

ALEKSANDRA N. KRKLJEŠ
ZORICA M.
KAČAREVIĆ-POPOVIĆ

Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

NAUČNI RAD

66.017:620.1:539.12 +
+542.913:536.5.004.12

TERMALNA SVOJSTVA RADIOLITIČKI SINTETISANIH PVA/Ag NANOKOMPOZITA*

Radiolitičkom metodom su sintetisana dva tipa nanokompozita sa srebrom, PVA/Ag filmovi i PVA hidrogel/Ag nanokompoziti. Neizotermalno topljenje PVA/Ag nanokompozita praćeno je metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima čistog PVA. Pokazano je da postoji nelinearna zavisnost stepena kristaliničnosti (X_c), maksimuma temperature topljenja (T_m) i parametra koji opisuje kinetiku topljenja, poluvremena topljenja ($t_{1/2}$), od sadržaja srebra i brzine grejanja. Energija aktivacije topljenja nanokompozita (E_a), izračunata Kisindžerovom metodom, značajno je niža u odnosu na čist PVA ukoliko raste sadržaj Ag nanočestica.

Radiolitička metoda je veoma pogodna za sintezu metalnih nanočestica u rastvoru. Hidratizirani elektroni i sekundarni radikali, nastali u procesu radiolize vodenih rastvora, imaju veliku sposobnost redukcije metalnih jona. Nastali atomi metala su homogeno raspoređeni u rastvoru i u međusobnim reakcijama teže da se spajaju u oligomere, koji zatim prerastaju u veće klastere. Stabilizacija klastera se postiže dodavanjem molekula polimera.

Čvrsti ili tečnošću ispunjeni polimerni gelovi (hidrogelovi) mogu da stabilišu male čestice i tako spreče njihov spontani rast putem agregacije [1–3]. Nabubrela gelovi sadrže tečnošću ispunjene šupljine, koje ne samo da mogu da spreče brz rast i agregaciju metalnih čestica, već i da služe kao mikroreaktori za sintezu nanočestica.

U našem istraživanju radiolitička metoda je korišćena za sintezu dva tipa nanokompozita sa srebrom, PVA/Ag i PVA hidrogel/Ag nanokompozita. Iako je dokazano da je radiolitička metoda veoma pogodna za sintezu i modifikaciju materijala [4], malo je istraživanja na temu sinteze nanočestica u hidrogelu. Iz tog razloga, izvršena je in situ redukcija Ag^+ jona u PVA hidrogel matrici. Diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom je praćen proces topljenja PVA/Ag nanokompozita i dobijene vrednosti su poredene sa vrednostima za čist PVA. Proces topljenja, kao i proces kristalizacije, veoma je značajan jer ukazuje na ostala svojstva kao što su termalna svojstva, otpornost na pritisak i naprezanje pri deformaciji. Stoga je razumevanje procesa topljenja značajno kako zbog sinteze nanokompozita određenih svojstava,

tako i zbog ispitivanja interakcije među konstituentima.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Sve korišćene hemikalije su analitičkog stepena čistoće. Poli(vinil alkohol), molekulske mase 72.000 g/mol i stepena hidrolize 99%, srebro nitrat i 2-propanol su proizvodi Merka. Za pripremu rastvora korišćena je voda prečišćena Millipore Milli-Q sistemom, a kiseonik iz rastvora je uklanjao Ar i N_2O . Oba gasa su visokog stepena čistoće (99,5%).

Instrumenti

Krive topljenja ispitivanih uzoraka su dobijene Perkin-Elmer DCS-2 diferencijalnim skanirajućim kalorimetrom. Sva merenja su rađena u azotu u opsegu temperature od 50 do 250 °C i pri brzinama grejanja od 5, 10 i 20 °C/min.

Sinteza PVA/Ag nanokompozita

Radiolitičkom metodom sintetisana su dva tipa nanokompozita sa srebrom, PVA/Ag i PVA hidrogel/Ag nanokompoziti. Polimer je u potpunosti rastvoren u ključaloj vodi, a dobijeni rastvor centrifugiran pri brzini od 6000 obrtaja u minuti u trajanju od 90 minuta.

