

На правах рукописи

Кириллов Владислав Евгеньевич

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ
НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Научный руководитель: **Юрков Глеб Юрьевич**
доктор технических наук, профессор РАН,
иностраный член Академии наук Абхазии

Официальные
оппоненты: **Шевченко Виталий Георгиевич**
доктор химических наук, Лаборатория структуры
полимерных материалов Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
главный научный сотрудник

Горин Дмитрий Александрович
доктор химических наук, профессор, Центр фотоники
и фотонных технологий Сколковского института
науки и технологий (Сколтеха), профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2026 г. в __ ч. __ мин. на
заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского
центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ
РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
ФИЦ ХФ РАН: <https://www.chph.ras.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.243.01
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Полимерные материалы широко используются в различных прикладных областях. Расширение спектра их применения возможно за счёт создания композиций, содержащих различные наполнители. Особый интерес представляют композиционные материалы с наноразмерными металлсодержащими наполнителями. Такие материалы обладают широким набором химических, физических и механических характеристик.

Наночастицы со структурой ядро-оболочка обладают специфическими свойствами, значительно отличающимися от объемных материалов. Различие в химическом составе ядра и оболочки наночастиц позволяет варьировать их магнитные, электрические и оптические свойства, что позволяет расширить применение композиционных материалов, содержащих такие наночастицы. Агрегация и окисление наночастиц негативно влияют на их свойства, поэтому требуется их стабилизация. Стабилизация наночастиц может быть осуществлена, как в объеме, так и на поверхности полимерных матриц. В связи с этим является актуальным создание новых полимерных композиционных материалов с заданными функциональными свойствами, содержащих наночастицы со структурой ядро-оболочка и изучение их структуры и свойств.

Цель диссертационной работы

Синтез металлсодержащих наночастиц и их применение для создания полимерных композиционных материалов с заданными функциональными свойствами.

Задачи диссертационной работы

1. Синтезировать полимерные композиционные материалы с эффективно стабилизированными наноразмерными наполнителями методом одностадийного синтеза;
2. Исследовать структуру полученных нанокомпозитов с использованием комплекса физико-химических методов, включающего в себя просвечивающую (ПЭМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), рентгенофазовый

анализ (РФА), а также спектроскопические методы анализа: XAS (XANES/EXAFS), ЭПР, мессбауэровскую спектроскопию;

3. Определить магнитные и электрофизические свойства полученных нанокомпозитов, а также изучить их поведение в микроволновом диапазоне;

4. Получить комплексные полимерные волокна на основе синтезированных нанокомпозитов;

5. Исследовать структурные и прочностные характеристики комплексных волокон, изучить их электрофизические свойства и биоцидность;

6. Установить взаимосвязь между структурой нанокомпозитов и проявляемыми ими свойствами.

Научная новизна работы

Синтезирован и охарактеризован широкий спектр композитов, содержащих наночастицы Pd, Au, Ag, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, Cu как моно-, так и биметаллических составов. Установлен фазовый состав и локальное окружение атомов синтезированных наноразмерных наполнителей, в том числе описана сложная структура биметаллических наночастиц, таких как FeMn и CoFe. Найден ряд специфических физических свойств у наночастиц.

Были получены композиционные материалы, которые в дальнейшем использовались в качестве модификаторов полипропиленовых моноволокон. Это позволило получить комплексные нити с барьерными антимикробными свойствами, эффективно подавляющие рост патогенных микроорганизмов, что делает их перспективными для медицинского применения.

Экспериментально доказано, что выбор полимерной матрицы является ключевым фактором, определяющим конечные физико-химические свойства нанокомпозита, что позволяет рассматривать полимер не как пассивный носитель, а как активный регулятор структуры и функциональных свойств наночастиц.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные и зависимости могут быть использованы при прогнозировании свойств (например, магнитных, электрофизических, биоцидных и др.) гибридных полимерных нанокомпозиционных материалов.

Результаты работы имеют практическую значимость для создания изделий из полимерных композитов, модифицированных наночастицами со строением ядро-оболочка. Их использование в качестве модификаторов полимерных волокон является более технологичным, что может представлять интерес для промышленного производства нитей и тканей с улучшенными свойствами на их основе.

Методология и методы исследования

Полимерные композиционные материалы были синтезированы одностадийным методом.

Структуру и морфологию металлсодержащих наночастиц в композиционных материалах исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопах JEOL JEM-1011, Philips Tecnai F30 и CM120 Super Twin, а также сканирующей электронной микроскопии на микроскопах Phenom ProX и JEOL JSM 6380 LA.

Фазовый состав материалов определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и ДРОН (НП «Буревестник»). Локальное окружение атомов металлов изучали методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) на станциях Сибирского и Курчатовского синхротронных центров. Дополнительно применяли спектроскопию электронного парамагнитного резонанса на спектрометре Varian E-4 и мессбауэровскую спектроскопию на приборе MC1104Em.

Электрофизические свойства (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, объемное сопротивление) измеряли с помощью цифрового LCR-метра Agilent E4980A и электрометрического вольтметра Agilent 4339B. Поглощение электромагнитного излучения в диапазоне 30 ГГц оценивали квазиоптическим методом на измерителе P2-65 (НПП «Элмика»).

