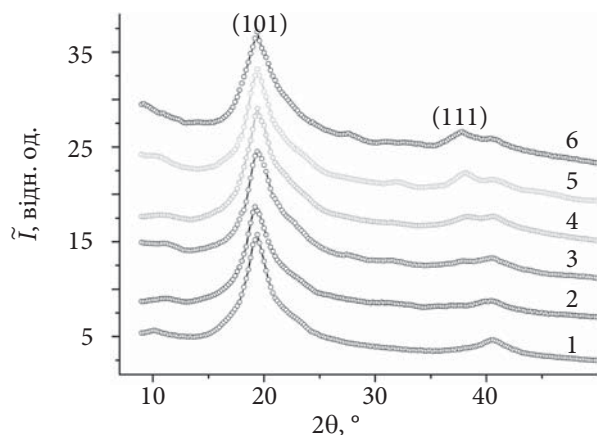


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми ПВС (1) і ПВС–гліцерин (2) за вмісту AgNO_3 : 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) і 4,0 % (6)

для розчину 2 (0,5 %), а найбільший (17,3 нм) – для розчину 1 (0,25 %).

Рентгенівське дослідження

На першому етапі цього дослідження вивчено вплив гліцерину на структуру полі-вінілового спирту в їх суміші, а також введення в об’єм полімерної матриці (суміш ПВС із гліцерином) різної концентрації AgNO_3 , а відповідно і наночастинок Ag^0 , сформованих у процесі хімічного відновлення катіонів срібла (Ag^+). Так, при аналізі ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків досліджуваних полімерів і полімерних нанокompatивів (рис. 3) виявлено, що введення гліцерину в суміш із ПВС не впливає на структуру самого ПВС (криві 1, 2), оскільки відсутня зміна кутового положення та відношення інтенсивності дифракційних максимумів.

На це, зокрема, вказує однаковий відносний рівень кристалічності ПВС і його суміші з гліцерином, розрахований за рівнянням:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \cdot 100, \quad (6)$$

де: $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1, 2\theta_2$), в якому має прояв аморфно-кристалічна структура.

Проведений розрахунок показав, що ПВС і його суміш із гліцерином мають величину $X_{кр} \approx 45\%$ (табл. 1).

При введенні 0,5 % AgNO_3 та поступовому збільшенні її концентрації у полімерній матриці (суміш ПВС із гліцерином) до 4,0 % збільшу-

ється і концентрація наночастинок Ag^0 , судячи з ледь помітної появи та зростання інтенсивності на рентгенівських дифрактограмах максимуму з індексами Міллера (111) (JCPDS 01-071-4613) (кутове положення ($2\theta_m$) становить від $(38,0$ до $38,2^\circ)$, який ідентифікує кристалічну структуру металічного срібла – Ag^0 (рис. 2).

Розмір кристалітів (L) визначено методом Шеррера [15]:

$$L = K\lambda(\beta\cos\theta_{max})^{-1}, \quad (7)$$

де: K – стала, пов’язана з формою кристалітів (за невідомої форми кристалітів $K = 0,89$), β – кутова напівширина i -го дифракційного максимуму.

Розрахунки показали, що середній розмір кристалітів, що існують в об’ємі ПВС полімерної матриці, становить від 5,6 до 4,6 нм (за 4 %-ого вмісту AgNO_3), а кристалітів наночастинок Ag^0 – від 3,0 до 4,2 нм, тобто зростає зі збільшенням концентрації AgNO_3 , а відповідно і металічного срібла (розрахунки проведені з використанням двох дискретних дифракційних максимумів за $2\theta_m = 16,2$ і $21,7^\circ$ (рис. 2). Виходячи з наведених вище рентгеноструктурних досліджень полімерної матриці та нанокompatивів, що містять НЧ металічного срібла (Ag^0), важливо було дослідити вплив температурного поля на аморфно-кристалічну структуру ПВС (в об’ємі полімерної матриці) та кристалічну структуру НЧ Ag^0 за сталого вмісту (4,0 %) AgNO_3 у полімерній матриці.

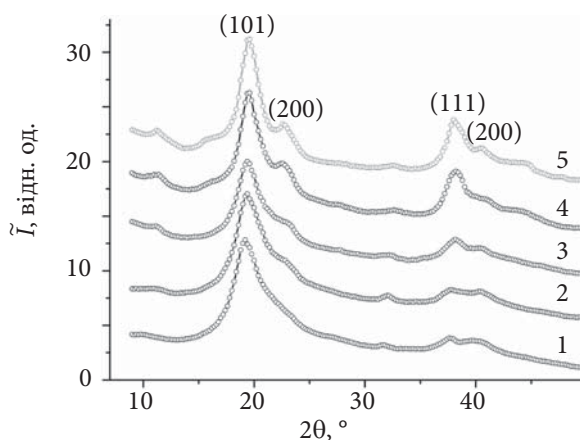


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompatивів за 4,0 %-ого вмісту AgNO_3 , отриманих за температури: 30 (1); 70 (2); 115 (3); 160 (4) і 175 °C (5)