Rastvoru 0,72% PVA dodati su $AgNO_3$ rastvori, određenih koncentracija, i 0,2 mol/dm³ rastvor 2-propanola. Radi uklanjanja kiseonika dobijeni rastvori su zasićeni argonom u zatvorenim ćelijama, a zatim izloženi dejstvu γ -zračenja (izvor ⁶⁰Co, brzina doze 12 kGy/h). Koncentracije rastvora $AgNO_3$, molarne i masene u odnosu na PVA, i ukupne apsorbovane doze potrebne za potpunu redukciju Ag^+ jona prikazane su u tabeli 1. Filmovi PVA/Ag nanokompozita su dobijeni tako što je iz ozračenih rastvora, u vakuum sušnici, uparen rastvarač.

*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: Aleksandra Krklješ, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Mike Petrovića Alasa 12–14, 11001 Beograd, Srbija
E-mail: krkljes@vin.bg.ac.yu
Rad primljen: Decembar 25, 2006.
Rad prihvaćen: Februar 20, 2007.

Tabela 1. Koncentracije AgNO_3 u rastvoru i ukupne apsorbirane doze pri sintezi PVA/Ag filmova

Table 1. Concentrations of AgNO_3 in the solution and the integral absorbed doses during the synthesis of PVA/Ag films

Koncentracija AgNO_3^*		Ukupna apsorbirana doza (kGy)
(mol/dm ³)	(mas.%) [*]	
$1,68 \cdot 10^{-4}$	0,25	0,27
$3,35 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,53
$6,73 \cdot 10^{-4}$	1	1,08
$1,71 \cdot 10^{-3}$	2,5	2,86
$3,51 \cdot 10^{-3}$	5	5,64
$5,79 \cdot 10^{-3}$	8	9,32
$7,41 \cdot 10^{-3}$	10	12,04

*Koncentracije AgNO_3 su date u odnosu na koncentraciju PVA.

Sinteza PVA hidrogel/Ag nanokompozita je rađena u dva stupnja. U prvom stupnju sintetisana je polimerna mreža izlaganjem rastvora 5% PVA dejstvu γ -zračenja (brzina doze 0,5 kGy/h, ukupna apsorbirana doza 25 kGy). Pre dejstva zračenja rastvor je zasićen argonom, a po završetku dobijena polimerna mreža je odgrevana u sredini bez kiseonika (24 h na 50 °C) kako bi se završilo svako naknadno umrežavanje. Dobijena polimerna matrica ima sadržaj gela od 86% i ravnotežni stepen bubrenja 7 [7].

PVA hidrogel/Ag nanokompoziti su dobijeni bubrenjem umreženog polimera u vodenim rastvorima AgNO_3 , bez i sa dodatkom 2-propanola koncentracije 0,2 mol dm⁻³. Bubrenje gelova, zasićenih Ar i N_2O , vršeno je u zatvorenim ćelijama na sobnoj temperaturi, u mraku, u trajanju od 24 h (duže bubrenje nema efekta). Ovako pripremljeni uzorci izloženi su dejstvu γ -zračenja (brzina doze 15 kGy/h) do ukupno apsorbiranih doza potrebnih za potpunu redukciju Ag^+ jona, a nakon toga osušeni u vakuum sušnici. Koncentracije AgNO_3 , molarne i masene u odnosu na PVA, i ukupne apsorbirane doze potrebne za potpunu redukciju Ag^+ jona prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Koncentracije AgNO_3 u rastvoru i ukupne apsorbirane doze pri sintezi PVA hidrogel/Ag nanokompozita

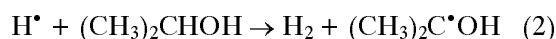
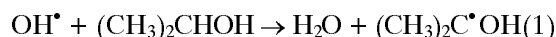
Table 2. Concentrations of AgNO_3 in the solution and the integral absorbed doses during the synthesis of PVA hydrogel/Ag nanocomposites

Koncentracija AgNO_3^*		Ukupna apsorbirana doza (kGy)
(mol/dm ³)	(mas.%) [*]	
$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,25	6,6
$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,5	13,0
$1,6 \cdot 10^{-2}$	1	26,3

*Koncentracije AgNO_3 su date u odnosu na koncentraciju PVA.