Магнитные свойства материалов исследовали на вибрационном магнитометре PARC 155 (EG&G), а наиболее перспективные образцы дополнительно анализировали на сверхпроводящем (SQUID) магнитометре MPMS 2 (2G Enterprises).

Субмолекулярную структуру волокон изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1. Прочностные характеристики нитей определяли на разрывной машине 2099P-5 («АСМА-прибор»), а моноволокон на микроразрывной машине Favimat (Textechno). Поверхностное электрическое сопротивление нитей измеряли прибором ИЭСН-1 (Метротекс).

Биоцидные свойства материалов оценивали по стандарту ASTM E 2149 в отношении тестовых культур *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans*.

Положения, выносимые на защиту

1. Синтез наночастиц со структурой ядро-оболочка и их эффективная стабилизация.
2. Исследование структуры полученных полимерных нанокомпозиционных материалов комплексом методов, определение их состава и строения.
3. Исследование магнитных, электрофизических, прочностных, биоцидных и фунгицидных свойств для композиционных материалов и модифицированных ими полимерных волокон.
4. Определение влияния структуры полученных наночастиц на свойства композитов на их основе.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена соблюдением соответствующих методик, использованием современных физико-химических методов исследования и анализом точности измерений. Обоснованность применения методик и результатов работы подтверждается анализом литературных источников. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических

свойствах полимерных композиционных материалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов.

По результатам работы опубликованы 10 статей (из них 9 по теме диссертации в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, в том числе 6 из них в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и WoS), 13 тезисов докладов. Результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных научных конференциях: XXIII–XXVII Научные конференции отдела полимеров и композиционных материалов «Полимеры» (г. Москва, 2022, 2023, 2024, 2025 и 2026 г.), Всероссийская школа молодых ученых «Научные школы большой химической физики» (г. Черноголовка, 2021 г.), IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, 2022 г.), XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2022 г.), Научно-практическая конференция «Фторидные материалы и технологии» (г. Москва, 2024 г.), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория Сириус, 2024 г.), Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием «Текстильная химия: традиции и новации» (г. Иваново, 2025 г.), VI Международная научная конференция «Наука будущего – наука молодых» (г. Саратов, 2025 г.), XXVIII Международный научно-практический форум «SMARTEX–2025» (г. Иваново, 2025 г.).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Работа изложена на 181 странице, содержит 11 формул, 31 таблицу, 87 рисунков, 244 источника цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования наночастиц со структурой ядро-оболочка и их стабилизации в полимерных матрицах для создания функциональных композиционных материалов. Формулируются цель и задачи работы.

В первой главе приведено описание биметаллических наночастиц и их применение в полимерных композиционных материалах. Описаны основные классы наноструктур, методы их химического синтеза и способы стабилизации. Далее рассмотрены полимерные нанокомпозиты: их преимущества, методы получения и области применения. Отдельное внимание уделено модификации полимерных волокон металлсодержащими наночастицами для придания антимикробных, электропроводящих и других функциональных свойств. Завершает обзор описание аналитических методов исследования структуры и свойств нанокомпозитов.

Во второй главе представлена экспериментальная часть исследования: перечислены исходные реагенты и полимеры, приведена общая методика синтеза полимерных композиционных наноматериалов методом «класпол», а также представлен комплекс методов исследования структуры и свойств полученных материалов.

В третьей главе описаны синтез и результаты структурных исследований металлсодержащих композиционных наноматериалов на основе полимерных матриц: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ).

Полимерные матрицы были модифицированы металлсодержащими наночастицами (Pd, Au, Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Ag, ZnS) как моно- так и биметаллических составов методом термического разложения соответствующих прекурсоров в растворе-расплаве полимера в минеральном масле при температурах 250–300 °С и в инертной атмосфере аргона (метод «класпол»).

При использовании ПЭНП и ПЭВП металлсодержащие наночастицы стабилизируются в объеме полимерной матрицы, а в случае УПТФЭ

наночастицы иммобилизируются на поверхности микрогранул полимера. Для синтеза композиционных материалов составов ПЭНП+ZnS и ПЭНП+CuAg использовали полиольный метод получения наночастиц с их последующим введением в матрицу посредством экструзии.

Концентрация наноразмерного наполнителя варьировалась в диапазоне от 1 до 20 мас.%, что позволило получить стабильные композиционные материалы с контролируемым размером и распределением наночастиц. Комплексное исследование структуры полученных нанокомпозитов выявило существенное влияние природы прекурсора, условий синтеза и типа полимерной матрицы на размер, морфологию и строение наночастиц.

Палладийсодержащие нанокомпозиты. Наночастицы палладия имеют сферическую форму и размер в диапазоне 6,5–7,5 нм, увеличивающийся с ростом концентрации металла от 1 до 20 мас.%. По данным РФА и EXAFS-спектроскопии, частицы обладают структурой типа «ядро–оболочка»: металлическое ядро с ГЦК-решеткой (межатомное расстояние Pd–Pd 2,74–2,75 Å) окружено тонкой оксидной оболочкой (Pd–O 1,93–1,96 Å). Координационные числа в первой сфере (5,7–7,0) существенно ниже, чем в объемном палладии (12), что отражает высокую долю поверхностных атомов. Спектры ЭПР подтверждают неоднородную электронную структуру, обусловленную различием релаксационных свойств ядра и оболочки.

