

PRINCIPALELE REZULTATE OBTINUTE

Nanocompozitele pe baza de polimeri conductori prezinta atit interes fundamental cit si aplicativ datorita proprietatilor speciale electrice, optice, magnetice controlabile prin morfologia structurala. Ne vom referi in continuare la nanocompozitele generate prin inglobarea nanoparticulelor anorganice magnetice in matricea polimerului conductor. Aceste materiale cu proprietati electrice si magnetice bune, procesare prin metode ecologice prezinta interes pentru aplicatii in domeniul ecranelor electromagnetice, absorbtiei de microunde, racirii magnetice. Problema care limiteaza investigarea proprietatilor si aplicatiile acestor nanocompozite o constituie agregarea nanoparticulelor. Evitarea agregarii nanoparticulelor magnetice se face prin optimizarea conditiilor de sinteza, ex. prin formarea nanoparticulelor *in situ* in timpul formarii matricii polimerice sau prin utilizarea fluidelor magnetice.

Obținerea unor fluide magnetice pe bază de apă

Fluidele magnetice (MF) reprezinta o categorie speciala de coloizi constituiti din nanoparticule magnetice dispersate intr-un lichid. Gradul ridicat de stabilitate al coloidului este rezultatul unui procedeu specific de stabilizare cu ajutorul unor complexi anionici sau surfactanti care determina o interactie repulsiva intre nanoparticule, evitind astfel aglomerarea lor.

Fluidele magnetice pe bază de apă realizate în cadrul acestui proiect conțin nanoparticule de Fe_3O_4 sau $CoFe_2O_4$ stabilizate dublu steric + electrostatic, Tabelul I.

Pentru stabilizare sterică s-au folosit următoarele combinații de stabilizanți:

- DBS – DBS
- acid lauric – DBS
- acid miristic – DBS.

Tabelul I. Tipurile de fluide magnetice realizate pe baza de apa

Nr. crt.	Mediu de dispersie	Nanoparticule magnetice	Stabilizanți	Fracție volumică	Magnetizație de saturație [G]
1.	Apă	Fe_3O_4	DBS+DBS	0,062	270
2.	Apă	Fe_3O_4	Acid lauric + DBS	0,046	190
3.	Apă	Fe_3O_4	Acid miristic + DBS	0,021	100
4.	Apă	$CoFe_2O_4$	Acid miristic + DBS	0,021	45

Caracterizarea magnetica a fluidelor magnetice

Pentru probele de fluid magnetic preparate s-au determinat curbele de primă magnetizare (figurile 1, 2, 3), ce reprezintă variația magnetizării probei cu câmpul magnetic aplicat.