REZULTATI I DISKUSIJA

Dejstvom γ -zračenja na vodene rastvore nastaju e_{aq}^- , OH^\bullet , H^\bullet , H_2 , H_2O_2 . U prisustvu alkohola, OH^\bullet i H^\bullet radikali reaguju sa vodonikom iz alkohola pri čemu nastaju alkoholni radikali (1, 2) [4,5]:



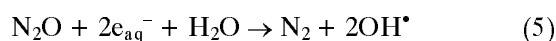
Strukturu sličnu alkoholnim radikalima imaju i polimerni PVA[•] radikali koji nastaju u reakciji hidroksilnog radikala sa vodonikom iz molekula polimera (3) [8]:



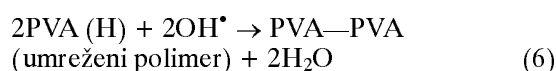
Pod datim eksperimentalnim uslovima, redukcija Ag^+ jona se odigrava hidratiranim elektronima i alkoholnim radikalima, 2-propanol i PVA[•] radikalima (4):



Ukoliko se vodeni rastvori zasite N_2O , tokom procesa radiolize dolazi do kvantitativnog prevođenja hidratiranih elektrona u hidroksilne radikale (5) [6]:



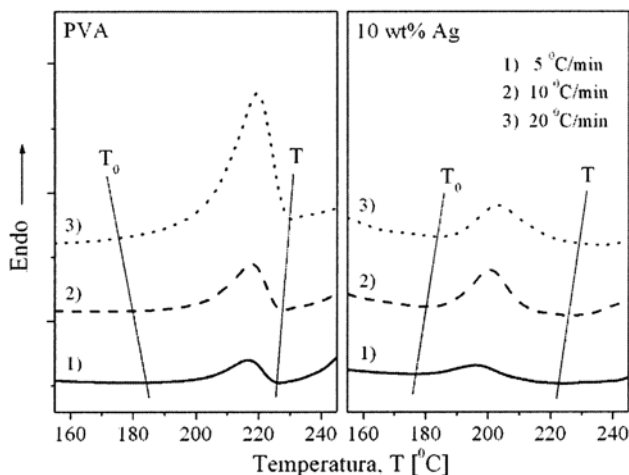
Nastali hidroksilni radikali se troše u reakciji (3) pri procesu nastajanja PVA[•] radikala, koji zatim učestvuju u procesu redukcije Ag^+ jona (4), ali i u procesu formiranja polimerne mreže. Dobro je poznato da je radijaciono umrežavanje PVA molekula uglavnom indukovano OH^\bullet u vodenom rastvoru (6) [8]:



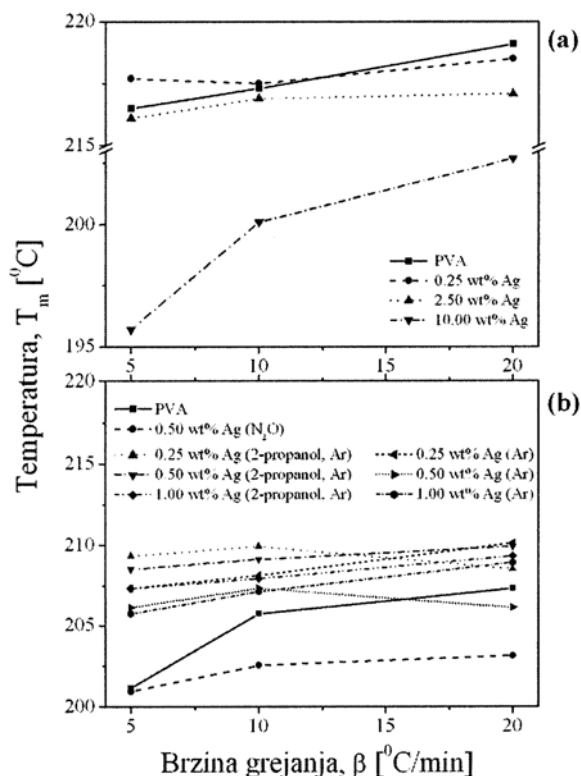
Nakon zračenja dobijeni su PVA/Ag rastvori i PVA/Ag hidrogelovi žute boje što je rezultat transfera elektrona [3].

Na slici 1 prikazane su DSC krive čistog PVA i PVA/Ag filma sa 10 mas.% Ag u azotu za različite brzine grejanja. Dobijene DSC krive čistog PVA filma i nanokompozita imaju jedan endotermni pik između 175 i 230 °C, što ukazuje na to da je proces topljenja u ova dva sistema isti. U oba slučaja sa povećanjem brzine grejanja dolazi do pomeranja pika ka višim temperaturama. Međutim, maksimum temperature topljenja (T_m) je niži za veći sadržaj srebra i za manju brzinu grejanja, dok je efekat za sadržaj manji od 2,5 mas.% beznačajan (slika 2a). S druge strane, zapažen je neznatan porast maksimuma temperature topljenja (T_m) kserogel nanokompozita sa sadržajem srebra do 1 mas.% (slika 2b).