Золотосодержащие нанокомпозиты. Наночастицы золота равномерно диспергированы в матрице и характеризуются узким распределением по размерам со средним диаметром ≈ 50 нм. Кристаллическая структура соответствует ГЦК-решетке объемного золота (межатомные расстояния 2,86 и 4,02 Å). Спектры XANES практически идентичны спектру золотой фольги, что свидетельствует о металлическом состоянии атомов. Незначительное снижение координационного числа в образце с 5 мас.% золота указывает на легкую деформацию решетки на поверхности наночастиц.

Марганецсодержащие нанокомпозиты. Структура наночастиц марганца существенно зависит от типа полимерной матрицы. В ПЭНП формируются

наночастицы размером $(5,0 \pm 0,9)$ нм с кластероподобной структурой, близкой к молекулярному комплексу $Mn_{12}O_{12}$: наблюдается неоднородное распределение длин связей Mn–O ($1,87$ – $1,90$ Å) и уширение координационных сфер. В УПТФЭ образуются более крупные частицы (10–20 нм) с упорядоченной кристаллической структурой кубического оксида марганца(II) (MnO). XANES-спектроскопия подтверждает степень окисления марганца +2. Для наночастиц в УПТФЭ зафиксировано укорочение связи Mn–O до $2,15$ Å (против $2,21$ Å в объемном MnO) при сниженных координационных числах, что характерно для поверхностной разупорядоченности наноразмерных систем.

Никельсодержащие наноконпозиты. Средний размер наночастиц варьируется в диапазоне от $3,5$ до 8 нм и определяется природой прекурсора: формиат – 4 нм, ацетат – $3,5$ нм, оксалат – 8 нм, аммиакат – 5 нм. На основании данных РФА и ПЭМ предложена модель «ядро–оболочка», где ядро представлено металлическим никелем, а оболочка – оксидом никеля (Ni_2O_3). В зависимости от природы исходного металлсодержащего соединения наблюдалась разница в концентрациях металлической и оксидной компонент. В отдельных случаях зафиксировано взаимодействие с фторсодержащей матрицей с формированием смешанной оболочки (оксид/фторид никеля).

Наноконпозиты, содержащие наночастицы ZnS. Наночастицы обладают сферической морфологией и кристаллической структурой вюрцита. Размер частиц зависит от типа полимерной матрицы: 25 нм для композита на основе УПТФЭ и 15 нм для ПЭНП. ЭДС-анализ выявил присутствие кислорода в образце ПЭНП+ZnS, что свидетельствует об окислении на промежуточной стадии синтеза. Различия в интенсивности сигналов цинка и серы указывают на поверхностную локализацию наночастиц при использовании УПТФЭ и ее инкапсуляцию в объеме ПЭНП.

Наноконпозиты, содержащие наночастицы FeMn. Наночастицы размером 5 – 6 нм получены термическим разложением карбониллов металлов. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XANES/EXAFS) и

мессбауэровская спектроскопия выявили существенное влияние стехиометрии на фазовое состояние (табл. 1 и 2).

Табл. 1. Структурные данные ближайшего атомного окружения Fe, полученные из многосферной подгонки EXAFS

Образец	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	КС	Q*, %
1 (Fe:Mn = 9:1)	2,4	1,95	0,0037	Fe–O (оксид)	3,1
	0,3	2,55	0,0055	Fe–Fe (α -Fe)	
	1,0	3,04	0,0055	Fe–O (оксид)	
2 (Fe:Mn = 8:2)	2,0	1,96	0,0037	Fe–O (оксид)	2,8
	1,0	2,12	0,0037	Fe–O (оксид)	
	1,2	2,60	0,0055	Fe–Fe (α -Fe)	
	0,5	3,09	0,0055	Fe–O (оксид)	

N – координационное число, R – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция невязки.

Табл. 2. Параметры мессбауэровских спектров образцов нанокomпозитов ПЭНП+FeMn

Образец	Компоненты	$\delta \pm 0,002,$ мм/с	$\Delta/\epsilon \pm 0,02,$ мм/с	H $\pm 1,$ кЭ	$\Gamma \pm 0,02,$ мм/с	A $\pm 1,$ %
1 (Fe:Mn = 9:1)	D1	0,34	0,70		0,53	52
	D2	0,34	1,11		0,53	48
2 (Fe:Mn = 8:2)	S	-0,01	0,01	326	0,33	17
	D1	0,35	0,81		0,56	59
	D2	0,34	1,23		0,56	24

δ – изомерный сдвиг, ϵ – квадрупольный сдвиг Δ – квадрупольное расщепление, H – сверхтонкое магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ – ширина линии, A – площадь компонент.

При соотношении Fe:Mn = 9:1 железо находится преимущественно в оксидной форме Fe_2O_3 , марганец – в виде Mn_2O_3 (степень окисления +3). Увеличение содержания марганца (Fe:Mn = 8:2) приводит к формированию сложной трехслойной структуры $\alpha\text{-Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$: металлическое ядро ($\approx 17\%$ $\alpha\text{-Fe}$) защищено от окисления промежуточным оксидным слоем и поверхностной оболочкой из оксида марганца.

