

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ

И.А. Новаков¹, В.Ф. Каблов¹, И.П. Петрюк^{1,2}, А.Е. Сомова^{1,2}

¹ Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия

² Южный научный центр РАН. Г. Ростов-на-Дону, Россия

В настоящее время модификация полимеров является одним из основных методов регулирования свойств различных термопластов и эластомеров. Одним из наиболее перспективных методов модификации полимеров является введение наночастиц, и в частности – металлических. При этом удается объединить уникальные свойства металлсодержащих наночастиц и органической полимерной матрицы [1].

Использование наночастиц металлов переменной валентности в качестве наполнителя в эластомерных композициях позволяет получить принципиально новые материалы со спектром необычных механических и физических свойств. Металлические дисперсные наполнители улучшают тепло- и электропроводность, магнитную восприимчивость, теплоемкость и другие свойства полимерных материалов.

Металлсодержащие наночастицы обладают значительной поверхностной энергией и достаточно высокой химической активностью. Это обусловлено большой долей поверхностных атомов по сравнению с общим числом в объеме частицы. Высокая поверхностная энергия нанообъектов приводит к возникновению необычных поверхностных свойств и реакций.

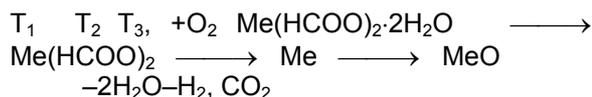
Поэтому, одной из проблем, при разработке полимерных наноконкомпозитов, является эффективное диспергирование и стабилизация наночастиц в матрице материала.

В качестве объектов исследования рассматривался этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40. В качестве прекурсора были использованы формиаты никеля и меди ($\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при термодеструкции которых в обычных условиях образуется свободный металл.

Термический анализ модифицированного эластомера проводился на дериватографе типа Паулинк-Паулинк-Эрдей фирмы «МММ» (Венгрия) в атмосфере воздуха в интервале температур $20 \div 500$ °С; навеска исследуемых образцов составляла 130 мг. Запись термогравиметрических кривых осуществляли при скорости нагрева 10 °/мин.

Исследование фазового состава полученных образцов осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа. Съемка дифрактограммы производилась на аппарате ДРОН-3,0 в излучении $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр). Скорость движения счетчика составляла 2 °/мин, отметка углов через 1 градус. Идентификация фаз производилась по данным о межплоскостных расстояниях, вычисленных по уравнению Вульфа – Брэгга с использованием картотеки ASTM.

Разложение выбранных прекурсоров протекает в несколько стадий по следующей схеме [2]:



Данные термического анализа позволили уточнить температурный интервал проведения второй стадии: для формиата меди он составляет – $T_2 = 165-210$ °С; для формиата никеля – $T_2 = 240-270$ °С.

Для получения металлсодержащих частиц в матрице этиленпропиленового эластомера использовали метод высокоскоростного термического разложения прекурсора, обеспечивающий высокую дисперсность и равномерное распределение частиц в объеме стабилизирующей матрицы.

Синтез никельсодержащих частиц проводили в растворах СКЭПТ в трансформаторном масле и вазелине по методике получения материалов типа "класпол" [3]. Суть данного метода заключается в термическом разложении прекурсора – металлсодержащих соединений в растворе полимер – масло. Рассчитанное количество соли растворяли в воде и по каплям добавляли в раствор СКЭПТ в очищенном трансформаторном масле при интенсивном перемешивании в токе аргона. Температура синтеза составляла $220-240$ °С. Скорость подачи аргона регулировали таким образом, чтобы обеспечить быстрое и полное удаление растворителя и газообразных продуктов реакции, выделяющихся в результате разложения металлсо-

держашего соединения, из реактора. Общее время синтеза составляло 6 – 7 часов.

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал: на дифрактограммах наблюдаются отражения при $2\theta = 44,6; 52; 76,8$ и $93,2$ градусах, им соответствуют: $d_{hkl} = 2,03; 1,76; 1,24$ и $1,06$ Å. По картотеке ASTM данный ряд d_{hkl} имеет никель.

Кроме того, синтез металлсодержащих частиц проводили в расплаве полимера. Температура синтеза никельсодержащих частиц проводили при температуре 265 °С, общее время синтеза составляло 1 час. Получение медьсодержащих частиц составляла 210 °С, общее время синтеза – 1 час.

Рентгеноструктурный анализ полученных материалов подтвердил образование в эластомерной матрице ультрадисперсных частиц никеля и меди.

На рисунке приведены результаты термического анализа этиленпропиленовых эластомеров модифицированных высокодисперсными частицами меди и никеля.

Как видно из представленных данных, модификация эластомерной матрицы металлсодержащими частицами позволяет повысить температуру начала потери массы полимерного материала примерно на 15 °(с никелем) и на 30 °(с медью), в зависимости от количественного содержания металлов.

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в системе тонкодисперсных химически активных частиц свободного металла. За счет возникновения активных центров на поверхности коллоидных частиц никеля и меди в момент их образования, возникают хемосорбционные связи между поверхностью частиц металла и макромолекулами полимера. Это приводит к образованию прочной структуры сетки из частиц металла и молекул полимера. При этом частицы металла занимают естественные пустоты в полимерной матрице, не разрушая макроструктуры полимера. В то же время из литературных данных известно, что, в тех случаях, когда в полимер вводили частицы металла размером 5-20 мкм, термостойкость полимера понижалась и тем в большей степени, чем выше был процент введенного металла [4].

Таким образом, показаны возможности получения эластомерных нанокомпозитов, модифицированных никель- и медьсодержащими частицами для изготовления материалов со специальными магнитными и электрическими свойствами, а также работающих в

условиях воздействия высокотемпературных тепловых потоков.

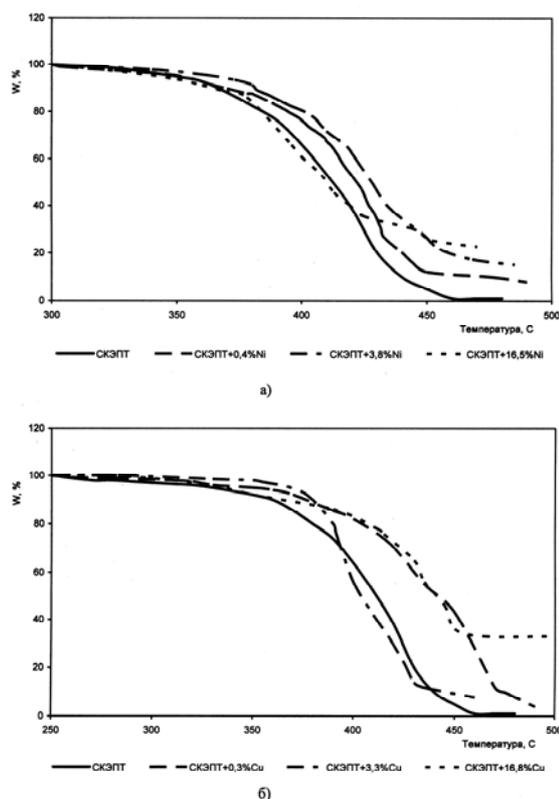


Рисунок 1 – Результаты термического анализа модифицированных этиленпропиленовых эластомеров: а) частицами меди; б) частицами никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
2. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. – Киев: Наукова думка, 1971. – 348 с.
3. Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, №8. – С. 1350-1364.
4. Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: II. Синтез, физико-химические свойства. Применение // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43, № 5. – С. 3-19.