

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-29-33

Г.Ю. Юрков¹, С.В. Кондрашов¹, И.Д. Краев¹**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Рассматривается возможность создания композиционных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц и матрицы полиэтилена высокого давления, приведены данные по структуре созданных композиций. Исследуемые кобальтсодержащие образцы синтезированы из формиата кобальта методом термического разложения металлсодержащих соединений. Для определения состава синтезированных образцов и размера наполнителей использованы: просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, электронография и энергодисперсионный анализ.

Проведены экспериментальные исследования образцов на основе кобальтсодержащих наночастиц с целью определения магнитных и радиоэкранирующих свойств материала. Исследовано влияние термообработки материалов на магнитные свойства наноконпозиций. Для полученных образцов проведены измерения коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны.

Ключевые слова: кобальт, функциональные наночастицы, радиоэкранирующие материалы, магнитные свойства, морфология.

The article considers the possibility of creating composite materials based on cobalt nano-particles and matrix density polyethylene, data on the structure created compositions are given. The tested cobalt-containing samples were synthesized from cobalt formiate by thermal decomposition of metal compounds. To determine the composition of the synthesized samples and the size of fillers were used: transmission electron microscopy, X-ray diffraction, electron diffraction and energy dispersive analysis.

In order to determine magnetic and radio shielding properties of the material experimental studies of the samples on the basis of cobalt nanoparticles were carried out. The effect of materials heat treatment on magnetic properties of nanocompositions was investigated. For the obtained samples reflection coefficients and weakening power of the electromagnetic wave were measured.

Keywords: cobalt, functional nanoparticles, radio-shielding materials, magnetic properties, morphology.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Среди приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий существенная роль отведена созданию композиционных материалов конструкционного назначения на полимерной основе, в том числе содержащих наноразмерные наполнители и обладающих повышенными физико-механическими, эксплуатационными и функциональными свойствами – электропроводящими, магнитными, радиопоглощающими и другими [1–7]. Поэтому задача придания ПКМ функциональных физических и механических свойств с помощью наполнителей, в том числе наноразмерных, при сохранении эксплуатационных характеристик матрицы является крайне актуальной [8–10].

Исследование металлсодержащих наночастиц в матрицах полимеров стимулируется постоянно растущим интересом к данной проблеме во многих областях химии, физики и материаловедения [11–18]. Металлсодержащие полимерные материалы являются предметом интенсивных исследова-

ний в связи с перспективами их использования в различных областях техники и технологии. Для синтеза металл-полимерных композитов можно использовать разные методы: обработку полимерных пленок парами металлов, химические реакции солей металлов в полимерных растворах с последующим выделением соответствующего полимера, полимеризацию металлсодержащих мономерных систем и другие методы [19].

Цель данной работы – создание и исследование наноконпозиций на основе кобальтсодержащих наночастиц, стабилизированных в объеме матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и обладающих рядом функциональных характеристик.

Материалы и методы

Исследуемые кобальтсодержащие образцы синтезированы из формиата кобальта методом термического разложения металлсодержащих соединений в растворе-расплаве (полиэтилен в масле) [20] при температуре 300°C. Полученные



Рис. 1. Внешний вид порошков синтезированного нанокompозита в исходном состоянии (а) и после кратковременного воздействия на образец постоянного магнитного поля (б)