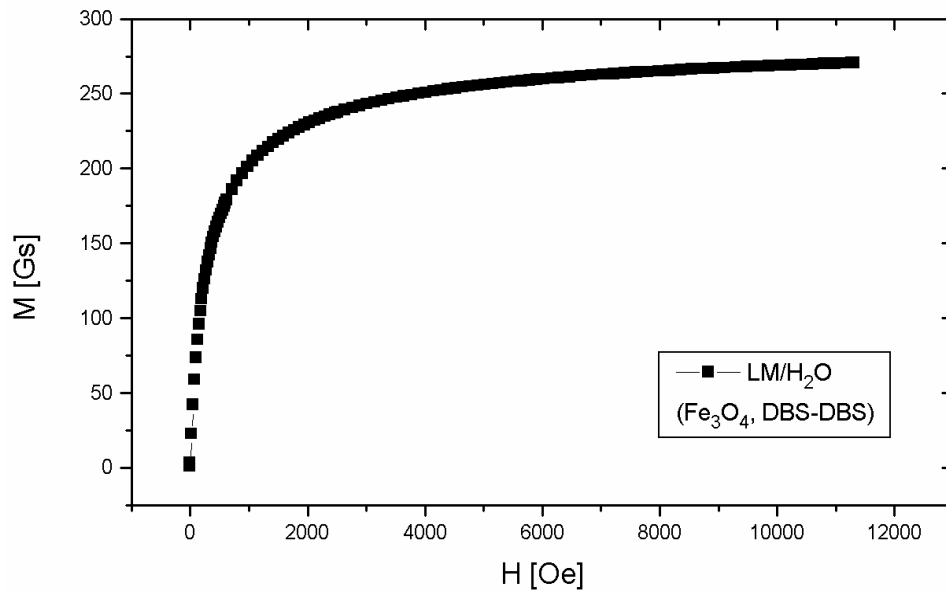


Fig.1 Curba primară de magnetizație pentru fluid magnetic in apa, cu particule de Fe₃O₄ și stabilizată dublu strat cu DBS

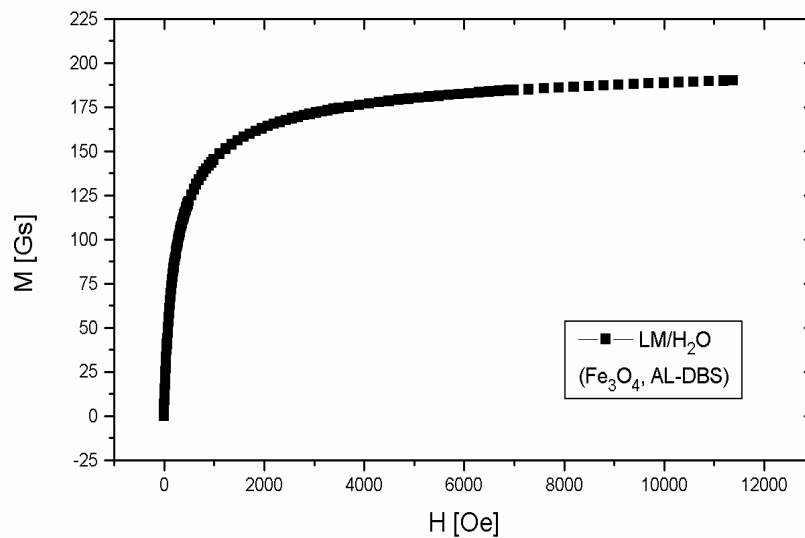


Fig.2 Curba primară de magnetizație pentru fluid magnetic in apa, cu particule de Fe₃O₄ și stabilizată dublu strat cu acid lauric și DBS.

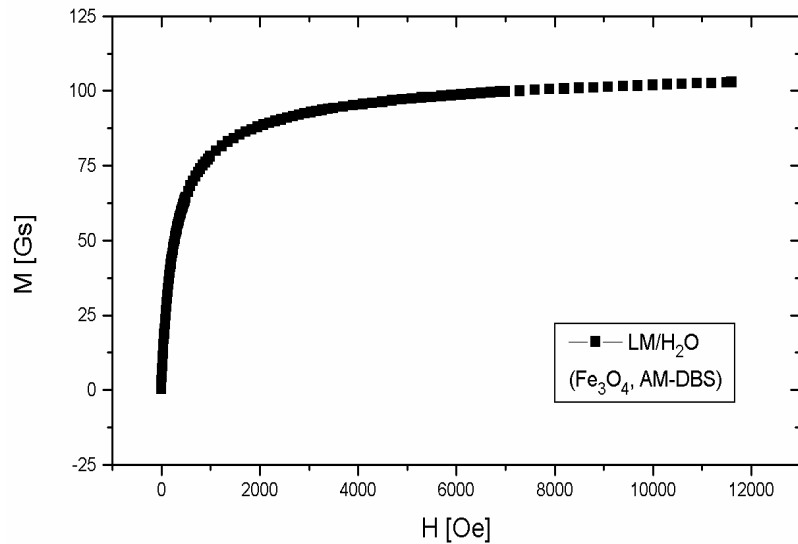


Fig.3 Curba primară de magnetizație pentru fluid magnetic in apa, cu particule de Fe_3O_4 și stabilizată dublu strat cu acid miristic și DBS.

