

ӘОЖ 544.4
МРНТИ 31.15.27

ПОЛИЭТИЛЕН МАТРИЦАСЫНА ТҰРАҚТАНҒАН КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

ДАРМЕНБАЕВА А.С., НУРЛЫБАЕВА А.Н., КАЛМАХАНОВА М.С.,
ТИЛЕУОВА А.Г., СЕЙДУАЛИЕВ Т.Б., ТАМАБЕКОВА М.М.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Мақалада полиэтилен матрицасында тұрақтанған күміс наноөлшемді бөлшектері алынуы қарастырылған. Зерттеу жұмысы барысында алынған наноөлшемді бөлшектері бар композиттердің қасиеттері ИҚ-спектроскопия, рентгендік дифракция және жарық түсіруші электронды микроскоп әдістерімен зерттелді. Рентген-фазалық талдау әдісінің көмегімен синтезделген нанобөлшектердің фазалық құрамы зерттеліп, композиттердің фазалық құрамының тәуелділік факторлары анықталды.

Түйінді сөздер: Полиэтилен, күміс нанобөлшектері, ИҚ-спектроскопия, композиттік материалдар, рентген-фазалық талдау

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Аннотация: Статья посвящена получению наноразмерных частиц серебра, стабилизированных в полиэтиленовой матрице. Свойства полученных наноразмерных композитов были исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопией. Фазовый состав синтезированных наночастиц анализировали с использованием рентгенофазового метода и определяли факторы зависимости состава композитной фазы.

Ключевые слова: Полиэтилен, наночастицы серебра, ИК-спектроскопия, композиционные материалы, рентгенофазовый анализ

PRODUCTION OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED IN A POLYETHYLENE MATRIX AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Abstract: The article is devoted to the production of nanoscale silver particles stabilized in a polyethylene matrix. The properties of nanosized composites obtained in the course of the studies were investigated by IR spectroscopy, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy. The phase composition of the synthesized nanoparticles was analyzed using the x-ray phase method and the factors of the composition of the composite phase were determined.

Key words: Polyethylene, silver nanoparticles, IR spectroscopy, composite materials, x-ray phase analysis

Кіріспе

Соңғы жиырма жыл ішінде «нано» префиксі бар бірқатар жаңа терминдер лексикаға тез еніп кетті: нанобөлшек, нанокұрылым, на-

нотехнология, наноматериал, нанокластика, нанохимия, наноклоидтар, нанореактор және т.б. Электроника және компьютерлік тех-

нологиялар дамуының жаңа кезеңі интегралдық схемалардың жекелеген элементтерін әрі қарай миниатюралаумен тікелей байланысты. Сондықтан наноөлшемді нысандардың қасиеттерін зерттеу және олардың негізінде бірегей қасиеттері бар жаңа материалдарды құру өзекті болып табылады [1-2].

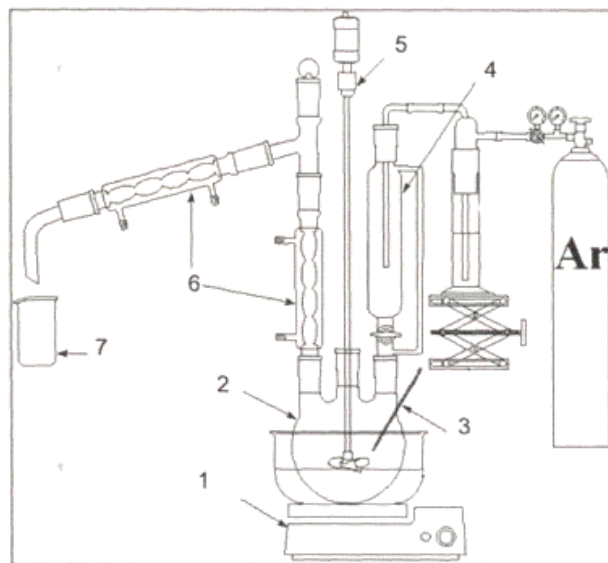
Қазіргі уақытта нанобөлшектердің бірегей немесе кванттық өлшемдер әсерінен пайда болатын ерекше физикалық қасиеттері зерттеу нысаны болып табылады. Сондай-ақ қазіргі кезде нанобөлшектерді дайындаудың бірқатар жалпы әдістері жасалынған, олардың көпшілігін магнитті және жартылай өткізгішті нанобөлшектерді алуда қолдануға болады [3-4].