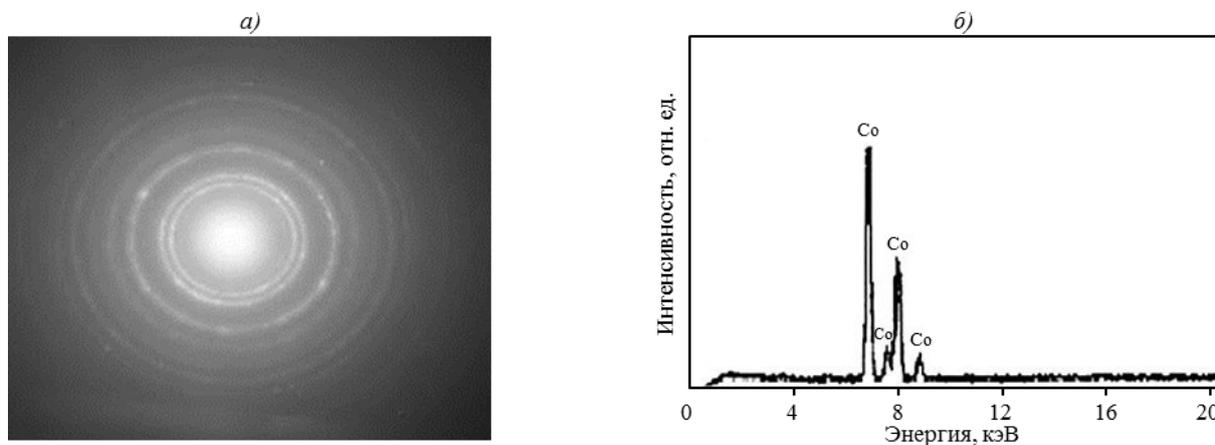


Рис. 2. Электронограмма (а), полученная от кобальтсодержащих наночастиц в объеме полиэтилена, и EDAX-спектр исследованного образца (б)

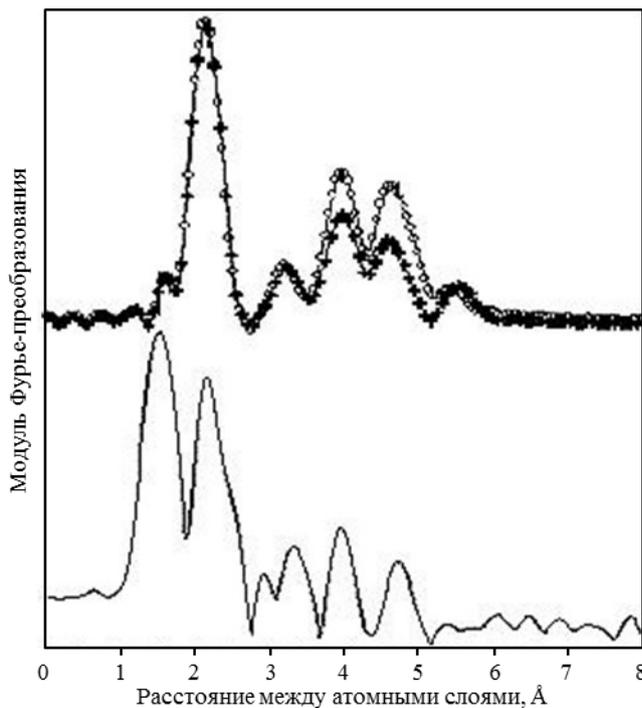


Рис. 3. Модуль Фурье-преобразования EXAFS-функции Co K-края для кобальтсодержащих наночастиц в объеме полиэтилена, синтезированных из формиата кобальта (—), и модельных EXAFS-функций Co со структурами *fcc* (○) и *hcp* (+)

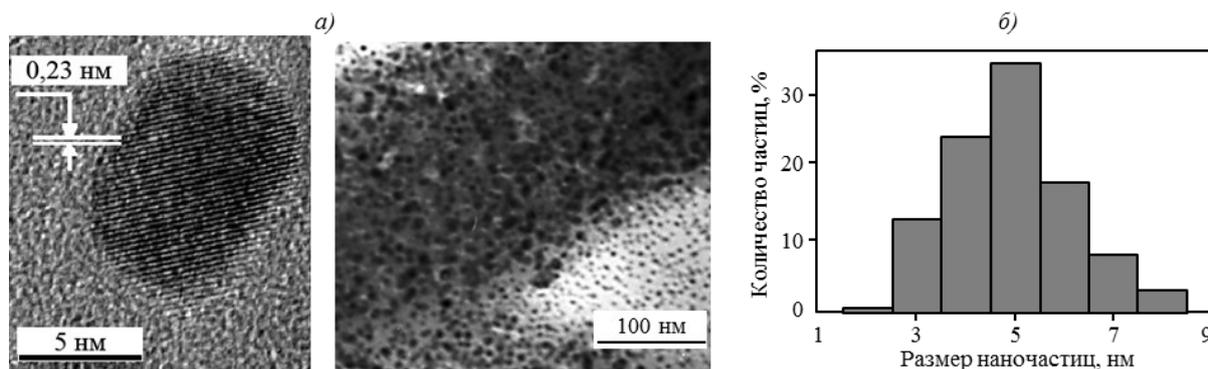


Рис. 4. Микрофотография высокого разрешения (а), полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии наночастиц кобальта в полиэтилене, и распределение наночастиц по размеру (б)