Сегрегация марганца на поверхность обусловлена большей теплотой образования Mn_2O_3 по сравнению с Fe_2O_3 , что препятствует проникновению кислорода к металлическому ядру.

Наноконпозиты, содержащие наночастицы CoFe. Наночастицы размером 10,9 нм синтезированы в «кипящем слое» микрогранул политетрафторэтилена. Анализ EXAFS (рис. 1) показал отсутствие металлического железа и формирование химической связи с матрицей. Предложена модель строения наночастиц, согласно которой ядро частицы представлено металлическим кобальтом, а оболочка состоит из дифторида железа (FeF_2 , 79%) и оксида железа (γ - Fe_2O_3 , 21%). Образование фторидной фазы свидетельствует о частичном дефторировании поверхности полимера в процессе синтеза.

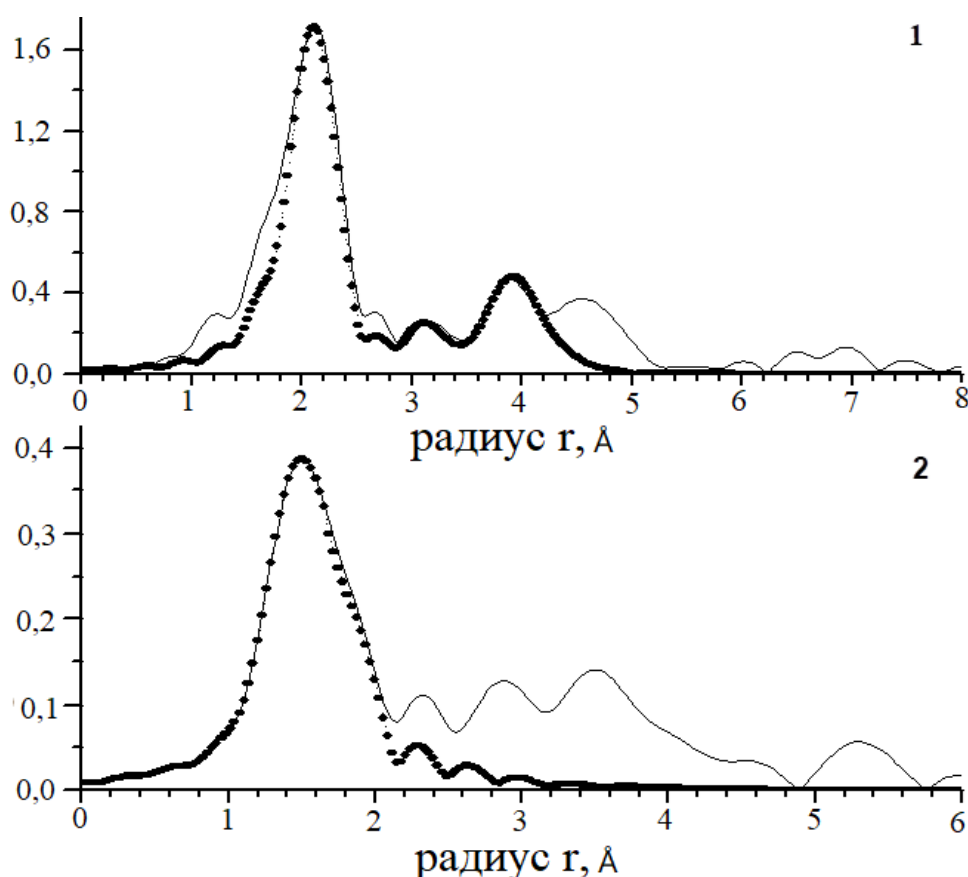


Рис. 1. МФП EXAFS-функций К-края Co (1) и К-края Fe (2) наночастиц CoFe

Наноконпозиты, содержащие наночастицы CuAg. Биметаллические наночастицы размером ≤ 20 нм получены полиольным методом. По данным ПЭМ

и РФА реализована структура типа «ядро–оболочка» (Cu@Ag). На дифрактограммах фиксируются только рефлексы серебра, что подтверждает экранирование медного ядра серебряной оболочкой, предотвращающей окисление меди на воздухе. ЭДС-анализ выявил незначительное поверхностное окисление частиц на стадии введения в матрицу.

Таким образом, установлено, что уменьшение размера наночастиц сопровождается снижением координационных чисел и увеличением фактора Дебая–Валлера, что отражает рост доли поверхностных атомов и усиление размер-зависимых эффектов. Формирование структуры «ядро–оболочка» характерно для систем с высокой склонностью к окислению (Pd, Ni), тогда как благородные металлы (Au) сохраняют металлическое состояние. Показано, что в биметаллических системах возможно целенаправленное формирование многослойных структур за счет различия в термодинамических характеристиках оксидов и взаимодействия с полимерной матрицей. Использование УПТФЭ приводит к формированию фторидной компоненты в наночастицах, преимущественно в её оболочке, тогда как в полиэтиленовой матрице в основном образуются наночастицы оксидов металлов или частицы с металлическим ядром, покрытые оксидной или карбидной оболочкой. Выбор полимерной матрицы и метода синтеза позволяет целенаправленно регулировать размер и состав наночастиц, а следовательно, и их свойства.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования электрофизических и магнитных свойств композитов.