Таблиця 2. Параметри структури нанокомпозитів на основі ПВС-гліцерин за 4 %-вого вмісту AgNO_3 за різної температури

Зразок	Температура отримання композиту, °C	Ступінь кристалічності ($X_{\text{кр}}$), %	Ag^0		ПВС	
			Розмір кристалітів (L), нм	Кутове положення ($2\theta_m$), град	Розмір кристалітів (L), нм	Кутове положення ($2\theta_m$), град
4	30	47	4,2	37,6	4,6	19,2
	70	48	3,9	37,8	5,0	19,4
	115	49	3,4	38,2	4,7	19,4
	160	51	4,7	38,2	5,7	19,4
	175	53	5,6	38,0	6,2	19,4

Як відомо, полімери мають релаксаційний характер формування структури, тобто зростання рівня структури (порядку взаємного розташування макромолекулярних ланцюгів) із часом, при цьому рівень структурного упорядкування значною мірою зростає при підвищенні температури [16]. Так аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм відпалених зразків (рис. 4) показав, що при підвищенні температури виразніше проявляється кристалічна структура як ПВС, так і НЧ Ag^0 . На це вказує поява вже за $T=70$ °C дифракційного максимуму (200), що характеризує кристалічну структуру ПВС, а за $T=160$ °C – поява дифракційного максимуму (200), який стосується кристалічної структури НЧ Ag^0 . Інтенсивність цих максимумів зростає при подальшому підвищенні температури (рис. 4).

Результати розрахунку рівня кристалічності структури полімерної матриці та розміру кристалітів ПВС і НЧ Ag^0 наведено в табл. 2.

З аналізу наведених тут розрахунків видно, що з підвищенням температури рівень кристалічності структури полімерної матриці поступово зростає, тоді як розміри кристалітів збільшуються менш послідовно.

Отже і зростання температури викликає збільшення рівня упорядкованості структури як полімерної матриці (суміші ПВС з гліцерином), так і НЧ Ag^0 , утвореного внаслідок хімічного відновлення гліцерином катіонів Ag^+ . Враховуючи те, що за високої температури (160 і 175 °C) має місце максимальний прояв кристалічної структури ПВС як складової по-

лімерної матриці та НЧ Ag^0 , важливо було дослідити за сталої температури (175 °C) вплив концентрації AgNO_3 , а, відповідно, і НЧ Ag^0 , на структуру нанокомпозитів на основі полімерної матриці і НЧ Ag^0 . Як показав аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм (рис. 5), лише за 1,0 %-вого вмісту AgNO_3 має прояв кристалічна структура НЧ Ag^0 (дифракційні максимуми 111 і 200 за $2\theta_m=38,2$ та $43,8^\circ$ відповідно), тоді як за 0,1 %-вого вмісту AgNO_3 на дифрактограмі проявляється лише структура полімерної матриці (дифракційні максимуми 100, 101, 200 і 111 за $2\theta_m=11,0$; $19,4$; $22,6$ і $40,2^\circ$ відповідно). Однак дифракційний максимум (111), що стосується складової ПВС-полімерної матриці за концентрації 1,0 і

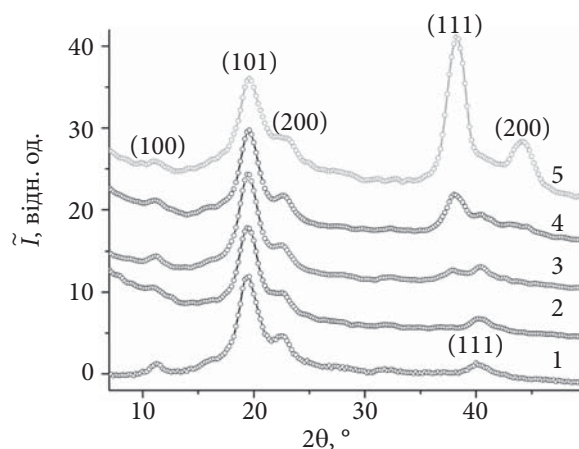


Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків, отриманих за $T=175$ °C, за вмісту AgNO_3 : 0 (1); 0,1 (2); 1,0 (3); 4,0 (4) та 10,0 % (5)

Таблиця 3. Параметри структури нанокompозитів на основі ПВС–гліцерин за 4 %-вого вмісту AgNO_3 за різної температури

Зразок	Температура одержання композиту, °C	Ступінь кристалічності, ($X_{\text{кр}}$), %	Ag^0		ПВС	
			Розмір кристалітів (L), нм	Кутове положення ($2\theta_m$), град	Розмір кристалітів (L), нм	Кутове положення ($2\theta_m$), град
4	30	47	4,2	37,6	4,6	19,2
	70	48	3,9	37,8	5,0	19,4
	115	49	3,4	38,2	4,7	19,4
	160	51	4,7	38,2	5,7	19,4
	175	53	5,6	38,0	6,2	19,4

4,0 % AgNO_3 , а відповідно НЧ Ag^0 , зміщується до $2\theta_m = 40,4^\circ$ (криві 3, 4), а за 10 %-вого вмісту AgNO_3 – відсутній на дифрактограмі нанокompозиту (крива 5).

