

# METALLCONTAINING NANOPARTICLES IN POLYMERIC MATRIXES

Gubin S.P., Buznik V.M.<sup>(1)</sup>, Yurkov G.Yu., Korobov M.S.\*<sup>(2)</sup>,  
Tsvetnikov A.K.<sup>(3)</sup>, Dotsenko I.P.

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia.

(1) Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, RAS,  
akademika Lavrent'eva pr. 5, Novosibirsk, 630090, Russia

(2) Institute of Physics, Rostov State University,  
Stachki Avenue 194, Rostov-on-Don 344090, Russia

(3) Institute of Chemistry, Far East Division, RAS,  
Stoletiya Vladivostoka pr. 139, Vladivostok, 690022, Russia.

## Introduction

The interest to nano-particles of different composition grows extremely last years due to their unique physical characteristics that are essentially differing from the properties of corresponding solid materials. Extremely high chemical reactivity of nano-particles along with their ability of spontaneously compacting with loss of properties noted above make actual the task of nano-particles stabilization; the polymer matrices of different types are the most convenient for this. The peculiarity of the present research work is the polyethylene and ultradispersed polytetrafluoroethylene (UDPTFE) used as a basic matrix for stabilization of nano-particles. A number of other cheap, available carbon-chain polymers are as well used. UDPTFE was fabricated by a thermal gas dynamic method from "bulk" polytetrafluoroethylene [1] and size nanogranules of UDPTFE up 150 to 500 nm.

## Result and discussion

We are developed the method [2], which allowed stabilize of nanoparticles: a) in solution-melt of carbon-chain polymers, if stabilizing matrix is polyethylene, b) in dispersion system polymer – mineral oil, if stabilizing matrix is ultradispersed polytetrafluoroethylene. Possibility the stabilizing of polymeric matrixes of nano-particles of metals, alloys, oxide, halogenides, carbides, sulfides, selenides et. al. in amount to 50% wt.

By different physics methods (Mossbauer spectroscopy, X-ray RED, X-ray emission, SAXS, EXAFS, STM, AFM) was determined of composition and structure of nano-particles and their interaction with polymeric matrix. Necessary note, that stabilizing resulting metallcontaining

nano-particle for polyethylene and for polytetrafluoroethylene realized of different ways. For in case of polyethylene high pressure matrix stabilizing carry out in all volume of polymer (fig.1.), but in case of ultradispersed polytetrafluoroethylene matrix metallcontaining nanoparticles are bunched at the surface of nanogranules (fig.2.).

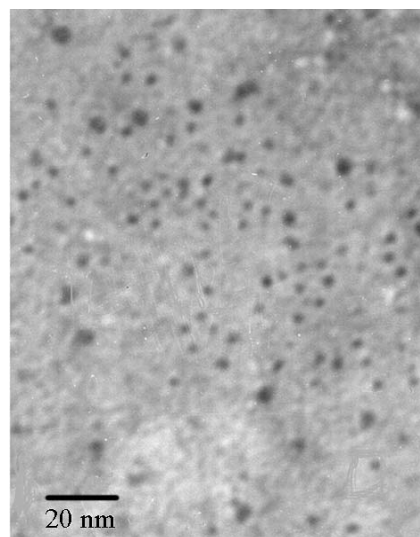


Fig.1. TEM microphotograph of Fe-containing nanoparticles ( $\bar{d}=2-10$  nm.) in volume polyethylene matrix.

Was obtained, that nano-particles, generally, have difficult structure; nanoparticles have metallic core, carbide and oxide shell and bonds Me-C with polymeric matrix [3]. Mossbauer spectroscopy and EXAFS was shown, that at the nanometallization of ultradispersed polytetrafluoroethylene was observing defluorization of polymeric matrix (fig.3, fig.4.)

\* Fax: 7 (095) 954-12-79

E-mail: korobovigic@yandex.ru

[4].

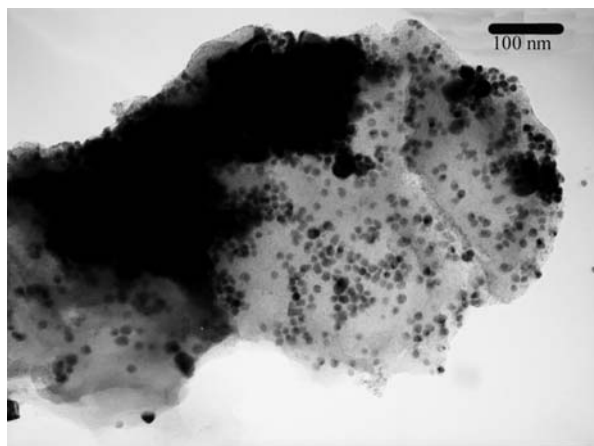


Fig.2. Ni-containing nanoparticles on the surface of nanogranule UDPTFE. Middle size  $18 \pm 3$  nm.