Энергетикалық тұрғыдан бөлшектердің мөлшерін азайту оның химиялық потенциалындағы беттік энергия үлесінің артуына әкеледі. Осыған байланысты наноөлшемді бөлшектер кез келген химиялық қосылыстармен тиімді әрекеттесе алады, бұл орайда тұрақтандырғыш ортаның алатын орны айрықша. Полимер матрицаларында нанобөлшектерді тұрақтандырудың бірнеше артықшылығы бар: алынған материалдар полимер көлеміндегі металл бөлшектердің біркелкі таралып қана қоймай, сонымен қатар металл құрамдас нанобөлшектердің полимермен химиялық әсерлесуінің беріктігімен де ерекшеленеді. Олай болса, жұмыстың басты мақсаты – полимерлі матрицадағы күміс нанобөлшектері негізінде, композициялық материалдарды синтездеу, сонымен бірге олардың қасиеттерін зерттеу.

Тәжірибелік бөлім

Полимер матрицасында металл құрамдас нанобөлшектері композиттерінің синтезі 1-суретте көрсетілген арнайы қондырғы бойынша жүргізілді.

Полимер үлгісі ыстыққа төзімді шыны ыдысқа (реакторға) 2 орналастырылды. Реактор инертті (аргон) газбен толтырылып, қыздырылған мыс түйіршіктері арқылы оттегі мен азот қоспаларынан тазартылады. Қоспа колба қыздырғышта 1 араластырғыштың көмегімен қарқынды араластырылып қыз-



1 сурет – Композиттік материалдарды синтездеуге арналған зертханалық қондырғының схемасы: 1 - электрлі жылытқыш; 2 - шыны реактор (үш мойынды колба); 3 - термометр; 4 – тамшуыр воронка; 5 - жоғары жылдамдықты электр араластырғыш; 6 - тоңазытқыш; 7 - шығарылатын газдарға арналған тұзақ (ловушка)

дырылды. Синтездеу температурасы 220-ден 250°C-қа дейінгі аралықта еді. Экспериментті жүргізу температурасы термометрдің 3 көмегімен бақыланып, $\pm 5^\circ\text{C}$ дейін дәлдікте болды. Белгіленген температураға дейін қыздырғаннан кейін қоспаны 30 минут бойы үздіксіз араластыра отырып жылытуды жалғастырды.

Ары қарай межеленген воронкадан 4 полимер балқымасына металл құрамды қосылыс тамшылатып құйылды. Бұл кезде реакциядағы газ тәріздес өнімдерін жылдам және толық жою үшін реактор арқылы инертті газ үздіксіз жіберіліп отырды. Реактордан шыққан газ тәріздес өнімдер тұзақта 7 рет салқындатылып, конденсацияланды.

Металл құрамды қосылыстың есептелген мөлшері толық құйылғаннан кейін, алынған қоспаны үздіксіз 50 минут бойы араластырылады, содан кейін салқындатылады. Ары қарай Бюхнер воронкасында фильтрлейді. Алынған ұнтақ ауада кептірілді.

Нәтижелер және оларды талқылау

Наноөлшемді бөлшектер – бұл беттік қабатында өте белсенді бөлшектері бар заттар, олар өз кезегінде, барлық түрдегі, көбі-