Sinteza nanocompozitelor polipirol – Fe_3O_4

Procedura de sinteza a nanocompozitelor magnetice pe baza de polipirol(PPy), PPy- Fe_3O_4 consta in polimerizarea chimica oxidativa a pirolului(Py) in prezenta fluidului magnetic (MF). Urmatorii parametrii de sinteza au fost variati in scopul modificarii proprietatilor nanocompozitelor:

- ◆ raportul fluid magnetic/pirol (MF/Py)
- ◆ timpul de polimerizare
- ◆ concentratia de surfactant DBSA

In tabelul I sunt prezentate conditiile de preparare pentru nanocompozitele PPy- Fe_3O_4 .

Tabelul I

Proba	MF/Py (v/v)	DBSA/Py	Timp de polimerizare (h)
PPyF1	2	0.5	6
PPyF2	20	-	6
PPyF3	10	-	6
PPyF4	5	-	6
PPyF5	20	-	12
PPyF6	20	-	20
PPyF7	2	-	3

Sinteza unui nou tip de material hibrid bazat pe nanotuburi de carbon, polipirol si ferofluid magnetic

Bazandu-ne pe aceeasi procedura de sinteza descrisa mai sus pentru nanocompozitele PPy-Fe₃O₄, am obtinut un nou material hibrid nanostructurat prin atasarea nanoparticulelor magnetice pe nanotuburi de carbon (CNT) odata cu stratul de polipirol. Acest tip nou de compozit va fi notat in cele ce urmeaza PPyF-CNT. Prepararea compozitului PPyF-CNT a constat din polimerizarea chimica oxidativa a polipirolului intr-o solutie apoasa ce contine nanotuburi de carbon multi-wall bine dispersate prin ultrasonare si ferofluid magnetic la temperatura 0⁰C. Metoda propusa reprezinta o strategie noua de atasare a nanoparticulelor magnetice pe suprafata nanotuburilor de carbon odata cu stratul de polimer.

Caracterizarea structurala a nanocompozitelor polimer conductor-nanoparticule magnetice prin difractie de raze X si TEM

Nanocompozitele PPy-Fe₃O₄ contin o componenta amorfă, PPY si o componenta cristalina, oxidul de fier. Pozitiile maximelor din spectrele de difractie de raze X permit identificarea naturii oxidului de fier din nanocompozite. Figura 1 prezinta spectrele de difractie de raze X pentru trei probe reprezentative de nanocompozite din Tabelul I.

Spectrul de difractie (c) din figura 1 pentru compozita PPyF-CNT contine un maxim intens la $2\theta = 26.5^\circ$,

caracteristic nanotuburilor de carbon precum si maximele caracteristice Fe₃O₄ in domeniul 30-65°. Acest fapt demonstreaza fixarea nanoparticulelor magnetice pe suprafata nanotuburilor de carbon odata cu stratul de polipirol. Maximele de difractie caracteristice Fe₃O₄ s-au observat in toate spectrele de difractie ale nanocompozitelor.

Morfologia nanocompozitelor polipirolice a fost investigata prin microscopia electronica in transmisie, TEM cu un microscop tip 1010 JEOL. In figurile 2-4 sunt prezentate

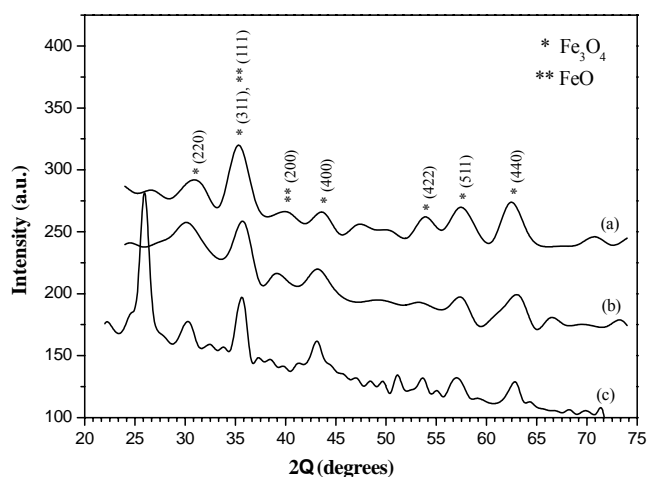


Fig.1 Spectrele de difractie de raze X pentru nanocompozitele pe baza de PPY (probele din Tabelul I): (a) PPyF2; (b) PPyF6; (c) PPyF-CNT