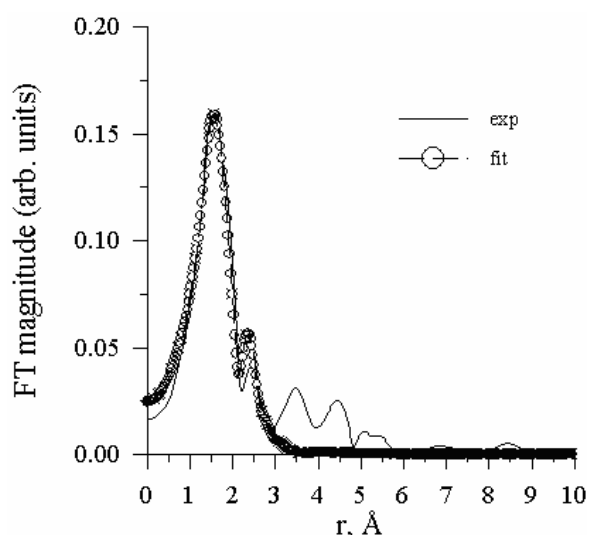


Fig.3. Module Fourier Transformant (MFT) of sample, containing 14,03 wt. % Fe on the surface of nanogranule UDPTFE.

Unique physics and chemist properties obtaining nano-materials, first of all magnetic [5], electro-physics and catalytic [6] was obtained.

### Conclusion

Was developed method, which allow stabilized of metallcontaining nanoparticles both in all volume, and on the surface polymeric matrixes. Was investigated structure and properties metallcontaining nanoparticles. Obtained composition materials contain nanoparticles difficult composition, with typical physical characteristics for these materials. From obtained

materials possibly produce different objects (films, washers, tablets).

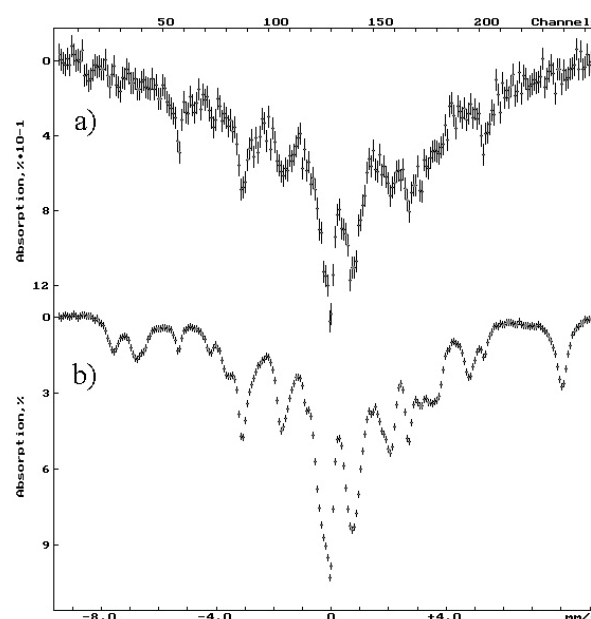


Fig.4. Mössbauer spectra of sample: (a) containing 4,09 wt. % Fe and (b) containing 14,03 wt. % Fe on the surface of nanogranules UDPTFE.

This work was supported by projects: RFBR 03-03-06386, 03-03-06387, 02-03-32435, 01-03-32955, 01-03-32783; project ISTC №1991

### References

1. Buznik V.M., Tsvetnikov A.K., Matveenkov L.A. // *Khimiya v Interesakh Ustoich. Razvitiya*, 1996, №4, pp.489-496
2. Gubin S.P., Kosobudskii I.D. // *Usp. Khimii*, 1983, vol.52, pp.1350-1364
3. Kozinkin A.V., Vlasenko V.G. et. al. // *Neorgan. Materially*. 1996. vol. 32. № 4. P.422-428.
4. Gubin S.P., Korobov M.S. et al. // *Doklady Akademii Nauk*. 2003. vol.388, №4, pp.1-4.
5. Gudoshnikov S., Liubimov B. et. all // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, v.258-259, p.54-56.
6. Rostovshikova T.N., Kiseleva O.I., Yurkov G.Yu. et al. // *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Ser. 2, chimiya*, 2001, vol.42, №5, pp.419-425.

# МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Губин С.П., Бузник В.М.<sup>(1)</sup>, Юрков Г.Ю., Коробов М.С.\*<sup>(2)</sup>, Козинкин А.В.<sup>(2)</sup>,  
Цветников А.К.<sup>(3)</sup>, Доценко И.П.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т 31, Москва, 119991, Россия.

<sup>(1)</sup> Институт Катализа СО РАН, пр-т акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>(2)</sup> Научно-исследовательский институт физики при Ростовском государственном университете, пр-т Стачки 194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия.

<sup>(3)</sup> Институт химии ДО РАН, пр-т 100-летия Владивостока 139, Владивосток, 690022, Россия.

## Введение

В последние годы интерес к нано-частицам различного состава растёт лавинообразно в основном из-за их уникальных физических характеристик, существенно отличных от свойств соответствующих компактных материалов. Чрезвычайно высокая химическая активность наряду со способностью компактировать с потерей отмеченных выше свойств делают актуальной задачу стабилизации нано-частиц; наиболее удобны для этих целей полимерные матрицы различных типов. Особенность данной работы состоит в том, что здесь в качестве основных матриц для стабилизации нано-частиц широко используются такие “инертные” карбоцепные полимеры как полиэтилен и ультрадисперсный политетрафторэтилен (УДПТФЭ). УДПТФЭ получен термогазодинамическим методом из блочного политетрафторэтилена [1] и представляет собой наноглобулы с размерами от 150 до 500 нм.

## Результаты и обсуждение

Разработан метод [2], позволяющий формировать нано-частицы: а) в раствор-расплавах карбоцепных полимеров, если в качестве стабилизирующей матрицы выступает полиэтилен, б) в дисперсионных системах полимер - минеральное масло, если в качестве стабилизирующей матрицы выступает ультрадисперсный политетрафторэтилен. Показана возможность стабилизации полимерными матрицами в виде нано-частиц металлов, сплавов, оксидов, галогенидов, карбидов, сульфидов, селенидов и т.п. в количествах вплоть до 50% мас.

С использованием комплекса физических методов (Мессбауэровской спектроскопии, X-

ray RED, X-ray emission, SAXS, EXAFS, STM, AFM) в ряде случаев установлен состав и строение нано-частиц и их взаимодействие с полимерной матрицей. Необходимо отметить, что стабилизация образующихся металлосодержащих наночастиц для полиэтилена и для политетрафторэтилена осуществляется по-разному. Так для полиэтилена высокого давления стабилизация происходит во всём объёме (рис.1.), а в случае ультрадисперсного политетрафторэтилена металлосодержащие наночастицы располагаются гроздьями на поверхности наноглобул УДПТФЭ (рис.2.).

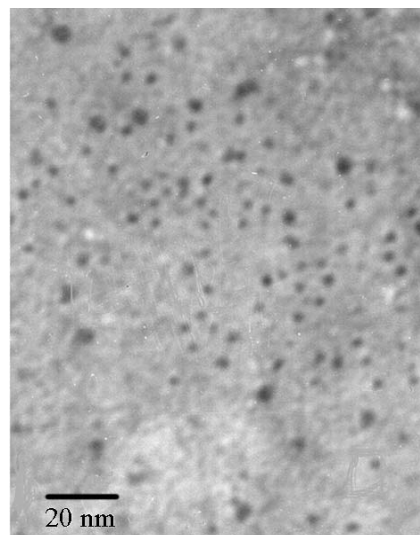


Рис.1. Микрофотография ТЕМ для образца содержащего наночастицы Fe ( $\bar{d}$ =2-10 нм.) в полиэтиленовой матрице.

Показано, что образующиеся нано-частицы, как правило, многосоставны; наряду с металлическим ядром имеется карбидная и оксидная

\* Факс: 7 (095) 954-12-79

E-mail: korobovigic@yandex.ru

оболочки и прямые связи М-С с полимерной матрицей [3]. Результаты исследований EXAFS и Мессбауровской спектроскопии показали, что при нанометаллизации ультрадисперсного политетрафторэтилена происходит частичное дефторирование полимерной матрицы (рис.3, рис.4.) [4].

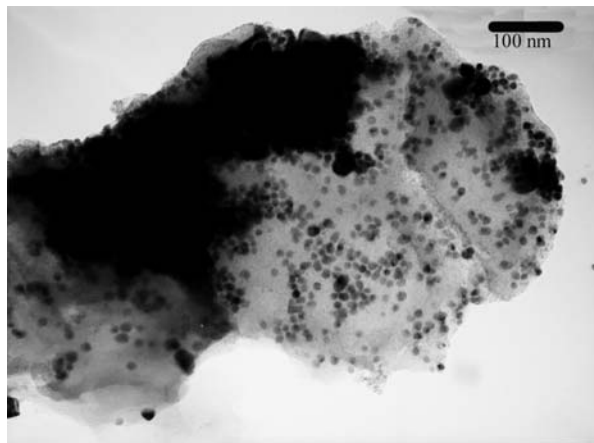


Рис.2. Ni-содержащие наночастицы на поверхности наноглобулы УДПТФЭ. Средний размер 18 нм. Среднее отклонение 3 нм. (17 %).