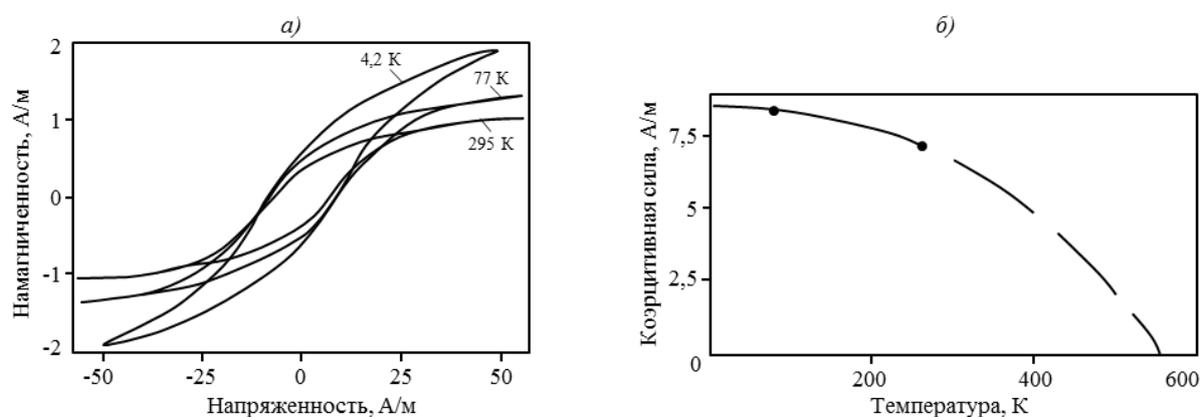


Рис. 5. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля образцов композиционных наноматериалов на основе кобальтсодержащих наночастиц (а) и температурная зависимость (б) коэрцитивной силы для образца, содержащего 4% (по массе) наночастиц Со в полиэтиленовой матрице (температура блокировки $T_b=560$ К)

материалы представляли собой порошки черного цвета (рис. 1, а), которые легко откликнулись на воздействие магнитного поля, в результате чего распределение образца происходило вдоль силовых линий магнитного поля (рис. 1, б).

Переработку порошка в блочные образцы необходимой формы и размера осуществляли методом горячего прессования при температурах 200–300°C с усилием пресса 3–8 кН.

Для определения состава синтезированных образцов и размера наполнителей использовали: просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, электронографию и энергодисперсионный анализ. На дифрактограммах образцов наблюдали интенсивные рефлексы, относящиеся к матрице полиэтилена высокого давления, и мало интенсивные сильно уширенные рефлексы, относящиеся к металлсодержащим наночастицам. К сожалению, эти факторы препятствуют однозначному определению состава наночастиц методом РФА. Однако исследования, проведенные с помощью электронографии и энергодисперсионной спектроскопии, а также метода Extending X-Ray absorption fine structure (EXAFS), показали, что в синтезированных образцах лока-

лизуются частицы состава, близкого к металлическому кобальту (рис. 2 и 3). При этом средний размер частиц, локализованных в объеме полиэтилена, не превышает 5 нм, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4).

На рис. 5 представлены полученные на вибрационном магнетометре петли гистерезиса образцов композиционных наноматериалов на основе кобальтсодержащих наночастиц, стабилизированных в объеме матрицы ПЭВД. Величины коэрцитивной силы и остаточной намагниченности (при комнатной температуре) составляют соответственно 42,2 кА/м и 0,35 мВ/атом (магнетон Бора/атом) для образца с содержанием кобальта в композите 4% (по массе). Таким образом, полученные композиционные материалы являются материалами с наноразмерными ферромагнитными включениями.

Значения остаточной намагниченности, намагниченности в магнитном поле напряженностью 360 А/м, коэрцитивной силы при комнатной температуре и при 100°C для исходного и прокаленного образцов представлены в таблице.

Влияние термообработки материалов на магнитные свойства нанокomпозиций

Состояние образца	Коэрцитивная сила, кА/м, при температуре испытания, °С		Остаточная намагниченность	Намагниченность в магнитном поле напряженностью 360 А/м
	25	100		
В исходном состоянии	42,2	42,2	0,35	1,05
После прокаливания при 280°С в течение 30 мин	42,2	42,2	0,62	1,96

Результаты

Абсолютное значение намагниченности для кобальтсодержащих наночастиц в образце составило $1,93 \mu_B/\text{атом}$, что превосходит значение для объемного кобальтового материала ($1,7 \mu_B/\text{атом}$). Константа магнитной анизотропии кобальтсодержащих наночастиц на один порядок превосходит аналогичное значение для компактного материала: $\sim 6,0 \cdot 10^6$ и $\sim 0,4 \cdot 10^6$ Дж/м³ соответственно. При этом, основываясь на данных магнитосилового микроскопии, распределение магнитных наночастиц по объему композита равномерное.