Аналіз рівня кристалічності структури ($X_{\text{кр}}$) полімерної матриці (суміші ПВС і гліцерину), а також ефективного розміру (L) кристалітів ПВС і НЧ Ag^0 (табл. 3), виявив, що величина $X_{\text{кр}}$ загалом не залежить від вмісту AgNO_3 , тоді як ефективний розмір кристалітів НЧ Ag^0 має більшу величину за 10 %-вого вмісту солі порівняно з 4,0 %, що, ймовірно, є наслідком чіткішого вигляду дифракційного максимуму (111), який характеризує кристалічну структуру НЧ Ag^0 .

Отже проведені рентгено-структурні дослідження встановили, що послідовне введення в об'єм полімерної матриці від 0,5 до 4,0 % AgNO_3 викликає поступове зростання вмісту

НЧ Ag^0 , при цьому підвищення температури від 30 до 175 °C спричиняє зростання рівня досконалості кристалічної структури як ПВС – складової полімерної матриці, так і НЧ Ag^0 , внаслідок релаксаційного характеру процесів структуроутворення в полімерах, у зв'язку з чим важливо було дослідити їхню термомеханічну поведінку.

Термомеханічне дослідження

Результати термомеханічного дослідження отриманих нанокompозитів наведено в табл. 4 і на рис. 6, 7. На термомеханічних кривих спостерігали два температурні переходи – в діапазоні температур 20–110 і 180–220 °C, пов'язані з температурою склування (T_g) й текучості (T_f) відповідно. Як видно з даних табл. 4, введення іонів срібла змінює значення T_g як для вихідних композитів, так і для термооброблених за $T=70^\circ\text{C}$. У вихідних

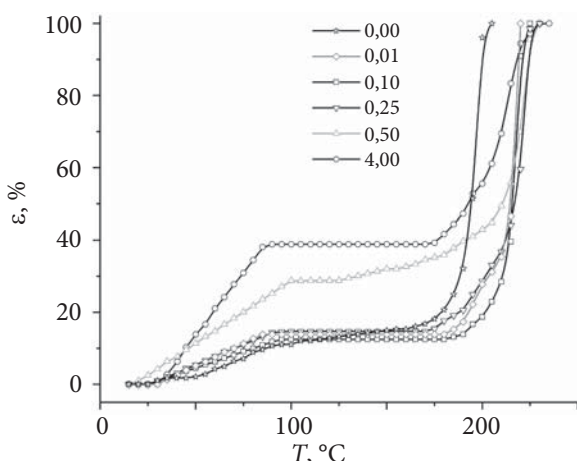


Рис. 6. Термомеханічні криві нанокompозитів за різного вмісту AgNO_3 , отриманих за $T=30^\circ\text{C}$

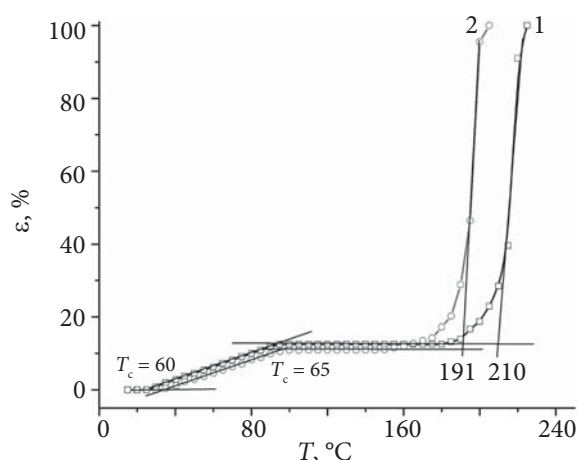


Рис. 7. Термомеханічні криві нанокompозитів вихідних (1) і висушених за $T=70^\circ\text{C}$ (2) за 0,1 %-вого вмісту AgNO_3

Таблиця 4. Результати термомеханічного дослідження композитів

Температура отримання композиту, °С	Склад композиту, %			Температура склування (T_g), °С	Температура текучості (T_f), °С
	ПВС	Гліцерин	AgNO ₃		
30				65	186
70	70,000	30,000	0,000	70	189
30				58	212
70	69,993	29,997	0,010	68	193
70	69,982	29,993	0,025	65	184
30				60	211
70	69,965	29,985	0,050	65	195
30				60	210
70	69,930	29,970	0,100	65	191
30				58	211
70	69,825	29,925	0,250	64	202
30				58	215
70				60	175
160	69,650	29,850	0,500	58	181
175				40	216
70	69,300	29,700	1,000	63	185
70	68,600	29,400	2,000	68	198
30				58	194
70	67,200	28,800	4,000	73	177
115				68	172
160	63,000	27,000	10,000	55	190
175				58	183

