

Научная статья
УДК 541.6:661.74
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.025

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА ТЕРМОЛИЗОМ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Анастасия Олеговна Зарубина¹, Владимир Анатольевич Жинжило², Игорь Ефимович Уфлянд³

^{1–3}Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

¹karginova@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9340-3252>

²i06993@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

³ieuflyand@sfedu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

Аннотация

Непосредственным взаимодействием непредельных моно- и дикарбоновых кислот с нитратом серебра получен ряд новых металлосодержащих мономеров. Изучение их термических свойств показало, что термоллиз протекает в две или три (для кристаллогидратов) стадии. Конечные продуктами термоллиза являются наноккомпозиты серебра, содержащие наночастицы металлического серебра, стабилизированные углеродной матрицей. Частицы серебра располагаются в объекте относительно равномерно, амплитуда при сканировании в заданном направлении позволяет констатировать, что частицы имеют форму, близкую к сферической, при этом часть крупных частиц (около 30 нм) представляет собой агрегаты более мелких частиц, образовавшихся при термоллизе.

Ключевые слова:

металлосодержащий мономер, термоллиз, термическая полимеризация, металлополимерный наноккомпозит

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

Для цитирования:

Зарубина, А. О. Получение наноккомпозитов серебра термоллизом металлосодержащих мономеров / А. О. Зарубина, В. А. Жинжило, И. Е. Уфлянд // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 138–142. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.025.

Original article

PREPARATION OF SILVER NANOCOMPOSITES BY THERMOLYSIS OF METAL-CONTAINING MONOMERS

Anastasiya O. Zarubina¹, Vladimir A. Zhinzilo², Igor E. Uflyand³

^{1–3}Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

¹karginova@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9340-3252>

²i06993@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

³ieuflyand@sfedu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

Abstract

A number of new metal-containing monomers have been obtained by direct interaction of unsaturated mono- and dicarboxylic acids with silver nitrate. The study of their thermal properties showed that thermolysis proceeds in two or three (for crystalline hydrates) stages. The end products of thermolysis are silver nanocomposites containing metallic silver nanoparticles stabilized by a carbon matrix. Silver particles are located relatively evenly in the object, the amplitude during scanning in a given direction allows us to state that the particles have a shape close to spherical, while some of the large particles, about 30 nm, are aggregates of smaller particles formed during thermolysis.

Keywords:

metal-containing monomer, thermolysis, thermal polymerization, metal-polymer nanocomposite

Funding:

the article was supported from Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00260.

For citation:

Zarubina, A. O. Preparation of silver nanocomposites by thermolysis of metal-containing monomers / A. O. Zarubina, Zhinzilo V. A., Uflyand I. E. // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 138–142. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.025.

Введение

В последние годы металлополимерные наноккомпозиты стали предметом интенсивных исследований с точки зрения фундаментальных аспектов структуры и функциональных свойств [1].

Интерес к таким материалам обусловлен уникальным сочетанием привлекательных физико-химических свойств наночастиц (НЧ) металлов, их оксидов, карбидов или халькогенидов с пленкообразующими, механическими и другими характеристиками полимеров. Перспективным одностадийным методом конструирования функциональных металлополимерных нанокомпозитов является подход, основанный на (со)полимеризации и превращениях металлосодержащих мономеров (МСМ) [2]. МСМ представляют собой комплексы металлов, содержащие кратные связи, способные вступать в реакции (со)полимеризации [3, 4]. Это направление исследований очень интенсивно развивается в последние годы, поскольку может быть лучшим воплощением идеи стабилизации наночастиц *in situ*.

Наиболее широко МСМ изучены на примере непредельных карбоксилатов металлов, простейшими представителями которых являются акрилаты металлов [5]. Соли серебра (I) на основе карбоновых кислот в последнее время стали объектом повышенного внимания исследователей в области супрамолекулярной химии, инженерии кристаллов и химии координационных полимеров [6, 7]. Кроме того, они обладают антимикробным и противогрибковыми свойствами, что делает их объектами изучения биохимиков и фармакологов [8].