Исследовано влияние термообработки материалов на магнитные свойства нанокomпозиций (см. таблицу). Полученные значения свидетельствуют о том, что нагрев образцов до 280°С не сказывается на значении коэрцитивной силы, при этом происходит увеличение остаточной намагниченности кобальтсодержащих наночастиц.

В данной работе удалось получить блочные образцы композитов на основе кобальтсодержащих наночастиц с максимальным содержанием кобальта 25–40% (по массе). Для полученных образцов проведены измерения коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны (ЭМВ) квазиоптическим методом

на частоте 30 ГГц при длине волны 1 см. Для композитов характерен монотонный рост коэффициента ослабления мощности ЭМВ от концентрации наполнителя, что свидетельствует о наличии поглощения электромагнитной волны. Возможным механизмом поглощения являются потери на перемагничивание и кольцевые токи в металлическом ядре наночастиц. Коэффициент ослабления мощности электромагнитной волны на частоте 30 ГГц достигал значения 77 дБ/см. Для полученных образцов также характерно низкое значение удельного объемного сопротивления: $\sim 10^2$ Ом·м. Снижение удельного объемного сопротивления образцов при введении наночастиц в полимерную матрицу можно объяснить перестройкой структуры полимера.

Обсуждение и заключения

Разработана технология создания наноматериалов на основе кобальтсодержащих наночастиц. Исследованы основные электрофизические характеристики. Показано, что данные материалы являются перспективными для разработки эффективных широкополосных поглотителей электромагнитных волн с регулируемым в широких пределах электрическими и магнитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
4. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. III. №1. С. 5–11.
5. Беляев А.А., Кондрашов С.В., Лепешкин В.В., Романов А.М. Радиопоглощающие материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 348–352.
6. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т. Исследование механизма влияния углеродных нанотрубок на физико-механические свойства нанокomпозитов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 353–359.
7. Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А. и др. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиозащитные и электропроводящие свойства нанокomпозитов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 35–42.
8. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 277–286.
9. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
10. Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е. и др. Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).

11. Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Колесов В.В. и др. Композиционный материал на основе железосодержащих наночастиц для применения в задачах электромагнитной совместимости //Радиотехника и электроника. 2012. Т. 57. С. 597–608.
12. Drmota A., Koselj J., Drogenik M., Znidarsic A. Electromagnetic wave absorption of polymeric nanocomposites based on ferrite with a spinel and hexagonal crystal structure //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. V. 324. P. 1225–1229.
13. Shcherbakova G., Storozhenko P., Blokhina M. et al. Nanometallocarbosilanes: synthesis, physicochemical properties and structure //Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2014. №8. P. 232–242.
14. Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю. Применение композиционных металл-полимерных наноматериалов для создания комплексных полипропиленовых нитей //Дизайн. Материалы. Технология. 2013. Т. 5. №30. С. 14–16.
15. Юрков Г.Ю., Devlin E., Панчук В.В. и др. Исследование композита на основе железосодержащих наночастиц, сформированных в полиэтиленовой матрице //Физика твердого тела. 2013. Т. 55. №9. С. 1830–1833.
16. Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К. и др. Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и наноразмерного оксида церия //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №7–8. С. 31–35.
17. Yurkov G.Yu., Fionov A.S., Kozinkin A.V. et al. Synthesis and physicochemical properties of composites for electromagnetic shielding applications: a polymeric matrix impregnated with iron- or cobalt-containing nanoparticles //Journal of nanophotonics. 2012. V. 6 (1). P. 061717-1–061717-21.
18. Yurkov G.Yu., Kozinkin A.V., Koksharov Yu.A. et al. Synthesis and properties of rhenium-polyethylene nanocomposite //Composites. Part B. Engineering. 2012. V. 43. №6. P. 3192–3197.
19. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
20. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers //International Journal of Materials and Product Technology. 2005. V. 23. №1–2. P. 2–25.