композитах при збільшенні вмісту Ag T_g неістотно змінювалася (в межах 58–60 °С). Натомість для композитів, відпалених за температури 70 °С, значення T_g проходило через мінімум за 0,5 %-вого вмісту AgNO₃, після чого зростало на 13 °С за концентрації солі 10 %. Нетиповою поведінкою для отриманих зразків є протилежний напрямок зміни величин T_g і T_f . Підвищення порівняно з вихідним композитом T_f , яка збігається з плавленням кристалічної частини ПВС, можна пояснити збільшенням ступеня кристалічності зразків, хоча за даними рентгенівських досліджень збільшення незначне. Зниження T_g свідчить про певне збільшення рухливості ланок ПВС за наявності НЧ срібла.

Фізико-механічне дослідження

Результати фізико-механічного дослідження отриманих композитів наведено в табл. 5.

Як видно з аналізу даних таблиці, величина відносного видовження вихідних зразків при введенні до складу композитів AgNO₃ стрімко зростає в області малих добавок (від 348 до 388 % за 0,1 %-вого вмісту AgNO₃). Подальше збільшення вмісту солі мало впливає на відносне видовження плівок. Натомість міцність на розрив вихідних композитів змінюється екстремально: зафіксовано мінімум за 0,1 та максимум 0,5 %-вого вмісту AgNO₃.

Для зразків, висушених за $T=70$ °С, характер зміни відносного видовження подібний до вихідних зразків, з тією відмінністю, що злам на кривій спостерігається за 0,5 %-вого вмісту AgNO₃. Отримані результати добре корелюють із даними термомеханічних досліджень цих композитів – за 0,5 %-вого вмісту AgNO₃ спостерігали найменше значення T_g , що може вказувати на вищу рухливість ланок полімеру.

Таблиця 5. Результати фізико-механічного дослідження композитів

Температура отримання композиту, °С	Склад композиту, %			Відносне видовження (ϵ_p), %	Міцність на розрив (σ_p), МПа
	ПВС	Гліцерин	AgNO ₃		
30	70,000	30,000	0,000	348	31,07
30	69,993	29,997	0,010	352	28,75
30				356	28,63
70				324	26,67
115	69,982	29,993	0,025	320	29,28
160				320	44,00
175				296	27,73
30	69,965	29,985	0,050	364	28,57
70				330	31,67
30				388	28,34
70				338	32,00
115	69,930	29,970	0,100	416	36,00
160				380	36,50
175				336	46,00
30	69,825	29,925	0,250	390	32,08
70				344	33,50
30				392	35,00
70				372	35,90
115	69,650	29,850	0,500	360	27,50
160				339	24,82
175				332	24,00
30	69,300	29,700	1,000	394	29,23
70				380	32,00
160	68,600	29,400	2,000	280	43,50
175				156	48,00
30	67,200	28,800	4,000	400	25,71
70				395	31,25
70				432	35,62
115				420	36,25
160	63,000	27,000	10,000	300	47,86
175				308	42,27

Діелектричне дослідження

Електричну провідність отриманих нанокомпозитів вивчали методом ізотермічної діелектричної спектроскопії, результати дослідження наведено на рис. 8 і в табл. 6. Як видно, зразки ПВС і ПВС+10% гліцерину характеризуються лінійною частотною залежністю провідності. Металовмісним зразкам композитів властива наявність похилої ділянки на кривих.

Для таких зразків величину провідності визначали двома способами: екстраполяцією похилої ділянки кривої на вісь σ (рис. 8 а, б) і з діаграми Кола-Кола (рис.10) за формулою:

$$\sigma = l/R_b A, \quad (8)$$

де: l – товщина плівки, см; R_b – опір, визначений за точкою перетину півкола або похилої лінії з віссю Z^c (Ом); A – площа поверхні зразка, см².