Ранее мы описали использование НЧ серебра в анализе галогенидов [9, 10]. В продолжение этих исследований данная работа посвящена синтезу и термолизу ненасыщенных карбоксилатов серебра, а также изучению состава и строения образующихся серебрясодержащих нанокомпозитов.

Результаты исследований

В настоящем исследовании нами получена и охарактеризована серия непредельных моно- и дикарбоксилатов серебра на основе акриловой (AgAcrylate), коричной (AgCinnamate), малеиновой (AgMaleate), итаконовой (AgItaconate), фумаровой (AgFumarate), транс,транс-муконовой (AgMuconate) и ацетилендикарбоновой (AgAcetylenedicarboxylate) кислот. Общая методика синтеза непредельных моно- и дикарбоксилатов серебра основана на непосредственном взаимодействии водных растворов нитрата серебра и соответствующей непредельной кислоты с добавлением гидроксида натрия для увеличения выхода конечного продукта. Данные элементного анализа и характеристика полученных соединений представлены в таблице.

Результаты элементного анализа и характеристика ненасыщенных моно- и дикарбоксилатов серебра

Образец (предполагаемая формула)	Содержание элементов [мас. %] (найденное/рассчитанное)			Температура плавления t , °C
	C	H	Ag	
AgAcrylate ($C_3H_3O_2Ag$)	20,4	1,8	60,2	При 80–83 °C начинается полимеризация во фронтальном режиме с последующим разложением
AgCinnamate ($C_9H_7O_2Ag$)	42,4	2,8	45,21	85 °C — незначительное изменение цвета, 225 °C — полимеризация во фронтальном режиме
AgItaconate ($C_5H_4O_4Ag_2$)	17,5	1,17	62,5	До 218 °C изменение окраски с белой на коричневую и далее почернение без признаков плавления
AgMaleate ($C_4H_2O_4Ag_2$)	14,8	0,42	65,77	До 115 °C устойчив, далее чернеет с выделением газа
AgFumarate ($C_4H_2O_4Ag_2$)	14,6	0,55	65,92	До 180 °C без изменений, далее, до 300 °C, почернение
AgMuconate ($C_6H_4O_4Ag_2$)	20,6	1,45	60,52	При 250 °C изменение окраски с белого цвета на светло-коричневый и далее, до 300 °C, не претерпевает никаких изменений
AgAcetylenedicarboxylate ($C_4O_4Ag_2$)	14,9	—	66,1	При 115 °C происходит взрыв

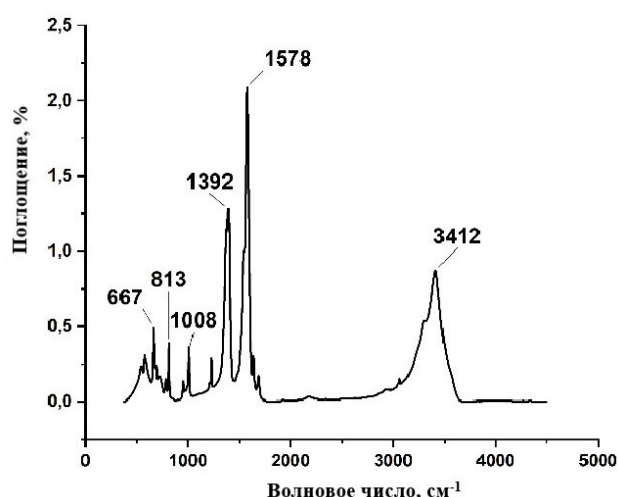


Рис. 1. ИК-спектр AgMaleate

Для подтверждения структуры ненасыщенных моно- и дикарбоксилатов серебра были использованы методы ИК-Фурье спектроскопии, ТГА и ДСК. Так, в ИК-спектре AgMaleate (рис. 1) полоса 3412 см⁻¹ соответствует кристаллизационной воде, полосы при 1392 и 1578 см⁻¹ относятся к симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильной группы. Полученное значение $\Delta\nu$ составляет 186 см⁻¹, что может свидетельствовать о бидентатном способе координации связи металл-карбоксильная группа (симметрия C_{2v}) [11].