Электрофизические свойства композитов изучали на спрессованных таблетках с использованием комплекса методов, апробированных для металлсодержащих систем. В ходе работы были определены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, удельное объемное сопротивление, магнитные характеристики, а также параметры взаимодействия с микроволновым излучением. Особое внимание уделено композитам, содержащим благородных металлы.

Палладийсодержащие нанокompозиты. Введение наночастиц Pd (концентрация от 10 до 20 мас.%) приводит к снижению удельного объемного сопротивления с $2,0 \cdot 10^{15}$ до $3,2 \cdot 10^{12}$ Ом·м и росту диэлектрической проницаемости при 1 кГц с 3,34 до 4,62. Выраженная частотная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ (рис. 2) свидетельствует о медленных механизмах поляризации, обусловленных неоднородностью наночастиц типа «ядро–оболочка». Снижение ρ_v объясняется туннельным и прыжковым механизмами проводимости. В СВЧ-диапазоне (30 ГГц) коэффициент потерь составляет 3–10%.

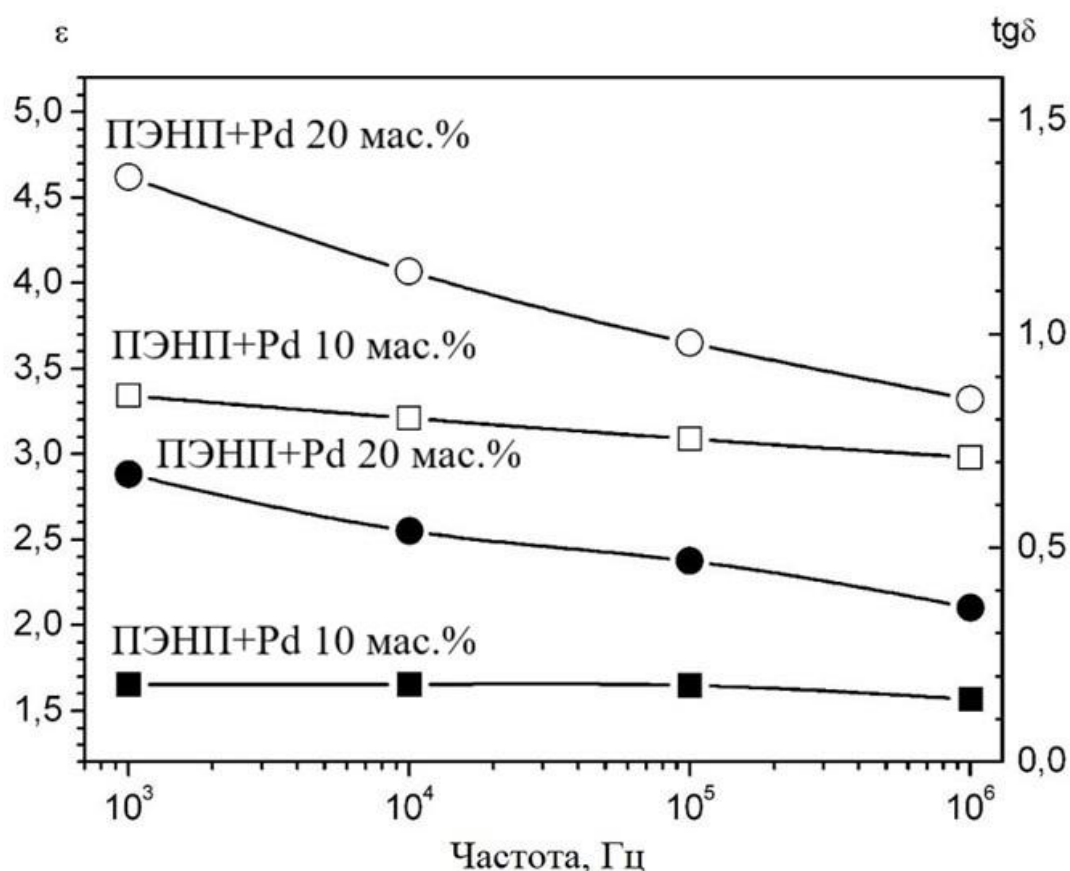


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь композитов ПЭНП+Pd. Черные символы – $\text{tg}\delta$. Белые символы – ϵ

Золотосодержащие нанокompозиты. Наночастицы золота (концентрация от 5 до 10 мас.%) оказывают слабое влияние на электрофизические свойства: ρ_v снижается незначительно (до $4,0 \cdot 10^{15}$ Ом·м), ϵ слабо зависит от частоты. Тангенс угла потерь имеет максимум при 10^4 Гц (рис. 3). В СВЧ-диапазоне потери не превышают 2%.