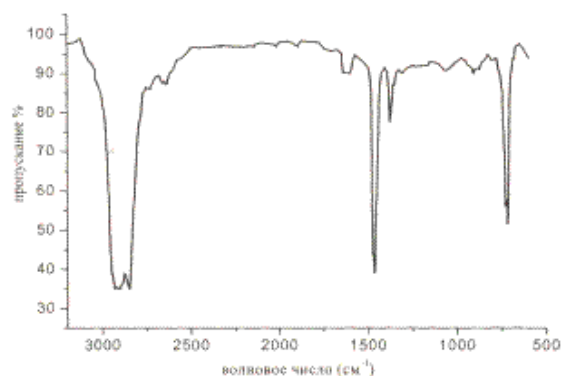
несе өте жағымсыз, өздігінен жүретін процестердің пайда болуына әкеледі. Наноөлшемді бөлшектер қоспаларға сезімтал, ерітіндідегі концентрацияның жоғарылауымен бір-бірімен тез байланысады және бұл процестер әдетте қайтымсыз. Наноөлшемді бөлшектердің ерітінділерінің ерекшеліктері – олар үздіксіз фаза – дисперстік орта (еріткіш) және дисперсті фазадан (наноөлшемді бөлшектердің өзі) тұратын коллоидтық жүйелер болып саналады. Тұрақтандырғыштар болмаған кезде олар тұрақтылығы өте төмен типтік лиофобты коллоидтар болып табылады. Сондықтан мұндағы маңызды міндеттердің бірі – олардың тұрақтылығын арттыру. Наноөлшемді бөлшектердің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін бөлшектер арасындағы импульсивті күштер алыс қашықтықтағы тартымды күштерге сәйкес қашықтықта әрекет етуі керек. Мұнда ең алдымен, синтетикалық полимерлер сияқты әртүрлі тұрақтандырғыштарды қолдану арқылы қол жеткізіледі.

Сонымен қатар жоғары молекулалық қосылыстарды пайдалану арқылы наноөлшемді металл бөлшектерін тұрақтандыру полимер коллоидтары туралы қазіргі ғылымның маңызды бөлімі болып есептеледі. Сондай-ақ бұл жағдайда наноөлшемді бөлшектердің таза зарядты тұрақтануы, әсіресе полярлы емес органикалық ортада жеткіліксіз болады. Стерикалық деп аталатын осындай тұрақтандыру нәтижесінде наноөлшемді бөлшектер қорғаныштық тосқауылмен қоршалады, ол жеткілікті мөлшердегі сольватталған полимер тізбегінің үздіксіз қабаты болып табылады, нәтижесінде коллоидтық жүйе қорғаныс қабаты өзгеріссіз болғанша шексіз тұрақты болады. Осы мағынада тұрақтандырылған бөлшектерді күрделі деп санасақ, онда: олардың ядросы – лиофобты, ал сыртқы қабаты – лиофилен түрінде қарастырылады.

Көбінесе қорғаныш коллоидпен қоршалу түрінде анықталатын полимердің тұрақтандырушы әсері наноөлшемді бөлшектердің бетіне макромолекулалардың адсорбциясының салдары болып табылады. Полимердің наноөлшемді бөлшектермен әрекеттесуі кезінде жүретін процестерді зерттеудің тү-

бегейлі мәні зор, өйткені ол бізге тұрақтандыру механизмін ғана емес, сонымен бірге пайда болатын фазааралық шекарадағы адгезия табиғатын да түсінуге мүмкіндік береді. Көмірсутек полимерлерінің матрицаларында полимер-металдың өзара әрекеттесу механизмі бірқатар факторлармен айқындалады, олардың ішіндегі ең маңыздылары молекулалық күштердің табиғаты, наноөлшемді бөлшектердің беттік жетілмегендігі, ішкі кернеулер және электр заряды. Тұрақтандырғыш полимердің наноөлшемді бөлшектермен әрекеттесуі екі жолмен жүзеге асырылуы мүмкін. Біріншісі макромолекулалардың бөлшектердің бетіне, мысалы физикалық адсорбцияға қосылуын қамтиды.

Наноөлшемді бөлшектердің полимер құрылымына әсерін анықтау үшін ПЭВД және ПЭВД матрицасындағы Ag негізіндегі композиттің РПС-спектрлері зерттелді (2-сурет).



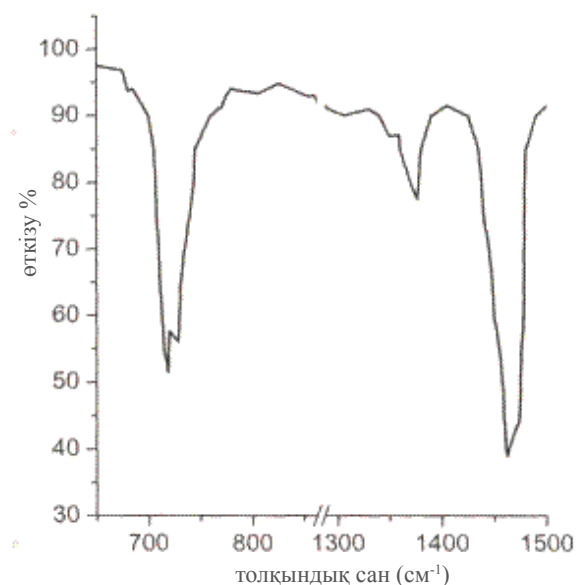
2 сурет – Нанотолықтырғыштары жоқ термиялық өңделген ПЭВД ИҚ-спектрі