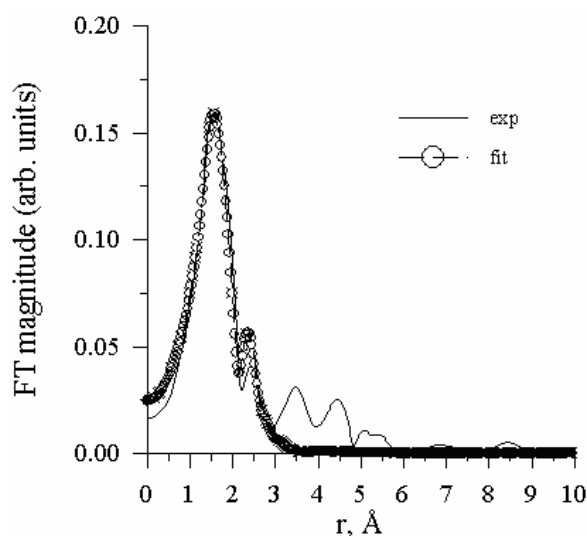


Рис.3. Модуль Фурье преобразования (МФП) для образца, содержащего 14,03 мас. % Fe на наногранулах УДПТФЭ.

Выявлены уникальные физические и химические свойства полученных нано-материалов, в первую очередь магнитные [5], электрофизические и каталитические [6].

#### Выводы

Разработан метод, позволяющий стабилизировать металлсодержащие наночастицы как в объеме, так и на поверхности полимерных

матриц.

Исследованы строение и свойства полученных металлсодержащих наночастиц. Полученные композиционные материалы содержат наночастицы сложного состава, имеющие типичные для таких частиц физические характеристики. Из полученных материалов можно изготавливать различные изделия (плёнки, шайбы, таблетки).

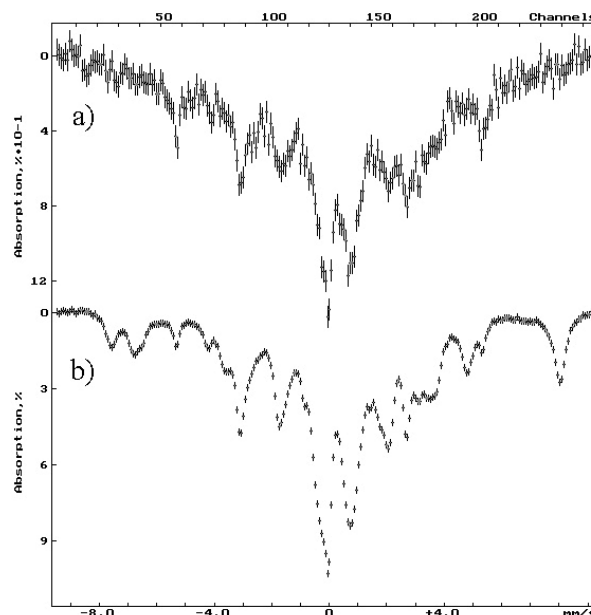


Рис.4. Мёссбауровские спектры образцов, содержащих 4,09 мас. % Fe (a) и 14,03 мас. % Fe (b) на поверхности наногранул УДПТФЭ.

Работа выполнялась в рамках проектов РФФИ 03-03-06386, 03-03-06387, 02-03-32435, 01-03-32955, 01-03-32783; проекта МНТЦ №1991

#### Литература

1. Бузник В.М., Цветников А.К., Матвеев Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития, 1996, №4, с.489-496
2. Губин С.П., Кособудский И.Д. // Успехи химии, 1983, т.52, с.1350-1364
3. Козинкин А.В., Власенко В.Г. и др. // Неорганические материалы. 1996. т. 32. № 4. С.422-428.
4. Губин С.П., Коробов М.С. и др. // Доклады Академии Наук. 2003. т.388, №4, с.1-4.
5. Gudoshnikov S., Liubimov B. et. all // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, v.258-259, p.54-56.
6. Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Юрков Г.Ю. и др. // Вестник Московского университета, Сер. 2, химия, 2001, т.42, №5, с.419-425.