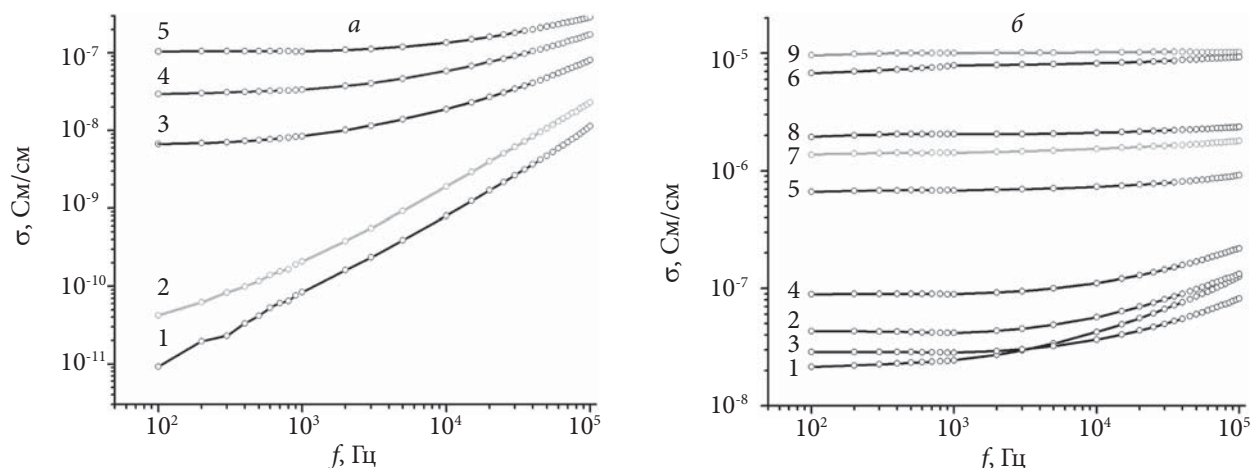


Рис. 8. Частотна залежність дійсної частини комплексної провідності нанокompозитів за вмісту гліцерину (а) : 0 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4) і 40 % (5); вмісту AgNO_3 (б): 0 (1); 0,1 (2); 1 (3); 5 (4); 10 (5); 15 (6); 20 (7); 25 (8) і 30 % (9)

Величини провідності, обчислені різними способами, добре узгоджуються, при цьому обчислені за формулою значення практично збігаються з величиною провідності за частоти 1 кГц. Тому для зразків ПВС і ПВС+10% гліцерину, для яких залежність провідності від частоти мала лінійний характер (без пологої ділянки) та було відсутнє високочастотне півколо на діаграмі Кола-Кола, значення σ обчислювали за частоти 1 кГц.

На першому етапі було досліджено вплив гліцерину на рівень провідності композитів. Як видно з даних табл. 6 і з рис. 8а, при збільшенні вмісту гліцерину провідність лінійно зростала і за концентрації 30–40 % перевищувала вихідне значення на три порядки. З огляду на це використовували срібловмісні зразки переважно сталої концентрації гліцерину – 30 %.

Криві частотної залежності діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат для досліджених систем наведено на

Таблиця 6. Значення провідності та опору зразків за змінного струму за $T=293\text{ K}$

Склад композиту, %			σ_{ac} , Cm/cm	R, Ом
ПВС	Гліцерин	AgNO_3		
100	0	0	$8,39 \cdot 10^{-11}$	$1,37 \cdot 10^8$
90	10	0	$2,08 \cdot 10^{-10}$	$3,83 \cdot 10^7$
80	20	0	$6,91 \cdot 10^{-9}$	$1,54 \cdot 10^6$
70	30	0	$2,99 \cdot 10^{-8}$	$7,39 \cdot 10^5$
60	40	0	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^5$
69,9	30	0,1	$5,95 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^5$
69	30	0	$3,96 \cdot 10^{-8}$	$3,58 \cdot 10^5$
65	30	5	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$9,42 \cdot 10^4$
60	30	10	$9,36 \cdot 10^{-7}$	$9,45 \cdot 10^3$
55	30	15	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^3$
50	30	20	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$6,40 \cdot 10^3$
45	30	25	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^3$
40	30	30	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^3$

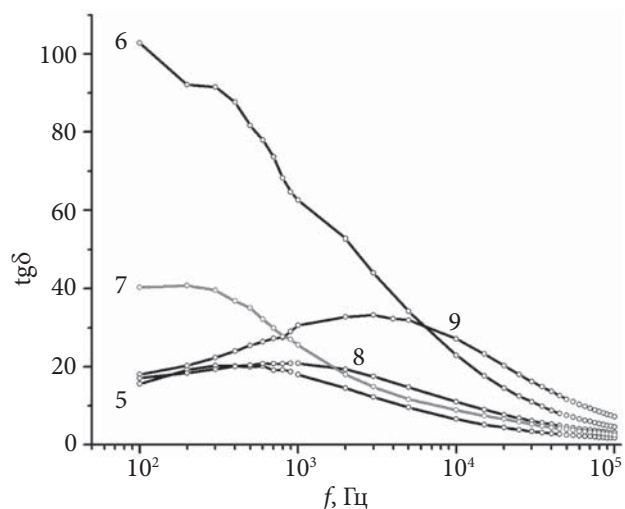


Рис. 9. Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат нанокompозитів за вмісту AgNO_3 : 10 (1); 15 (2); 20 (3); 25 (4) і 30 % (5)