Термограмма AgMaleate представлена на рис. 2. Термическая эволюция протекает в три стадии. На первом этапе наблюдается потеря массы 11 % в интервале температур 225–262 °С (красная линия). Уменьшение массы можно

объяснить дегидратацией соединения, что удовлетворительно согласуется с теоретическим расчетом (9,8 %). Вторая стадия начинается практически сразу после стадии дегидратации и протекает в интервале температур 263,2–307,96 °С. Здесь наблюдается интенсивное газовыделение и создается впечатление образования в сосуде «кипящего твердого слоя», сопровождающееся взрывным выделением части продукта термоллиза в интервале температур 290–300 °С. Потеря массы на этой стадии термоллиза составляет 15,93 %, что объясняется полным декарбоксилированием и также удовлетворительно коррелирует с теоретическим расчетом (15,27 %) (желтая линия). Третья стадия связана с глубокими деструктивными процессами и характеризуется незначительной потерей массы (2,92 %) в широком диапазоне температур 309–600 °С (розовая линия).

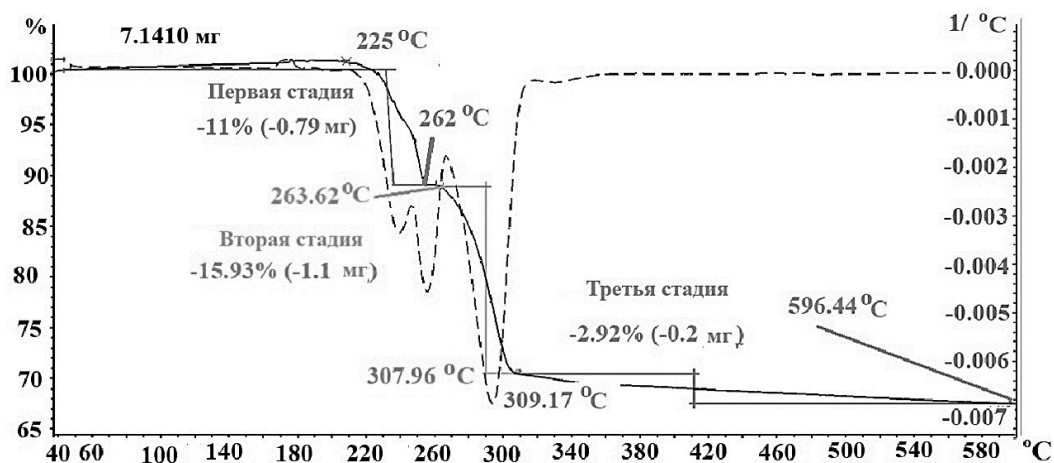


Рис. 2. Термограмма AgMaleate

Таким образом, термоллиз ненасыщенных карбоксилатов серебра протекает в три стадии: дегидратация, полимеризация и декарбоксилирование образующегося металлополимера. На основании результатов масс-спектров газообразных продуктов можно утверждать, что термическая полимеризация инициируется по механизму Бородин — Хундикера: начальное легкое декарбоксилирование приводит к образованию карбоксилатных радикалов, что, в свою очередь, вызывает полимеризацию и образование дальнейшего полимера. Третий этап разложения демонстрирует более глубокое разложение комплекса. При нагревании образца в интервале температур от 263 до 286 °С происходит относительно медленное выделение газа, что соответствует не более 10 % термической деструкции вещества. В очень узком диапазоне от 288 до 298 °С

происходит взрывное выделение углекислого газа, соответствующее разложению почти 80 % исходно взятого вещества, а затем снова наблюдается низкая интенсивность газовыделения. Энергия активации процесса, рассчитанная графическим методом, составляет 589 кДж/моль.