С-Н байланысының валентті тербелісі аймағында ($-\text{CH}_2-$) топтарына жататын 2848 және 2929 см^{-1} жұтылу жолақтары тіркелді. С-Н байланысының деформациялық тербелісі аймағында CH_3 -тобының сипаттамалық жолағы табылды - 1378 см^{-1} , бұл ПЭВД шашырауының қысқа тізбекті тармағын сипаттайды.

Полиэтиленнің кристалды бөлігінде макромолекулалардың тығыз орналасуына байланысты көрші ($-\text{CH}_2-$) молекулалар тобының тербелістерінің әрекеттесуі жүреді. Бұл тербеліс жиілігін бірлік ұяшықтағы молекулалар санына сәйкес екі компонентке бөлінуіне әкеледі. Бұл $729-719 \text{ см}^{-1}$ екі еселенген

түрінде С-Н байланысының маятниктік және қайшы деформациялық тербелістерінің жиілігінде ИҚ сіңіру спектрінде айқын көрінеді (3-сурет). 800-1000 см^{-1} диапазонында жатқан винилден, винил және транс-винилден топтардың сіңіру жолақтарын түсіндіру олардың қабаттасуын қиындатады (винил тобына - 908 см^{-1} жолақтары және винил тобына - 963 см^{-1} диапазоны тән).

Бұл жолақтар, [5] С-Н байланыстарының —C=C— байланыстарындағы жазықтықтан тыс деформациялық тербелістерге қатысты. Винилиден, винил және транс-винилден топтарының жұтылу жолақтары қабаттасатын —C=C— 1636 см^{-1} байланысының деформациялық тербелістері әлсіз байқалады. 1469 см^{-1} жолақтың бөлінуі байқалмайды, бірақ жолақтың асимметриялық құрылымы суретте, сол жағында көрінеді.



3 сурет – С-Н байланыстарының деформациялық тербелістерінің жиілігіндегі ИҚ-сіңіру спектрі (729-719 см^{-1} , 1469 см^{-1})

719 см^{-1} компоненті аморфты және кристалды бөлікке, ал 729 және 1469 см^{-1} құрамдас бөліктері тек кристалға жатады. Қалыпты құрылымдағы алкандар көмірсутектерінің спектрлерін зерттегенде, 730 см^{-1} компоненті тек орторомбылық модификацияға ғана тән, сондықтан оның ПЭВД-нің ИҚ-спектрінде болуын нанобөлшектерді синтездеу жағдайында полиэтилен кристалда-

рының орторомбылық модификациясының сақталуы туралы рентгендік дифракция деректерін растау ретінде қарастыра аламыз.

1700-1750 см^{-1} диапазонында әртүрлі типтегі карбонилді қосылыстар – қышқылдық, кетонды, альдегидті, эфирлі, перқышқылды, эфирлі қосылыстар сіңіріледі. Оттегі бар топтардың қалыптасуы «тозу» процесіне ұшыраған полиэтиленге тән. Осы рефлекстің аймағындағы «термиялық» ПЭВД үлгісі үшін $\nu(\text{C-O})$ диапазоны 1175 см^{-1} әлі анықталмады.

Комплекстің ИҚ-спектрлерін және алынған композитті салыстыру кезінде N-H байланысының валенттік тербеліс жолақтарының болуы байқалады (3175 см^{-1} -3109 см^{-1}).

Комплексті қалыптастыру кезінде 1615 см^{-1} тиомочевина молекуласының HNH-тобының деформациялық тербелістеріне сәйкес келетін сіңіру жолағы екі 1665 см^{-1} және 1628 см^{-1} спектрге айналады, ол тиомочевина молекуласындағы электрон тығыздығын қайта бөлуге сәйкес келуі керек. Синтезделген нанокомпозиттің спектрі толқын ұзындығына қарай жылжитын 1668 см^{-1} бір ғана сіңіру жолағын қамтиды.