Kada su uzorci zagrevani većim brzinama grejanja kretanje lanaca PVA molekula ne može da prati temperaturu grejanja u vremenu, zbog toplotnog histerezisa, što dovodi do povećanja maksimuma tempe-

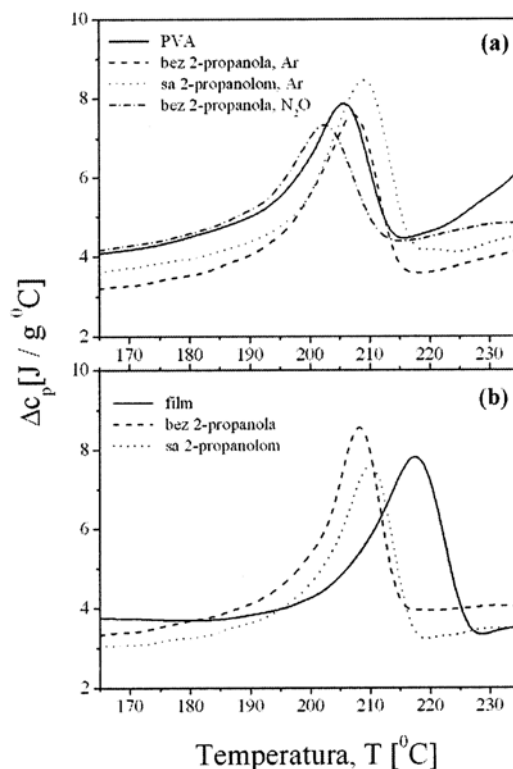


Slika 1. DSC krive čistog PVA filma i PVA/Ag film nanokompozita (10 mas.%) za različite brzine grejanja
Figure 1. DSC curves of pure PVA film and PVA/Ag film nanocomposite (10 wt%) at various heating rates



Slika 2. Odnos između maksimuma temperature topljenja i brzine grejanja
Figure 2. Relation between the maxima of the melting temperature and the heating rate

temperature topljenja. Dodavanjem Ag nanočestica u PVA matricu prenos toplote duž PVA lanaca raste uzrokujući snižavanje temperature topljenja. Za male količine nanopunioaca interakcija sa lancima molekula redukuje njihovu pokretljivost i kao rezultat dolazi do povećanja T_m [9].



Slika 3. DSC krive čistog PVA kserogela i PVA/Ag kserogel nanokompozita (0,5 mas.%) (a) i čistog PVA filma i PVA/Ag kserogel nanokompozita (0,25 mas.%) (b) sintetisanih na različite načine. Brzina grejanja 10 °C/min
Figure 3. DSC curves of the PVA xerogel and PVA/Ag xerogel nanocomposites (0.5 wt%) (a) and of the pure PVA film and PVA/Ag xerogel nanocomposites (0.25 wt%) (b) prepared by different pathways. The heating rate was 10 °C/min

Na slici 3 prikazan je uticaj načina sinteze nanokompozita na proces topljenja. Dobijene DSC krive PVA kserogela i PVA/Ag kserogel nanokompozita ne pokazuju nikakve značajne razlike (slika 3a). S druge strane, poređenjem PVA/Ag kserogel nanokompozita (0,25 mas.%) i PVA/Ag filma zapaženo je da kserogel počinje da se topi na nižoj temperaturi (slika 3b). Pomeranje temperature početka topljenja ka nižim vrednostima je posledica interakcije Ag nanočestica sa OH grupama u polimernom lancu, koja je u slučaju filмова verovatno jača [9].

Stepen kristaliničnosti (X_c) može da se izračuna iz entalpije procesa topljenja (7):

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1 - \phi) \Delta H_m} \quad (7)$$

gde je: ΔH_c – dobijena entalpija topljenja, ΔH_m – entalpija topljenja 100% kristalnog uzorka (138,6 J/g) [10], ϕ je maseni udeo Ag nanočestica. Izračunate vrednosti kristaliničnosti za obe vrste uzoraka, neumrežene i umrežene PVA matrice, prikazane su u tabeli 3 i tabeli 4, respektivno.