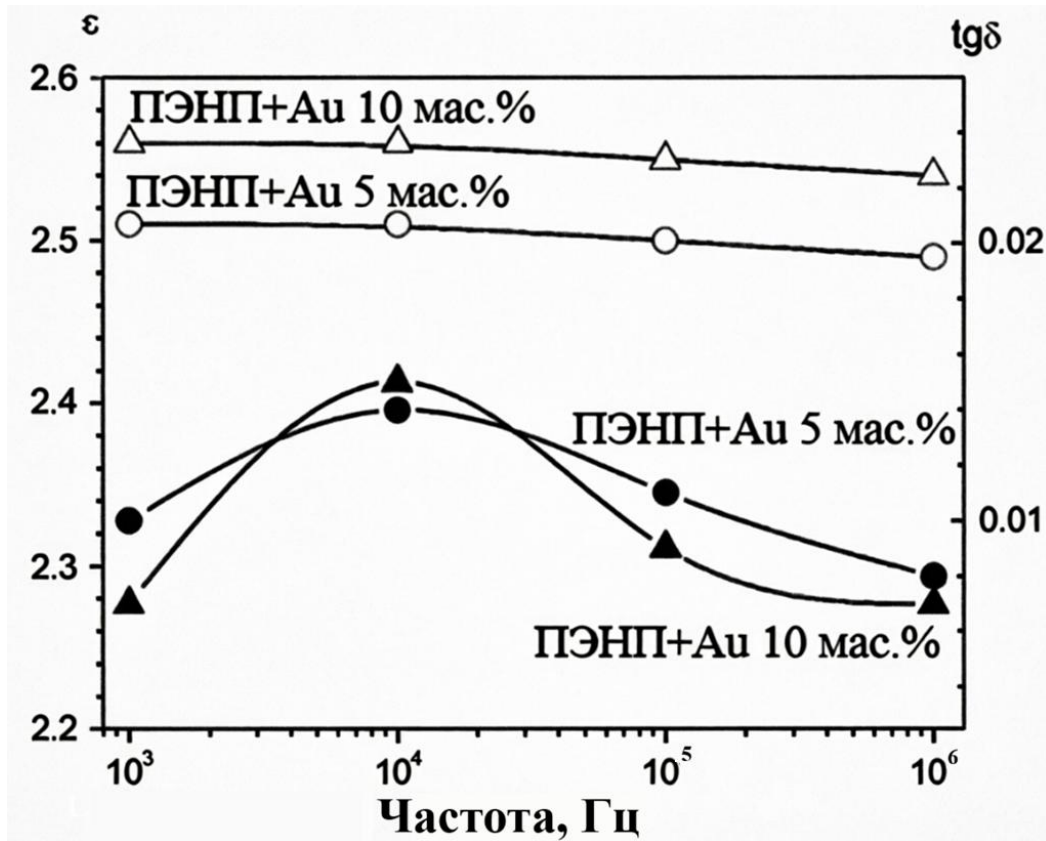


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь композитов ПЭНП+Au. Черные символы – $\text{tg}\delta$. Белые символы – ϵ

Таким образом, палладий гораздо сильнее влияет на проводимость композитов по сравнению с золотом, что обусловлено разной эффективностью формирования проводящих путей. Оба типа материалов имеют диэлектрические характеристики, которые позволяют использовать данные композиции в компонентах материалов с управляемыми электрофизическими свойствами.

Также в ходе работы было изучено поведение синтезированных нанокompозитов в магнитном поле. Результаты исследования приведены ниже:

Палладийсодержащие нанокompозиты. Исследование магнитной восприимчивости композитов с наночастицами палладия (10–20 мас.%) показало линейную зависимость намагниченности от поля, характерную для парамагнетиков. Удельная магнитная восприимчивость снижается с ростом концентрации металла: от $-0,63 \cdot 10^{-9}$ м³/кг (10 мас.%) до $-0,23 \cdot 10^{-9}$ м³/кг (20 мас.%), что согласуется с парамагнитной природой объемного палладия ($\chi_{\text{уд}} =$

$5,33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$) и подтверждает отсутствие ферромагнитных примесей в синтезированных наночастицах.

Золотосодержащие наноконпозиты. Исследование магнитной восприимчивости золотосодержащих композитов показало картину, идентичную палладиевым системам: линейная зависимость $M(H)$ и параметр регрессии $A \neq 0$ в слабых полях, что характерно для парамагнитного отклика (рис. 4).