Сызықтық полимерлер полимерлердің наноөлшемді бөлшектерді тұрақтандырудың теориялық аспектілерін, атап айтқанда наноөлшемді бөлшектердің бетіндегі макромолекулалардың адсорбциясын зерттеу үшін өте ыңғайлы модель екендігі дәлелденді. Мұндай адсорбция өте төмен қарқынмен жүреді.

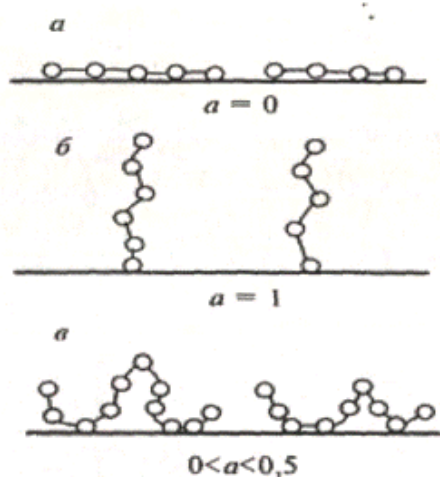
Полимердің адсорбция процесін екі кезеңге бөлуге болады: полимер адсорбция қабатындағы тепе-теңдікке жеткен уақытпен анықталатын макромолекулалардың дисперсті фаза бөлшектерінің бетіне таралуы және адсорбцияның дұрыс болуы. Полимер тізбектерінің бөлшек бетіне таралу уақыты – коллоидты ерітіндідегі дисперсті фазаның концентрациясына, полимердің молекулалық салмағына, жүйенің араластырылу ұзақтығына және қарқындылығына, дисперсиялық ортаның тұтқырлығына байланысты.

Сонымен бірге адсорбциялық қабатта тепе-теңдік орнату баяу жүреді, көптеген жағдайларда ол бірнеше сағатқа немесе тіпті күндерге созылуы мүмкін. Адсорбцияның

осы кезеңінің ұзақтығы көбіне полимер мен металдың химиялық табиғатынан, оның бетіндегі элементар бірліктердің адсорбциялану энергиясын, еріткіштің термодинамикалық қасиеттеріне, полимердің молекулалық салмағының таралуына және т.б. байланысты.

Наноөлшемді бөлшектердің бетіндегі полимерлердің адсорбциясы әртүрлі адсорбциялық күйлермен сипатталады.

Ең көп тарағаны адсорбциялық бетке қатысты полимер молекулаларының көлденең және тік орналасуына сай келетін фигураның үш күйі (4-сурет), сонымен қатар «іلمектер» түрінде болады. Көлденең адсорбция полимердің дисперсті фазаның бетіне берік байланыстырылуына сәйкес келеді, бірақ бұл жағдайда пайда болған адсорбция қабаты өте жұқа.

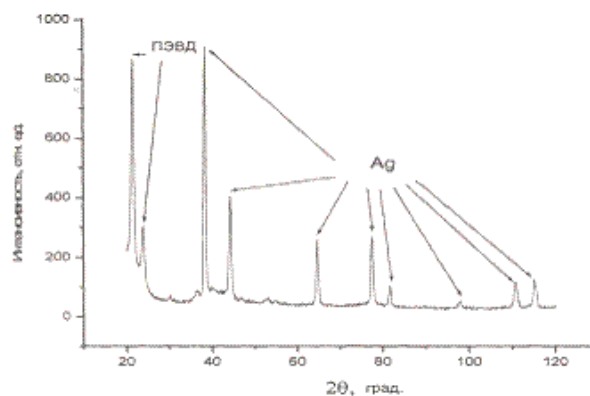


4 сурет – Полимерлердің беткі қабаттағы адсорбциялық күйінің түрлері: а - көлденең адсорбция, б - тік адсорбция, в - «іلمектер» түріндегі адсорбция