Tabela 3. Kristaliničnost čistog PVA filma i PVA/Ag filmova na različitim brzinama grejanja
Table 3. Crystallinity of PVA film and PVA/Ag film nanocomposites at various heating rates

Brzina grejanja, β (°C/min)	Kristaliničnost, X_c (%)							
	PVA	0,25 mas. %	0,5 mas. %	1 mas. %	2,5 mas. %	5 mas. %	8 mas. %	10 mas. %
5	30,7	33,9			36,8			31,6
10	46,8	49,3	50	45,6	43,6	36,4	30,9	29,9
20	53,9	56,2			48,5			20,9

Tabela 4. Kristaliničnost čistog PVA kserogela i PVA/Ag kserogel nanokompozita na različitim brzinama grejanja
Table 4. The crystallinity of PVA xerogel and PVA/Ag xerogel nanocomposites at various heating rates

Brzina grejanja, β (°C/min)	Kristaliničnost, X_c (%)							
	PVA	0,5 mas. % ⁽¹⁾	0,25 mas. % ⁽²⁾	0,5 mas. % ⁽²⁾	1 mas. % ⁽²⁾	0,25 mas. % ⁽³⁾	0,5 mas. % ⁽³⁾	1 mas. % ⁽³⁾
5	22	32,6	44,5	48,9	40,9	49,9	47,4	40,4
10	35,9	36,1	43,6	47,8	36,1	44,3	45	42,8
20	37,3	37,9	41	48,8	44	51	47,9	50

⁽¹⁾bez 2-propanola, N₂O; ⁽²⁾sa 2-propanolom, Ar; ⁽³⁾bez 2-propanola, Ar

Može se videti da stepen kristaliničnosti raste sa porastom brzine grejanja, sem kod nanokompozita sa 10 mas. % srebra gde X_c opada. Bitan faktor koji utiče na kristaliničnost jeste i sadržaj srebra u uzorku. Maksimum stepena kristaliničnosti se za obe vrste uzoraka zapaža kod sadržaja srebra između 0,25 i 1 mas. % (tabela 3 i 4).

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa prethodnim ispitivanjima uzoraka PVA/Ag nanokompozita sintetisanih hemijskim metodom [9]. Porast sadržaja Ag nanočestica dovodi do opadanja stepena kristaliničnosti. Iz dobijenih rezultata proizilazi da se kristalizacija može podstaći dodatkom malih količina Ag nanočestica, dok je velike količine ograničavaju.

Zarad ispitivanja kinetike topljenja PVA/Ag nanokompozita, ukupna brzina neizotermalnog procesa je definisana kao serija izotermalnih procesa u odgovarajućim beskonačno malim temperaturnim intervalima [11]. Relativni stepen kristaliničnosti (X_T) u funkciji temperature može se izračunati na osnovu sledeće jednačine:

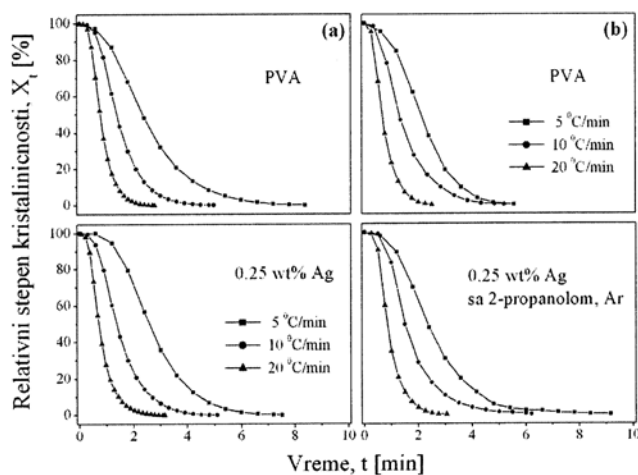
$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (8)$$

gde su: T_0 i T_∞ – početna i krajnja temperatura topljenja, odnosno početak i kraj pika topljenja (slika 1), a H – entalpija topljenja. Tokom procesa topljenja, vreme topljenja se može povezati sa temperaturom topljenja (9):