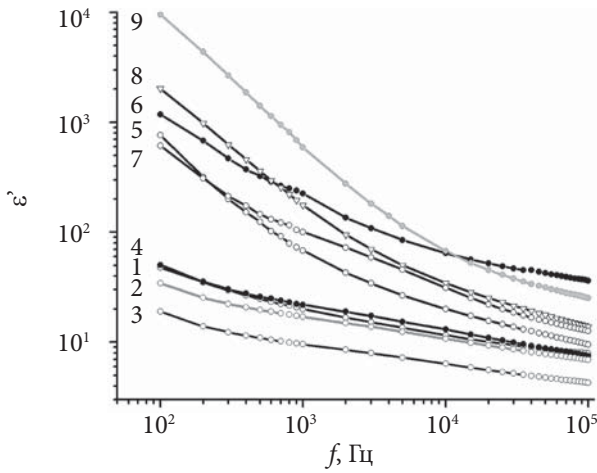


Рис. 10. Частотна залежність діелектричної проникності нанокompозитів за вмісту AgNO_3 : 0 (1); 0,1 (2); 1 (3); 5 (4); 10 (5); 15 (6); 20 (7); 25 (8) і 30 % (9)

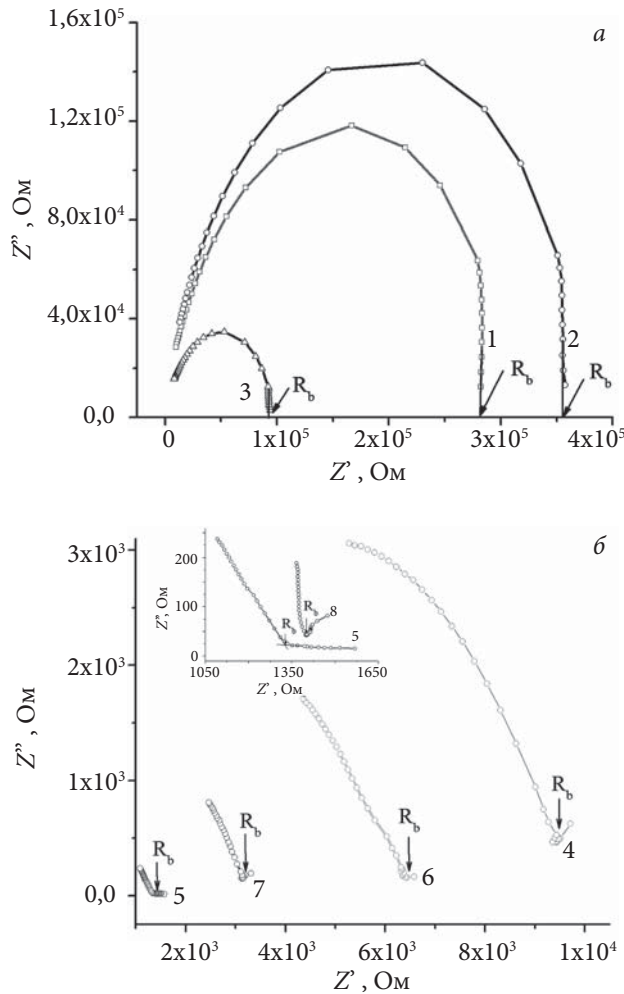


Рис. 11. Діаграми Кола-Кола для нанокompозитів за вмісту AgNO_3 : а – 0,1 (1); 1 (2); 5 (3); б – 10 (4); 15 (5); 20 (6); 25 (7) і 30 % (8)

рис. 9 і 10. Значення цих характеристик (як і провідності) зростали зі збільшенням вмісту гліцерину. Для всіх кривих характерні високі значення діелектричної провідності й діелектричних втрат за низьких частот, що пов'язано з впливом міжфазної та електродної поляризації. На кривих частотної залежності діелектричних втрат зразків за вмісту AgNO_3 понад 10 % спостерігали появу релаксаційного піка, спричиненого, ймовірно, міжфазною поляризацією і фазовим розшаруванням у композитах, які містять 10–25 % AgNO_3 . На фазове розшарування у зразках може вказувати й наявність похилої лінії на діаграмах Кола-Кола. Для композиту за 30 %-ого вмісту AgNO_3 цей пік пов'язаний із релаксацією провідності.

Наведені для досліджених систем діаграми Кола-Кола (рис. 11 а, б), які складаються