Осыған орай тік адсорбция кезінде тік қабат пайда болады, бірақ адсорбция күштері соншалықты әлсіз, полимер молекулалары ерітіндіге оңай оралады. Беттік «іلمектер» адсорбциялық өзара әрекеттесудің аралық нұсқаларына сәйкес келеді. Сондай-ақ егер наноөлшемді бөлшектердің екі беті жақын қашықтықта болса, бұл концентрацияланған ерітінділер үшін ерекше молекулалардың әртүрлі ұштары екі бетке адсорбцияланған кезде «көпірлер» пайда болуы мүмкін. Сондықтан металл фрагменттері на-

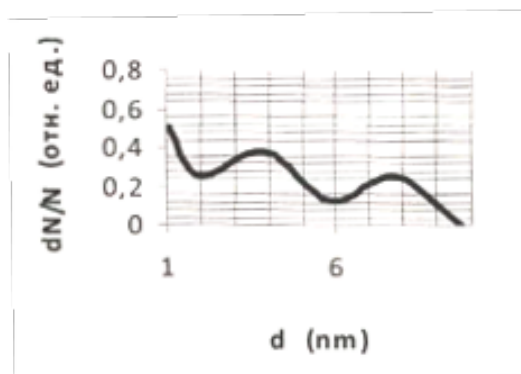
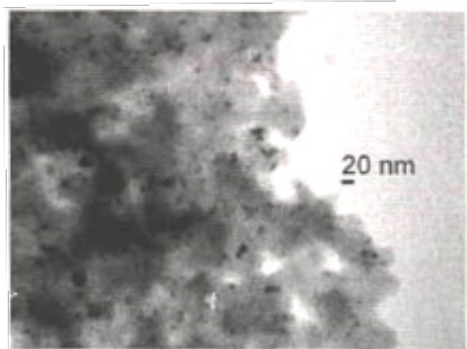
ноөлшемді бөлшектердің бетінде көп мөлшерде шоғырлануы мүмкін.

Полимерлерде наноөлшемді бөлшектерді алудың барлық айқындалған әдістерінің ішінен полимер балқытылған ерітіндідегі органикалық тұз ерітінділерінің термиялық ыдырау әдісімен, көп жағдайда дисперсті орта сәйкес металдың оксиді түрінде болады. Асыл металдар тотығуға аз сезімтал, синтез режимі және прекурсорды дұрыс таңдау арқылы іс жүзінде оксид қоспасы жоқ наноөлшемді металл бөлшектерін алуға мүмкіндік береді. $[Ag_2(NH_3)_4]C_2O_4$ сулы ерітіндісі прекурсор ретінде қолданылды және $t = 200-220^\circ C$ термиялық ыдырауға ұшырады. Синтез нәтижесінде сфероидальдық нанообъектілер алынды (5-сурет). Рентгендік дифракция деректері алынған қосылыстың тазалық дәрежесін көрсетеді, Ag+ПЭВД үлгілері үшін дифрактограммада күміс металына сәйкес келетін $2\theta = 38,42; 44,33; 64,74; 77,49; 81,63; 98,03; 110,83; 115,09$ шағылысулар бар және күміс оксидінің рефлекстеріне тән шағылысулар байқалмайды (5-сурет).

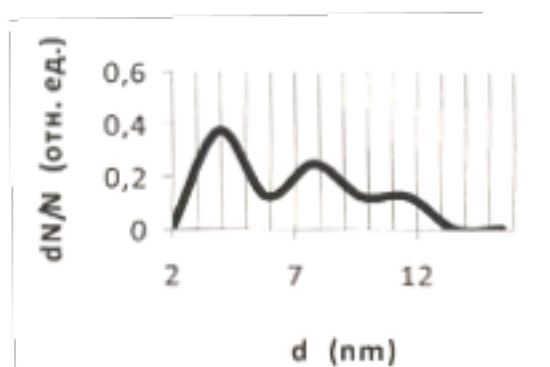
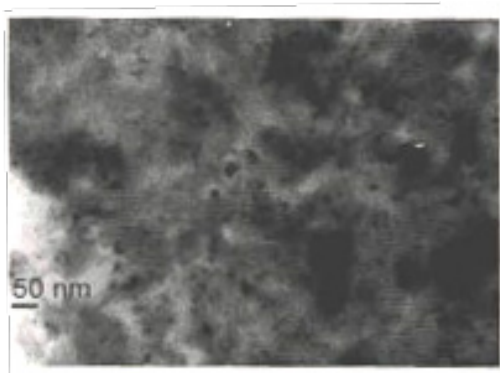