imaginile TEM pentru fluidul magnetic Fe_3O_4 , nanocompozita PPy- Fe_3O_4 (proba PPyF2 din Tabelul I). si respectiv PPyF-CNT. Nanoparticulele Fe_3O_4 sunt aproape sferice cu diametrul mediu in domeniul 5-10 nm. Din figura 3 se observa ca nanocompozita PPy- Fe_3O_4 contine particule cu diametrul mediu 15-25 nm. Stratul de polimer se depune in jurul nanoparticulelor de magnetita, astfel incat rezulta o structura de tip *miez-coaja* pentru nanocompozite.

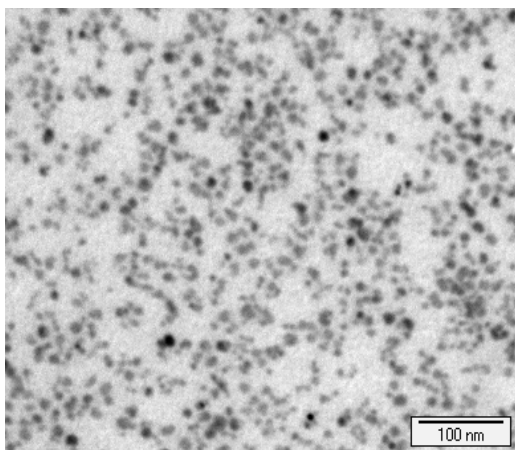


Fig.2 Imaginea TEM pentru fluidul magnetic Fe_3O_4

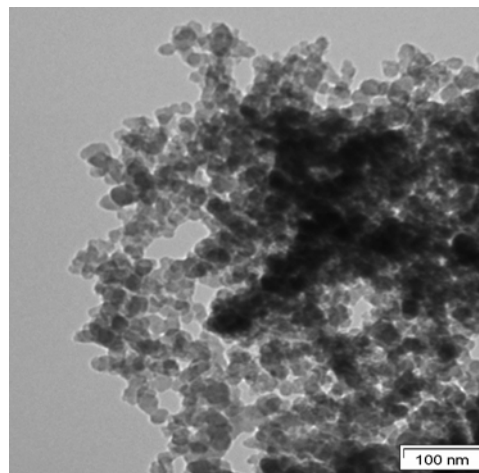


Fig.3 Imaginea TEM pentru nanocompozita PPy- Fe_3O_4

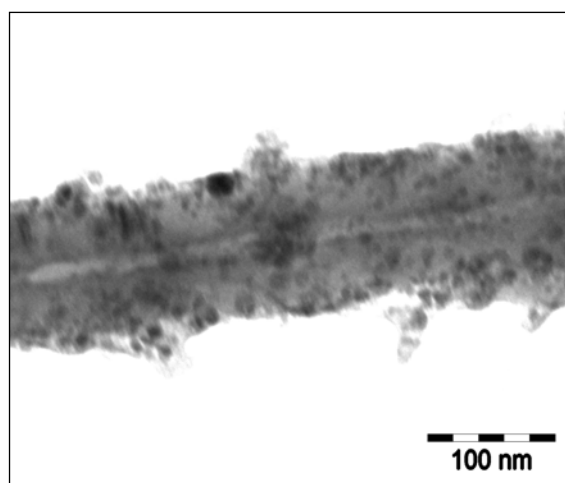


Fig. 4 Imaginea TEM pentru compozita PPy-CNT (nanoparticulele magnetice Fe_3O_4 atasate pe nanotuburi de carbon odata cu stratul de polipirol).