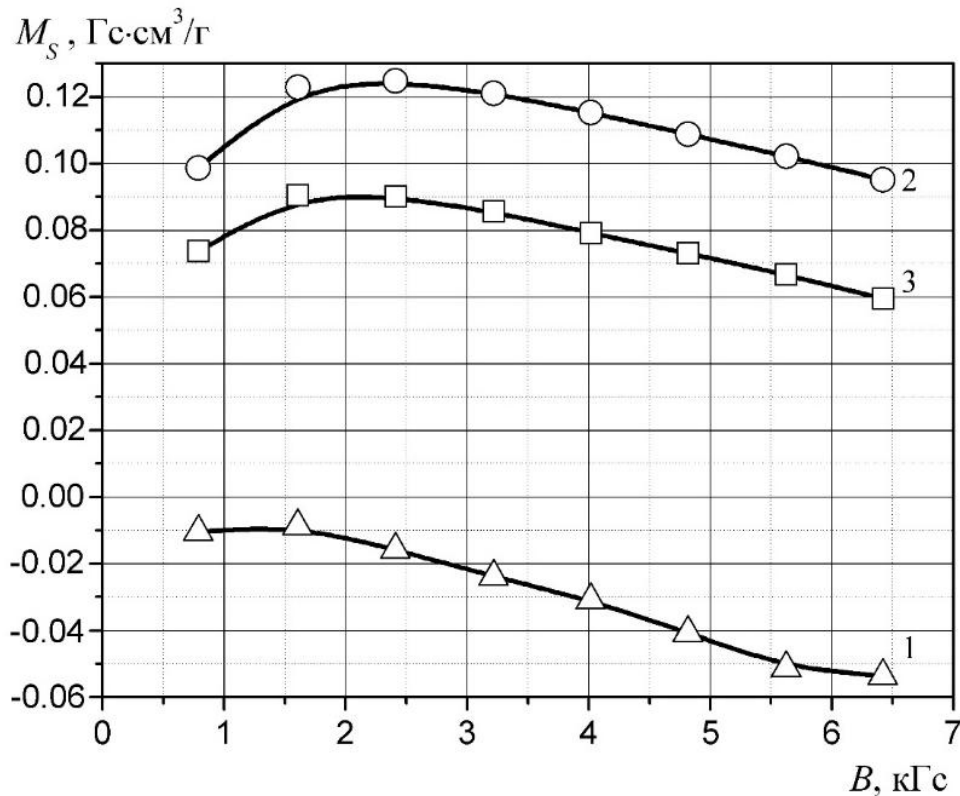


Рис. 4. Кривые намагниченности образцов: 1 – ПЭНП; 2 – ПЭНП+Au 5 мас. %; 3 – ПЭНП+Au 10 мас. %

Данный результат является нетривиальным, поскольку объемное золото является диамагнетиком ($\chi = -0,142 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$). Наблюдаемое anomальное поведение объяснено проявлением поверхностного орбитального магнетизма наночастиц: градиент потенциала на границе «наночастица–полимер» локализует электроны проводимости, а сильное спин-орбитальное взаимодействие на поверхности золота формирует гигантские орбитальные

моменты, способные откликаться на внешнее магнитное поле. Эффект впервые продемонстрирован для композитов на основе ПЭНП.

Марганецсодержащие нанокompозиты. Магнитные свойства существенно зависят от природы окислителя, использованного при синтезе. Образцы, полученные с применением KMnO_4 , демонстрируют ферромагнитное поведение при $T < 40$ К с коэрцитивной силой $H_c = 600$ Э (при 32 К). Структурный анализ (EXAFS) подтвердил формирование кластеров типа $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ (размер ~ 5 нм), для которых характерно сочетание ферро- и антиферромагнитных взаимодействий. В матрице УПТФЭ формируются более крупные частицы состава MnO (10–20 нм), проявляющие суперпарамагнетизм при 300 К и переход к ферромагнитному упорядочению при охлаждении ниже 40 К.

Никельсодержащие нанокompозиты. Магнитное поведение системы определяется природой прекурсора. При использовании аммиака, ацетата или формиата никеля наночастицы проявляют ферромагнитные свойства ($H_c = 40$ –100 Э при 300 К) с температурой блокировки $T_b \approx 340$ –360 К. В случае оксалата никеля наблюдается преимущественно суперпарамагнитный характер намагничивания с $T_b \approx 240$ К. Вероятные причины: магнитная перестройка оксидной фазы, вклад суперпарамагнитной компоненты или наличие нескомпенсированного антиферромагнетика (фторидная фаза).

Нанокompозиты, содержащие наночастицы CoFe . Наночастицы со структурой ядро–оболочка ($\text{Co@Fe}_2\text{O}_3/\text{FeF}_2$, размер ~ 11 нм) демонстрируют ферромагнитный гистерезис в диапазоне 4,2–300 К ($H_c = 300$ –600 Э). Температура блокировки ~ 200 К отнесена к оксидно-фторидной оболочке частиц, тогда как остаточная намагниченность при 300 К обусловлена ферромагнитным кобальтовым ядром. Удельная намагниченность насыщения составляет $38 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (300 К).

Таким образом, выявлена определяющая роль природы прекурсора, полимерной матрицы и условий синтеза в формировании магнитной фазы наночастиц. Полученные материалы перспективны для создания полимерных магнетиков с управляемыми свойствами.

В пятой главе представлены результаты исследования биоцидных свойств нанокomпозиционных материалов и разработки на их основе функциональных полимерных волокон. Основное внимание уделено изучению влияния металлсодержащих наночастиц (Pd, Au, Mn, CuAg, ZnS) на антимикробную активность (табл. 3), структурные, механические и электрофизические характеристики волокон.

Табл. 3. Антимикробная активность полученных нанокomпозитов

Материал	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, %		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
ПЭНП (образец сравнения)	39	46	41
Композит ПЭНП + 1% Au	67	91	95
Композит ПЭНП + 1% Pd	74	97	94
Композит ПЭНП + 0.6% Mn	51	97	94
Композит ПЭНП + 5% CuAg	41	81	55
Композит УПТФЭ + 5% ZnS	49	71	77

В начале были исследованы биоцидные свойства композиционных материалов на основе ПЭНП, модифицированного наночастицами благородных металлов (Pd и Au). Установлено, что введение наночастиц Pd повышает ингибирование *Escherichia coli* до 68–74%, *Staphylococcus aureus* – до 91–97%, *Candida albicans* – до 90–94% (против 39–46% для немодифицированной матрицы). Композиты с наночастицами Au демонстрируют сопоставимую эффективность (67–95% в зависимости от тест-культуры), при этом наиболее выражено подавление грамположительных бактерий, обычно устойчивых к антимикробным агентам.