5 сурет – 10 масс. % ПЭВД-Аг нанобөлшектерінен тұратын композиттер үлгілерінің дифрактограммасы

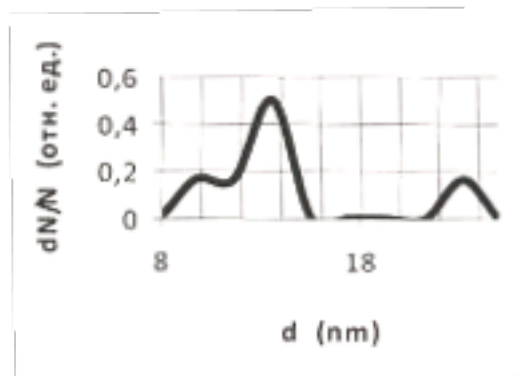
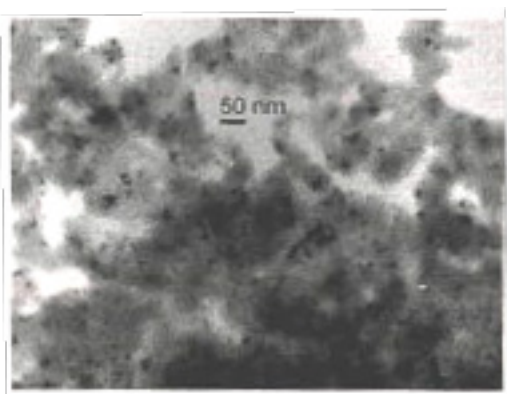
Осылайша алынған композиттердің физико-химиялық қасиеттеріне зерттеу жүргізілді. Рентген-фазалық талдау әдісінің көмегімен синтезделген нанобөлшектердің фазалық құрамы зерттелді. Композиттердің фазалық құрамы бастапқы реагентке, температуралық режимге байланысты екенін айтуға болады.



а) наноөлшемді бөлшектердің орташа мөлшері 4,62 нм.



ә) наноөлшемді бөлшектердің орташа мөлшері 6,8 нм.



б) наноөлшемді бөлшектердің орташа мөлшері 14,21 нм.

3 сурет – Сол жақта – күміс нанобөлшектері бар композиттердің микрофотографиясы (ПЭМ), оң жақта – өлшемі бойынша нанобөлшектердің орналасу функциясы: а) Ag - 5 масс. %; ә) Ag - 10 масс.%; б) Ag - 30 масс.%

Қорытынды

Қорытындылай келе, зерттеу жұмысында жоғары қысымды полиэтиленге күміс нанобөлшектері отырғызылған композиттер синтезделді. Композиттердің құрамы анықталып, синтезделген наноөлшемді бөлшектердің мөлшері нақтыланды. Синтездеу температурасын 150°-ден 300°С-ге жоғарыла-

ту полимер матрицасында аморфты фазаның пайда болуына және бөлшектің орташа өлшемінің кішіреюіне алып келеді. Жоғары қысымды полиэтиленмен тұрақтанған күміс нанобөлшектерінің (5 масс. %, 10 масс.%, 30 масс.%) орташа мөлшері сәйкесінше 4,62 нм, 6,8 нм және 14,21 нм құрады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДБИЕТТЕР

1. Moriarty Ph. Nanostructured materials // Rep. Prog. Phys. - 2001. - Т. 64. – С. 297-381.
2. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000.
3. Burkeev M.Zh., Khamitova T.O., Havlíček D., Sarsenbekova A.Zh. с соавторами. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Metal-Polymer Complexes Based on Copolymers of Polyethylene(propylene) Glycol Maleates with Acrylic Acid // Russian journal of applied chemistry. – 2019. - Том: 92, выпуск: 1. - С. 1-8. <https://doi.org/10.1134/S1070427219010014>
4. Khomutov G.B. Interfacial synthesis of noble metal nanoparticles // Materials Science and Engineering C. – 2002. – V. 22. – P. 141-146.
5. Khomutov G.B. The design, fabrication and characterization of controlled-morphology nanomaterials and functional planar molecular nanoclusterbased nanostructures // Surface Science. – 2003. – V. 532-535. – P. 287-293.