Термолиз ненасыщенных карбоксилатов серебра проводили в двух режимах — твердофазный термолиз и термолиз в ксилоле. Продукты твердофазного термолиза МСМ представляют собой черные сыпучие порошки, которые были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ, ПЭМ и АСМ. На СЭМ-изображении продукта термолиза AgMaleate (рис. 3а) визуализируются как свободно лежащие, так и находящиеся в углеродсодержащей матрице частицы серебра, преимущественно сферической формы, размером 6,5–82,4 нм. Данные РФА продукта термолиза AgMaleate (рис. 3б) показывают, что продукт термолиза содержит металлическое серебро. Расчет размера кристаллитов серебра по формуле Дебая — Шеррера дает значения 7,4, 8,6, 11,3, 27,5 и 43,8 нм. На ПЭМ-изображении визуализируются сферические частицы серебра, расположенные в стромах углеродного материала. Топографически частицы серебра располагаются в объекте относительно равномерно, амплитуда при сканировании в заданном направлении позволяет констатировать, что частицы имеют форму, близкую к сферической, при этом часть крупных частиц — около 30 нм — представляет собой агрегаты более мелких частиц, образовавшихся при термолизе.

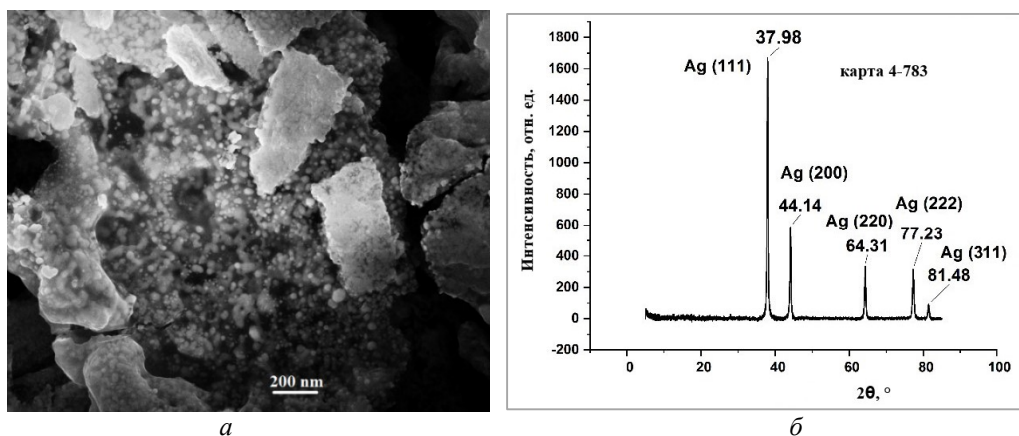


Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и дифрактограмма (б) образца продукта термолиза AgMaleate

Выводы

В настоящей работе разработаны методики синтеза широкого ряда ненасыщенных моно- и дикарбоксилатов серебра. Анализ полученных данных показывает, что термолиз карбоксилатов серебра приводит к образованию нанокмозитов, содержащих наночастицы серебра, равномерно распределенные в стабилизирующей углеродной матрице. Полученные наноматериалы характеризуются стабильностью во времени, то есть при их длительном хранении не происходит изменений химического состава, размера и формы наночастиц. Предлагаемый метод получения нанокмозитов прост, мягок и дешев, что делает его очень подходящим для крупномасштабного производства. Установлено, что размер кристаллитов серебра, полученных твердофазным термолизом, колеблется от 7,4 до 43,8 нм.