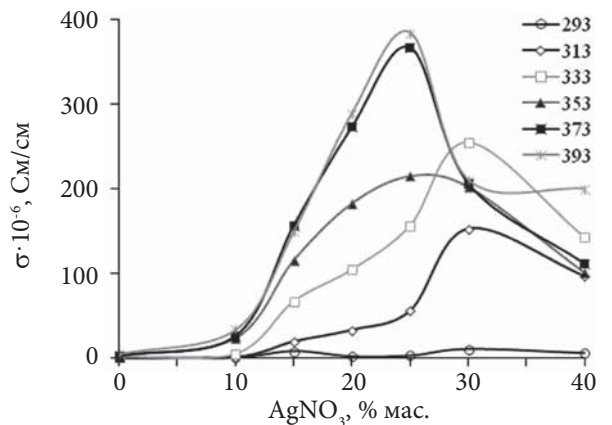


Рис. 12. Залежність провідності від вмісту AgNO_3 за різних температур

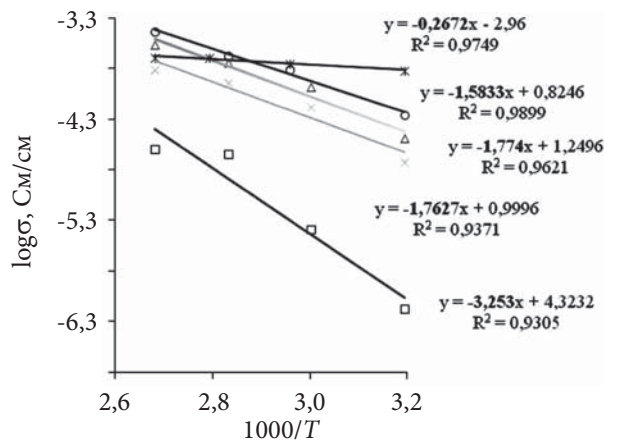


Рис. 13. Температурна залежність провідності зразків за вмісту AgNO_3 : 10 (1); 15 (2); 20 (3); 25 (4) і 30 % (5) для моделі Арреніуса

з високочастотного півкола, відповідають електричній схемі з паралельно з'єднаними конденсатором і об'ємним резистором. У досліджуваних наноконкомпозитах конденсатором слугують мало-рухливі полімерні ланцюги, а резистором – рухливі НЧ срібла в об'ємі полімерної матриці. На кривій 4 (10 % срібла) наявні два послідовно з'єднані елементи: постійний фазовий елемент (лінійна ділянка) і паралельно з'єднані конденсатор і опір (півколо). Виродження півкола (рис. 10 б, криві 5–8) при збільшенні вмісту срібла свідчить про відсутність ємнісної природи полімерного електроліту та наявність лише резистивного компонента [15].

Залежність провідності від вмісту AgNO_3 за температури від 293 до 313 К наведено на рис. 12. Для всіх температур збільшення провідності зі зростанням вмісту неорганічної складової до 25–30 % зумовлено полегшенням сегментальної рухливості полімерних ланцюгів і зростанням вільного об'єму, що полегшує рух носіїв заряду. Така картина характерна і для іонної провідності. За вмісту 30 і 40 % вище температури 333 К спостерігали спад провідності, що характерно для подібного типу систем на основі ПВС і може бути пов'язано зі структурними змінами в кристалічній фазі ПВС [18].

Енергія активації, розрахована з графіка як кут нахилу на графіку в координатах Арреніуса

(рис. 13), була найменшою (0,267 еВ) для зразка за 30 %-вого вмісту AgNO_3 .

Висновки

Проведені дослідження показали, що склад наноконкомпозитів ПВС–гліцерин– AgNO_3 за 30 %-вого вмісту гліцерину та 15 %-вого вмісту AgNO_3 оптимальний для надання матеріалам електропровідності при збереженні високої плівкотвірної здатності. Введення гліцерину підвищує провідність на три порядки, порівняно з вихідним ПВС. Додатковою перевагою отримання наноконкомпозитів з використанням гліцерину є зниження температури відновлення іонів Ag^+ до металічного срібла, що уможливує проведення відновних процесів без нагрівання. Срібловмісні наноконкомпозити мають електропровідність на рівні 10^{-4} – 10^{-6} См/см, що дає змогу віднести їх до напівпровідникових матеріалів. За температури 100–120 °С провідність була найвищою (3,67–3,84 10^{-4} См/см) для композиту за 25 %-вого вмісту AgNO_3 . Отримані плівки міцні й еластичні, мають високі фізико-хімічні показники (відносне подовження 400 %, міцність на розрив 32–36 МПа), що може істотно розширити сферу їх застосування. Дослідження динамічного світлорозсіювання розчинів плівок показали, що найменше значення (6,3 нм) мав зразок за 0,5 %-вого вмісту AgNO_3 .

