

МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Р.В. Алиева

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, г.Баку

Получены Fe, Cu, Ti содержащие металлполимерные композиты и изучены их структурные и термодинамические характеристики. По спектрам ЭМР и РФА были установлены размеры металлсодержащих частиц (менее 10 нм) в составе полученных композитов. Исследованы температурная и концентрационная зависимости сигналов ЭМР, от температуры обработки нанокompозитов, определены характер распределения наноразмерного металлоксидного компонента в полимерной матрице, их форма и взаимодействие с окружением

Металлсодержащие наноразмерные частицы обладают развитыми межфазными границами и избыточной, по сравнению с обычными веществами, энергией. Для повышения их устойчивости и с целью их стабилизации в последние годы стали применять синтетические полимеры различной структуры [1-4]. Полученные таким образом металл-полимерные нанокompозиты имеют уникальные магнитные, каталитические, термические, оптические и др. свойства.

Нами был разработан эффективный способ получения металл-полимерных нанокompозитов, содержащих наноразмерные частицы таких металлов, как Fe, Cu, Ti. В качестве полимерной матрицы были применены различные полиолефины (полиэтилен высокой и низкой плотности, полистирол) и их сополимеры с некоторыми акриловыми мономерами, полученные в присутствии эффективных каталитических систем.

По спектрам электронного магнитного резонанса (ЭМР) были рассчитаны размеры металл/металлоксидных частиц. Было выявлено, что полученные металл-полимерные композиты содержат в составе металл/металл оксидные частицы размером 10-20 нм. (рис.1).

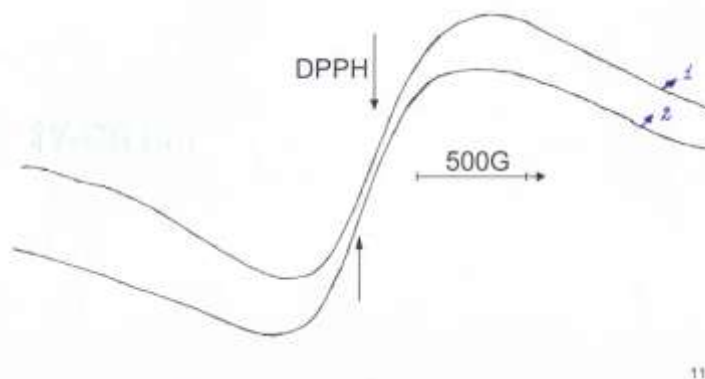


Рис. 1. ЭМР спектры полученных нанокompозитов.: 1. Полиэтилен низкой плотности +4% Fe
2. Полиэтилен низкой плотности+2% Fe

Спектры ЭМР композитов на основе полиэтилена низкой плотности представляют собой одиночные, слегка асимметричные сигналы с пиковой шириной $\Delta H = 750-1050$ Гс и

эффективным g -фактором порядка 2. Этот сигнал обусловлен наноразмерными (17-20 нм) частицами оксида железа типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с суперпарамагнитными свойствами.

Исследованы температурная и концентрационная зависимости сигналов ЭМР, от температуры обработки, определены характер распределения наноразмерного металлоксидного компонента в полимере, образование агрегатов, их форма и взаимодействие с окружением. Спектры ЭМР регистрировали в X-диапазоне в интервале температур 293-543К на радиоспектрометре JES-PE-3 с использованием температурного вариатора JES-VT-3. В целом, спектры ЭМР характеризовали по эффективным g -факторам и ширине ΔH_{pp} (от пика до пика производного сигнала), по амплитуде I_{pp} и интегральной интенсивности $I = I_{pp} (\Delta H_{pp})^2$. Показано, что с повышением температуры измерения образцов от комнатной до 543 К ширина сигнала уменьшается, а амплитуда растет. При охлаждении наоборот. При понижении температуры измерения наблюдается спектр, состоящий из суперпозиции 2-х сигналов разной ширины. Охлаждение образцов, подвергнутых магнитному воздействию, приводит к стабилизации анизотропного сигнала. Появление анизотропного сигнала свидетельствует о частичном упорядочивании осей легкого намагничивания наночастиц, сохраняющимся после затвердевания матрицы. Спектры ЭМР всех исследованных образцов после высокотемпературного нагрева становятся асимметричными.

Изменения кристаллической структуры полимерных матриц после введения металл/металлоксидных частиц наблюдались по рентгенфазовому анализу (РФА). Было установлено, что введением металлсодержащих наночастиц в полимерную матрицу по разработанному способу степень кристалличности первичной полимерной матрицы основательно меняется.

При помощи дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Q-20 (грант № SIP-03 ANSF) были изучены полимерная матрица и полученные на ее основе металлполимерные наноконпозиты. Методом ДСК были определены температура плавления, энтальпия плавления, рассчитаны энтропия плавления и конформационная энтропия, а также степень кристалличности как исходного, так и металлсодержащих образцов. Обнаружено, что с введением металла по разработанному способу в исходный полимер заметно меняются вышеперечисленные параметры, а именно: энтальпия плавления и степень кристалличности уменьшаются почти в 2 раза, что коррелируется с данными РФА.

Таким образом показано, что допирование указанных полимеров металлом приводит к уменьшению степени кристалличности полимерной матрицы и изменению вышеуказанных термодинамических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М: Комм.Книга.2006. 592 с.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М: Академкнига. 2006. 398 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ Академкнига. 2006. 32 с.
4. Алиева Р.В. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки 2007. 5(32). С. 54