Efectele parametrilor de sinteza asupra valorii magnetizarii nanocompozitelor

Condițiile de sinteză ale nanocompozitelor influențează proprietățile electrice și magnetice ale acestora prin modificarea raportului relativ al celor două componente: polimerul conductor și magnetita. Valorile magnetizării de saturație și conductivității electrice pentru nanocompozitele Ppy-Fe₃O₄ sunt prezentate în Tabelul II. Curbele de magnetizare pentru nanocompozitele investigate nu prezintă histerezis, figura 5, această comportare fiind caracteristică pentru nanoparticule magnetice fine și este denumită comportare superparamagnetică. Efectele raportului fluid magnetic/pirol (MF/Py) și respectiv a timpului de polimerizare asupra valorilor magnetizării nanocompozitelor se observă în figurile 6 și 7.

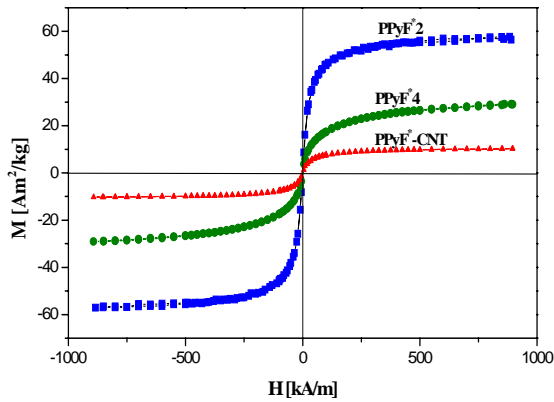


Fig. 5 Dependenta magnetizarii de campul magnetic aplicat pentru nanocompozite pe baza de PPy si fluid magnetic

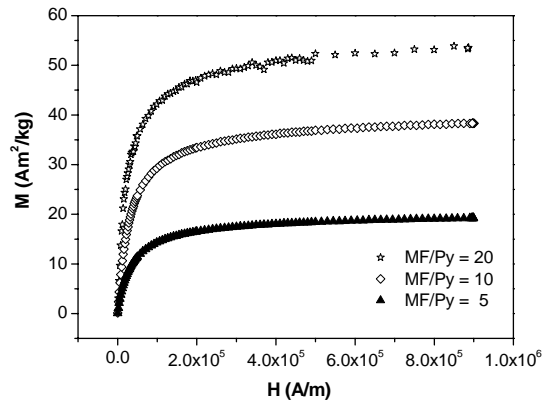


Fig. 6 Dependenta magnetizarii de campul magnetic aplicat pentru nanocompozite preparate la rapoarte diferite MF/Py

Tabelul II

Proba	MF/Py (v/v)	Timp polim. (h)	M _S (Am ² /kg)	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
PPyF1	2	6	-	3 x 10 ⁻³
PPyF2	20	6	53	10 ⁻⁴
PPyF3	10	6	35	6 x 10 ⁻²
PPyF4	5	6	17.3	1
PPyF5	20	12	38.7	8 x 10 ⁻⁴
PPyF6	20	20	15.9	3 x 10 ⁻¹
PPyF-CNT	2	6	8.8	1

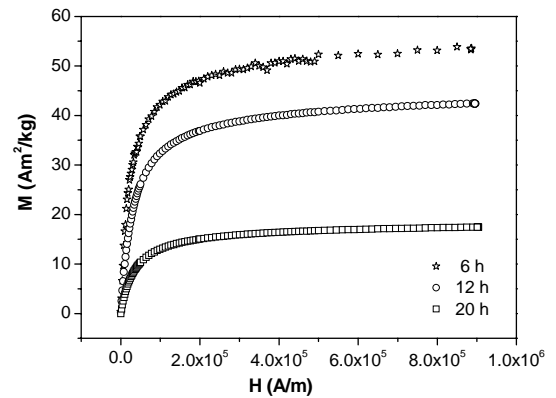


Fig. 7 Dependenta magnetizarii de campul magnetic aplicat pentru nanocompozite obtinute la diferite valori ale timpului de polimerizare.

Rezultatele obținute până în prezent conduc la concluzia că proprietățile magnetice și electrice ale nanocompozitelor pe baza de PPy și nanoparticule magnetice pot fi modificate controlat prin variația parametrilor de sinteză.