Список источников

1. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // J. Polym. Res. 2018. Vol. 25. P. 255.
2. Джардималиева Г. И., Уфлянд И. Е., Жинжило В. А. Металлополимерные нанокмозиты на основе металлосодержащих мономеров (обзор) // Изв. РАН. Сер. Химическая. 2022. № 10. С. 2052–2075.
3. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Metal chelate monomers as precursors of polymeric materials // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016. Vol. 26. P. 1112–1173.
4. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Review: recent advances in the chemistry of metal chelate monomers // J. Coord. Chem. 2017. Vol. 70. P. 1468–1527.
5. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Conjugated Thermolysis of Metal Containing Monomers: Toward Core-Shell Nanostructured Advanced Materials // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2020. Vol. 30. P. 88–110.

6. In-situ synthesis of 3D printable mono- and Bi-metallic (Cu/Ag) nanoparticles embedded polymeric structures with enhanced electromechanical properties / I. Aktitiz [et al.] // *Polym. Test.* 2020. Vol. 90. P. 106724.
7. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles / G. Taormina [et al.] // *Polymers*. 2018. Vol. 10. P. 212.
8. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Two Silver(I) trans-Cinnamate Complexes as Urease Inhibitors / X. Li [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. Vol. 640. P. 423–428.
9. Silver Itaconate as Single-Source Precursor of Nanocomposites for the Analysis of Chloride Ions / T. S. Kolesnikova [et al.] // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 8376.
10. Preparation of Ag/C Nanocomposites Based on Silver Maleate and Their Use for the Analysis of Iodine Ions / I. E. Uflyand [et al.] // *J. Compos. Sci.* 2022. Vol. 6. P. 384.
11. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley. 2009. P. 407.

References

1. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices. *Journal of Polymer Research*, 2018, Vol. 25, pp. 255.
2. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E., Zhinzhiro V. A. Metallopolimernye nanokompozity na osnove metallosoderzhashchih monomerov (obzor) [Metal-polymer nanocomposites based on metal-containing monomers]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya Himicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical Series], 2022, Vol. 71 (10), pp. 2052–2075. (In Russ.).
3. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Metal chelate monomers as precursors of polymeric materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2016, Vol. 26, pp. 1112–1173.
4. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Review: recent advances in the chemistry of metal chelate monomers. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, Vol. 70, pp. 1468–1527.
5. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Conjugated Thermolysis of Metal Containing Monomers: Toward Core-Shell Nanostructured Advanced Materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, Vol. 30, pp. 88–110.
6. Aktitiz I., Varol R., Akkurt N., Saraç M. F. In-situ synthesis of 3D printable mono- and Bi-metallic (Cu/Ag) nanoparticles embedded polymeric structures with enhanced electromechanical properties. *Polymer Testing*, 2020, Vol. 90, p. 106724.
7. Taormina G., Sciancalepore C., Bondioli F., Messori M. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles. *Polymers*, 2018, Vol. 10, p. 212.
8. Li X., Wang Y., Li Y., Gou Y., Wang Q. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Two Silver(I) trans-Cinnamate Complexes as Urease Inhibitors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2014, Vol. 640, pp. 423–428.
9. Kolesnikova T. S., Zarubina A. O., Gorbunova M. O., Zhinzhiro V. A., Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Silver Itaconate as Single-Source Precursor of Nanocomposites for the Analysis of Chloride Ions. *Materials*, 2022, Vol. 15, p. 8376.
10. Uflyand I. E., Gorbunova M. O., Zhinzhiro V. A., Kolesnikova T. S., Zarubina A. O., Baimuratova R. K., Dzhardimalieva G. I. Preparation of Ag/C Nanocomposites Based on Silver Maleate and Their Use for the Analysis of Iodine Ions. *Journal of Composites Science*, 2022, Vol. 6, p. 384.
11. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Hoboken, NJ, Wiley, 2009, 407 p.

Информация об авторах

А. О. Зарубина — ассистент;

В. А. Жинжило — кандидат химических наук, доцент;

И. Е. Уфлянд — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой.

Information about the authors

A. O. Zarubina — Assistant;

V. A. Zhinzhiro — PhD (Chemistry), assistant professor;

I. E. Uflyand — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of department.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.