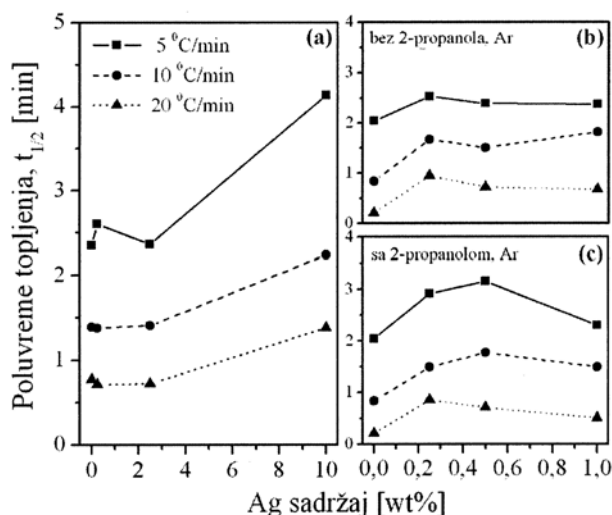
$$t = \frac{(T_0 - T)}{\beta} \quad (9)$$

gde je: T – temperatura u momentu vremena t , a β – brzina grejanja. Kombinujući (8) i (9) relativni stepen kristaliničnosti u funkciji temperature se može predstaviti kao relativni stepen kristaliničnosti u funkciji vremena (slika 4).

Koristeći podatke sa slike 4 mogu se izračunati vrednosti poluvremena topljenja ($t_{1/2}$), prikazane na slici 5. Zapaženo je da se maksimalne vrednosti nalaze u intervalu sadržaja srebra između 0,25 i 0,5 mas. %.



Slika 4. Zavisnost X_t od vremena topljenja i brzine grejanja za čist PVA film i PVA/Ag film (0,25 mas. %) (a) i čist PVA kserogel i PVA/Ag kserogel nanokompozit (0,25 mas. %) (b)
Figure 4. The dependence of X_t on melting time and heating rate for pure PVA film and PVA/Ag film (0.25 wt%) (a) and for pure PVA xerogel and PVA/Ag xerogel nanocomposite (0.25 wt%) (b)



Slika 5. Promena poluvremena topljenja u zavisnosti od sadržaja srebra za različite brzine grejanja za filmove (a), kserogelove bez 2-propanola, zasićene Ar (b) i kserogelove sa 2-propanolom, zasićene Ar (c).

Figure 5. Variation of the half time for complete melting on the Ag content at various heating rates for films (a), xerogels saturated with Ar without 2-propanol (b) and xerogels saturated with Ar with 2-propanol (c).

Za niže vrednosti sadržaja srebra zapaženo je da pri procesu kristalizacije nanočestice deluju kao heterogeni centri nukleacije, što za posledicu ima porast izračunatog kinetičkog parametra. U slučaju većeg sadržaja srebra, nanočestice deluju kao barijera koja ograničava termalno kretanje lanaca PVA molekula i tada ponovo dolazi do povećanja poluvremena topljenja.

Za izračunavanje energije aktivacije topljenja korišćena je Kisindžerova jednačina [10]. Dobijene vrednosti od 905 i 351 kJ/mol za PVA i PVA/Ag nanokompozit, respektivno, ukazuju da nanočestice, pri većem sadržaju nanopunioca, dovode do redukcije toplotne barijere odnosno količine toplote potrebne za proces topljenja.

ZAKLJUČAK

Radiolitička metoda, korišćena za sintezu PVA/Ag film nanokompozita, pogodna je i za redukciju Ag^+ jona u hidrogel matrici. Različiti načini sin-

teze, kao i dodatak nanopunioca, utiču na termalna svojstva nanokompozita. Zapaženo je da pri malom sadržaju nanopunioca stepen kristaliničnosti raste, dok je pri većem sadržaju kristalizacija ograničena. Maksimum temperature topljenja opada sa porastom sadržaja nanopunioca, izuzev za PVA/Ag kserogel nanokompozit sa 1 mas.% Ag. Poluvreme topljenja pokazuje nelinearnu zavisnost od sadržaja nanopunioca. U intervalu od 0,25 do 1 mas.% srebra blago raste, dok je za viši sadržaj nanopunioca značajno veće nego za čist PVA. Energija aktivacije procesa topljenja, kada se doda 10 mas.% Ag nanočestica, se znatno umanjuje u odnosu na čist PVA.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. 142066.