REFERENCES

1. Halima N.B. Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation. RSC Adv. 2016, **6**: 39823–39832. <https://doi.org/10.1039/C6RA05742J>.
2. Li M., Zhang D., Du G., Chen J. Enhancement of PVA-degrading enzyme production by the application of pH strategy J. Microbiol. Biotechnol. 2012, **22**: 220–225. <https://doi.org/10.4014/jmb.1107.07030>.
3. Paradossi G., Cavalieri F., Chiessi E., Spagnoli C., Cowman M. K. Poly(vinyl alcohol) as versatile biomaterial for potential biomedical applications J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2003, **14**: 687–691. <https://doi.org/10.1023/A:1024907615244>.
4. Baker M.I., Walsh S.P., Schwartz Z., Boyan B.D. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications J. Biomed. Mater. Res. Part B, 2012, **100B**: 1451–1457. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32694>.
5. Evanoff D.D., Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays Chem. Phys. Chem. 2005, **6**: 1221–1231. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500113>.
6. Evanoff D.D., Chumanov G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. Measurement of extinction, scattering, and adsorption cross sections The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – **108**. – no.37: 13957–13962. <https://doi.org/10.1021/jp0475640>.
7. Oliveira M.M., Ugarte D., Zanchet D., Zarbin A.J. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles Journal of colloid and interface science. 2005, **292**. no.2: 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.068>.
8. Das T., Yeasmin S., Khatua S., Acharya K., Bandyopadhyay A. Influence of a blend of guar gum and poly(vinyl alcohol) on long term stability, and antibacterial and oxidant efficacies of silver nanoparticles RSC Adv. 2015. no. 67: 54059–54069. <https://doi.org/10.1039/C5RA08257A>.

9. Charnetskaya A.G., Polizos G., Shtompel V.I., Privalko E.G., Kercha Yu.Yu., Pissis P. Phase morphology and molecular dynamics of a polyurethane ionomer reinforced with a liquid crystalline filler Eur. Polym. J. 2003. **39**. no 11: 2167–2174. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00136-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00136-8).
10. Mie G. Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen Ann. Phys. (Berlin). 1908. **330**: 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
11. Creighton J.A., J. Eadon D.G. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. **87**: 3881–3891. <https://doi.org/10.1039/FT9918703881>.
12. Ibrahim H.M.M., Hassan M.S. Characterization and antimicrobial properties of cotton fabric loaded with green synthesized silver nanoparticles Carbohydrate Polymers. 2016. **151**: 841–850. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.041>.
13. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M. Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges J. Mater. Chem. 2008. **18**: 1724–1737. <https://doi.org/10.1039/B716538B>.
14. Jin R. C., Cao Y. W., Chad A.M., Kelly K. L., George C.S., Zheng J.G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. Science, 2001, **294**: 1901–1903. <https://doi.org/10.1126/science.1066541>.
15. Guinier A. X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. USA: Freeman W.H. and Company, 1963.
16. Shtompel V.I., Kercha Yu.Yu. The structure of linear polyurethanes. Kyiv: Nauk. Dumka, 2008: 247 [In Russian].
17. Mamunya Ye.P., Yurzhenko M.V., Lebedev Ye.V., Levchenko V.V., Chervakov O.V., Matkovska O.K., Sverdlukovska O.S. Electroactive polymer materials. Kyiv: Alfa reklama, 2013: 402 [In Ukrainian].
18. Mohammed Gh., El Sayed A.M., and Morsi W. M. Spectroscopic, thermal, and electrical properties of MgO/polyvinyl pyrrolidone/polyvinyl alcohol nanocomposites, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. **115**: 238 <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.12.050>.

Received 28.11.2023

S.M. Kobylinskyi,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: sergiy.kobylinskiy@gmail.com

V.L. Demchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: dvaleriyl@ukr.net

L.A. Goncharenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
V.I. Shtompel,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
S.V. Riabov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: sergii.riabov@gmail.com

FILM MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL, FILLED WITH SILVER NANOPARTICLES

In the present work polymeric composite films materials based on polyvinyl alcohol (PVA), glycerol and silver nitrate the conducted composites with high mechanical characteristics were created. In the process of composites drying, glycerol acts as a reducing agent and the formation of silver nanoparticles occurs, moreover the reducing takes place at room temperature. The AgNO_3 content is varied from 0.01 to 30 wt.%. Taking into account the physical-mechanical and conducting properties of composites, it is established that the optimum content of glycerol in the final material is equal to 30 wt%. The formation of metallic silver was confirmed by an appearance of a surface plasmon resonance band at 420–430 nm in UV spectra and the appearance of two diffraction peaks at 38.17° and 44.15° in X-ray diffraction pattern as well, corresponding to the crystallographic planes (111) and (200) of a face centered cubic lattice of Ag^0 . Dielectric spectroscopy data show that the increasing of glycerol content up to 30–40 wt.% leads to enhance the conductivity by three orders in comparison with the initial PVA. An increase in the silver content resulted in further rise of the conductivity, reaching value of $5.72 \cdot 10^{-6}$ S/cm at 15 wt.% of silver concentration, at room temperature (20°C). At 100–120 $^\circ\text{C}$, the conductivity was the highest for the composite with 25 wt.% of AgNO_3 - $3.67\text{--}3.84 \cdot 10^{-4}$ S/cm. The resulting samples had high physical and mechanical properties: relative elongation of about 400%, tensile strength of 32–36 MPa. Studies of the dynamic light scattering of films solution with Ag NPs showed that the smallest size was for the sample with 0.5 wt.% - 6.3 nm.

Keywords: polyvinyl alcohol, silver nanoparticles, wide-angle x-ray scattering, thermomechanical analysis, conductivity.