

**СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**А.А. Ольштрем, О.А. Гусельникова, Г.С. Боженкова

Научный руководитель: к.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aao6@tpu.ru

**SYNTHESIS OF SURFACE-MODIFIED IRON NANOPARTICLES FOR CROSS-LINKED COMPOSITE MATERIALS**A.A. Olshtrem, O.A. Guselnikova, G.S. Bozhenkova

Scientific Supervisor: Ph.D. P.S. Postnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: aao6@tpu.ru

*Synthesis of filled composite materials based on polymer matrices is an actual problem for modern science and technology. However, polymeric composites filled with nanomaterials practically unknown. We propose a method of synthesis of iron nanoparticles surface-modified polymer-based material to obtain composite. Surface-modified nanoparticles are prepared by arenediazonium tosylate. To the surface of the nanoparticles instilled aminophenyl groups. Obtained material was acylated with endo-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid anhydride under usual conditions. The resulting modified nanoparticles investigated by IR spectroscopy, TGA and elemental analysis. Then based on the obtained nanoparticles were synthesized composite materials during the ROMP-process. Based on these studies the obtained nanocomposite material can be considered as promising for further study of the mechanical and other properties.*

Синтез наполненных композитных материалов на основе полимерных матриц представляет собой актуальную задачу для современной науки и технологии. Композитные материалы в сравнении с исходными полимерными композициями отличаются своими высокими прочностными характеристиками, электро- и теплопроводностью и др. Высокоупорядоченные полимерные композиты демонстрируют широкий ряд различных свойств, зависящих от структуры и типа наполнителя, а также его упорядоченности и связей между поверхностью наполнителя и полимерными цепями [1].

Вместе с тем, основной проблемой в создании высокоупорядоченных полимерных композиций остается совместимость наполнителя и полимерных цепей. Многие исследователи указывают на то, что использование поверхностно-модифицированных материалов в качестве наполнителей в разы увеличивает прочностные свойства полученных композиций по сравнению с немодифицированными наполнителями [2]. Данное наблюдение является общим для различных полимерных матриц и различных наполнителей.

Циклические олефины способны полимеризоваться путем метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP - Ring Opening Metathesis Polymerization) [3] с образованием полимеров,

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

обладающих отличной термостойкостью, электроизоляционным и диэлектрическим свойствам, механической прочностью и водонепроницаемостью, совместимостью с антиоксидантами, пластификаторами, окрашивающими и вулканизирующими агентами а также проявляющих хорошие адгезионные свойства к неорганическим материалам, таким как металл или стекло [4].

Вместе с тем, наполненных нанокompозитов на основе ДЦПД известно лишь ограниченное количество [5].

В данной работе предложен синтез поверхностно-модифицированных наночастиц железа на основе полимеров для получения сверхсшитых композитных материалов.

Наночастицы ноль-валентного железа с ковалентно-модифицированной поверхностью были получены в ходе восстановления  $\text{FeCl}_3$  боргидридом натрия с последующей модификацией поверхности 4-аминобензолдиазоний тозилатом по схеме 1. Аренидиазоний тозилаты (АДТ) обладают высокой растворимостью в воде, что позволяет проводить процесс синтеза в исключительно мягких условиях [6].

Далее синтезированные наночастицы вводились в реакцию ацилирования с ангидридом эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в толуоле (схема 1).

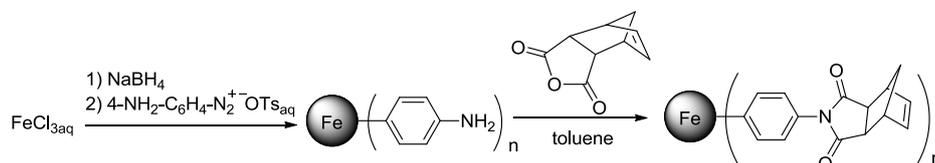


Схема 1 – Схема синтеза ковалентно-модифицированных наночастиц железа

Модифицированные наночастицы исследовали методами ИК-спектроскопии (рис.1), ТГА и элементного анализа.

ИК анализ показал присутствие соответствующих функциональных групп на поверхности. На рис.1 показаны спектры наночастиц железа, покрытых 4-аминофенильными группами, и наночастиц после реакции ацилирования. При сравнении ИК-спектров отчетливо визуализируются полосы колебаний связей  $\text{C}=\text{O}$  имидной группы в пределах  $1850\text{-}1550\text{ см}^{-1}$ , колебания  $\text{C}=\text{C}$  связей в пределах  $1630\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ .

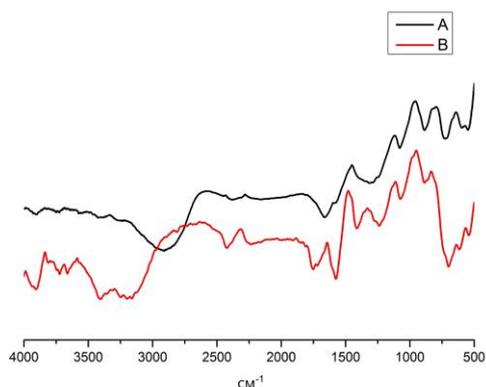


Рис.1. ИК-спектры наночастиц железа до реакции ацилирования (А) и после реакции ацилирования (Б)

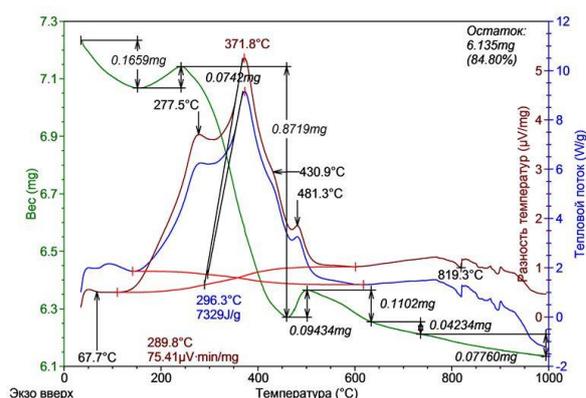


Рис.2. Термический анализ наночастиц железа после реакции ацилирования

Количество органических функциональных групп было определено в ходе элементного анализа и составило  $1,12\text{ ммоль/г}$ . Элементный состав ( $20,3\% \text{ C}$ ,  $2,73\% \text{ N}$ ,  $1,58\% \text{ H}$ ) соответствует структуре функциональных групп на поверхности наночастиц. Более того, данные элементного анализа хорошо

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

соотносятся с данными термического анализа (Рис.2). Потеря массы в диапазоне 250-450 °С составила 12%. Прирост массы в диапазоне температур 150-200 °С мы связываем с окислением С=C связей в структуре привитых органических групп. На основании полученных данных нами была оценена степень конверсии аминогрупп на поверхности исходных наночастиц (70%).

Далее на основе полученных наночастиц нами были синтезированы композитные материалы в ходе ROMP-процесса с диметилловым эфиром эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в качестве основного мономера. Эксперимент проводили с разным %-нам содержанием наночастиц: от 1 до 7 мас. %. Образцы показаны на рис.3. (1%, 3%, 7% справа налево).



Рис.3. Композитные материалы на основе полученных наночастиц

Таким образом, нами предложен метод получения полимерных материалов, наполненных поверхностно-модифицированными наночастицами железа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo N., Leu M.C. Additive manufacturing: technology, applications and research needs// *Frontiers of Mechanical Engineering*. - 2013. - Vol.8. - No. 3. – P.215-243.
2. Stefanescu E.A., Daranga C., Stefanescu K. Insight into the board field of polymer nanocomposites: from carbon nanotubes to clay nanoplatelets, via metal nanoparticles // *Materials*. - 2009. - Vol.2. – P.2095-2153.
3. Gaylord N.G., Mandal B.M, Martan M. Peroxide-induced polymerization of norbornene // *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition*. – 1976. - Vol.14. - P. 555-559.
4. Bielawski C. W. and Grubbs R. H. Stereo-Selective Synthesis of 5-Norbornene-2-*exo*-carboxylic Acid—Rapid Isomerization and Kinetically Selective Hydrolysis // *Progress in Polymer Science*. – 2007. - Vol. 32. - No. 1. - P. 1-29.
5. Khosravi E., Szymanska-Buzar T., Ring Opening Metathesis Polymerization and Related Chemistry// *Kluwer Academic Publishers; The Netherlands*. – 2002. – P. 17-21.
6. Filimonov V. D.; Trusova M. E.; Postnikov P. S.; Krasnokutskaya E. A.; Lee Y. M.; Hwang H. Y.; Kim H.; Chi Ki-Wh. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. // *Organic Letters*. – 2008.- Vol.18. – P.3961-3964.