LITERATURA

- [1] G.A. Gaddy, A.S. Korchev, J.L. McLain, B.L. Slaten, E.S. Steigerwalt, G. Mills, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14850–14857.
- [2] K. Malone, S. Weaver, D. Taylor, H. Chen, K.P. Sarathy, G. Mills, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7422–7431.
- [3] A. Krklješ, J.M. Nedeljković, Z.M. Kačarević–Popović, *Polym. Bull.* **58** (1) (2007) 271–279.
- [4] M.C. LeNetra, T.G. Gerasimov, M. Cinke, M. Meyyappan, J.P. Harmon, *Polym. Bull.* **52** (2004) 259–266.
- [5] M. Kumar, L. Vatshney, S. Francis, *Rad. Phys. Chem.* **73** (2005) 21–27.
- [6] I.G. Draganic, Z.D. Draganic, *The Radiation Chemistry of Water*, Academic Press, New York, 1971, p 91.
- [7] A. Krklješ, Z. Kačarević–Popović, J. Nedeljković, *Tehnika – Novi materijali* **14** (6) (2005) 15–20.
- [8] B. Wang, M. Kodama, S. Mukataka, E. Kokufuta, *Polym Gels Networks* **6** (1998) 71–81.
- [9] Z.H. Mbhele, M.G. Salemane, C.G.C.E. van Sittert, J.M. Nedeljkovic, V. Djokovic, A.S. Luyt, *Chem. Mater.* **15** (2003) 5019–5024.
- [10] Z. Peng, L.X. Kong, S. Li, *Polymer* **46** (2005) 1949–1955.
- [11] E. Nedelkov, T. Dobreva, *e-Polymers*, no. 035 (2003).

SUMMARY**THERMAL PROPERTIES OF RADIOLYTICALLY SYNTHESIZED PVA/Ag NANOCOMPOSITES**

(Scientific paper)

Aleksandra N. Krklješ, Zorica M. Kačarević–Popović
"Vinča" Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The radiolytic method was used to synthesize two types of nanocomposites with silver, PVA/Ag by film casting and PVA hydrogel/Ag nanocomposites. This method is particularly suitable for generating metal nanoparticles in solution. The radiolytic species (solvated electrons and secondary radicals) exhibit strong reducing properties such that metal ions are reduced at each encounter. Metal atoms then tend to grow into larger clusters. It was found that solid or swollen polymers are able to stabilize small crystallites against spontaneous growth via aggregation.

Using differential scanning calorimetry (DSC), the melting behavior and kinetics of the PVA/Ag nanocomposites were investigated and compared to those of pure PVA. The melting as well as crystallization behavior of polymers is crucial because it governs the thermal properties, impact resistance and stress strain properties. Understanding the melting behavior is significant not only to tailor the properties of nanocomposites but to investigate the interactions between the constituents.

The DSC curves of pure PVA and prepared nanocomposites show only one melting peak between 175 and 230 °C, indicating that the melting behavior of these two systems are analogous. In both cases, with increasing heating rate, the melting peak shifts to a higher temperature, but with increasing Ag content the peak melting temperature is lower. When specimens are heated at high heating rate, the motion of PVA molecular chains cannot follow the heating temperature on time due to the influence of heat hysteresis, which leads to a higher peak melting temperature. When Ag nanoparticles are added they increase the heat transfer among the PVA molecular chains decreasing the melting temperature.

The Ag content is a major factor affecting the degree of crystallinity. It was observed that at low nanofiller content, up to the 0.5 wt%, the degree of crystallinity of the nanocomposites increased, while at a higher content the crystallization was retarded.

The half time of melting is non-linearly dependent on the amount of nanofiller. In the range from 0.25 to 1 wt% Ag it slightly increases, because at a low Ag content the nanoparticles act as a heterogeneous nucleation agent during the crystallization process. For large amounts of nanofiller, the half time of melting is markedly higher than for pure PVA. At a higher Ag content, the nanoparticles act as a barrier that restricts the thermal motion of PVA molecular chains and the half time of complete melting increases. The significantly lower melting activation energy of the nanocomposites with high amount of nanofiller compared to pure PVA, calculated by the Kissinger method, indicated that nanoparticles reduced the heat barrier for the melting process.

Key words: Radiolytic synthesis • PVA/Ag nanocomposites • Thermal properties •

Ključne reči: Radiolitička sinteza • PVA/Ag nanokompoziti • Termalna svojstva •