Для наночастиц Au предложен физический механизм биоцидного действия: деформированная поверхностная решетка частиц изменяет работу выхода электронов, создавая локальное электрическое поле, вызывающее гиперполяризацию пептидогликана клеточной стенки и ее разрыв под действием тургорного давления. Данный механизм не связан с выделением ионов, что исключает развитие резистентности микроорганизмов и подтверждает

перспективность разработанных композитов для создания материалов медицинского назначения. Для подобных материалов данный эффект был обнаружен впервые и имеет теоретическое значение. Однако с практической точки зрения создание изделий на основе материалов, содержащих наночастицы благородных металлов неоправданно с экономической точки зрения. Поэтому полимерные волокна с барьерными свойствами были получены с использованием более доступных марганецсодержащих нанокompозитов.

В результате была разработана технология получения полипропиленовых волокон, модифицированных нанокompозитом ПЭНП+Mn (0,5–7,5 мас.%). Экспериментальная часть работы включала синтез модифицированных смесей методом экструзии с последующим формованием моноволокон из расплава на специализированных лабораторных стендах, имитирующих промышленный процесс. Установлено, что при введении ПЭНП в полипропилен в количествах до 7,5 мас.% наблюдается повышение степени кристалличности полимера (с 0,590 до 0,745) и одновременное уменьшение среднего размера кристаллитов (с 7,84 до 6,70 нм), что объясняется пластифицирующим эффектом ПЭНП с более низкой температурой плавления, способствующим релаксации напряжений при ориентационном вытягивании и формированию более однородной фибриллярной структуры. В отличие от ПЭНП, добавление ПЭВП, несмотря на схожее влияние на кристалличность, приводит к образованию так называемых гель-частиц — непроплавленных включений размером 1–2 мкм, которые нарушают однородность структуры нити, повышают её обрывность при вытяжке и снижают итоговую прочность.

Физико-механические испытания продемонстрировали, что модификация полипропиленовых нитей нанокompозитом ПЭНП+Mn приводит к увеличению удельной разрывной нагрузки до 2,5 раз (рис. 5) при сохранении относительного удлинения, тогда как использование матрицы на основе ПЭВП, напротив, ухудшает прочностные характеристики.

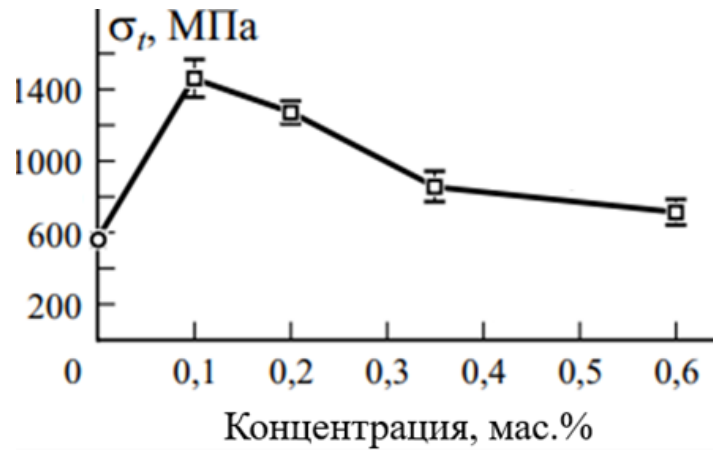


Рис. 5. Влияние концентрации Мп-содержащих наночастиц на прочность при растяжении модифицированных полипропиленовых нитей

Важным результатом стало значительное снижение поверхностного электрического сопротивления модифицированных нитей — на шесть порядков (табл. 4), что превосходит эффективность промышленных антистатических препаратов и объясняется способностью изолированных наночастиц обеспечивать перенос заряда посредством туннельного механизма.

Табл. 4. Влияние наполнения Мп-содержащим композитом на удельное поверхностное электрическое сопротивление полипропиленовой нити

Вид полипропиленовой нити	Поверхностное электрическое сопротивление, Ом
Без наполнителя	$1,5 \cdot 10^{15}$
Нить, наполненная композитом ПЭНП+Мп с концентрацией Мп 0,35 мас. %	$3,6 \cdot 10^9$
Промышленный антистатический препарат	$1,0 \cdot 10^{11}$

Кроме того, полученные нити проявили селективную антимикробную активность: при концентрации наночастиц марганца 0,35–0,6 мас.% подавление жизнедеятельности грамположительной бактерии *S. aureus* и дрожжеподобного грибка *C. albicans* достигало 96–97%, тогда как в отношении грамотрицательной *E. coli* эффект был значительно слабее (~50%), что, вероятно, связано с различиями в строении клеточных стенок микроорганизмов.

Также была разработана технология поверхностной модификации полипропиленовых волокон нанокompозитом УПТФЭ+ZnS (размер частиц 10–

40 нм). Установлено, что нанесение покрытия на горячую нить устраняет микродефекты поверхности (рис. 6).

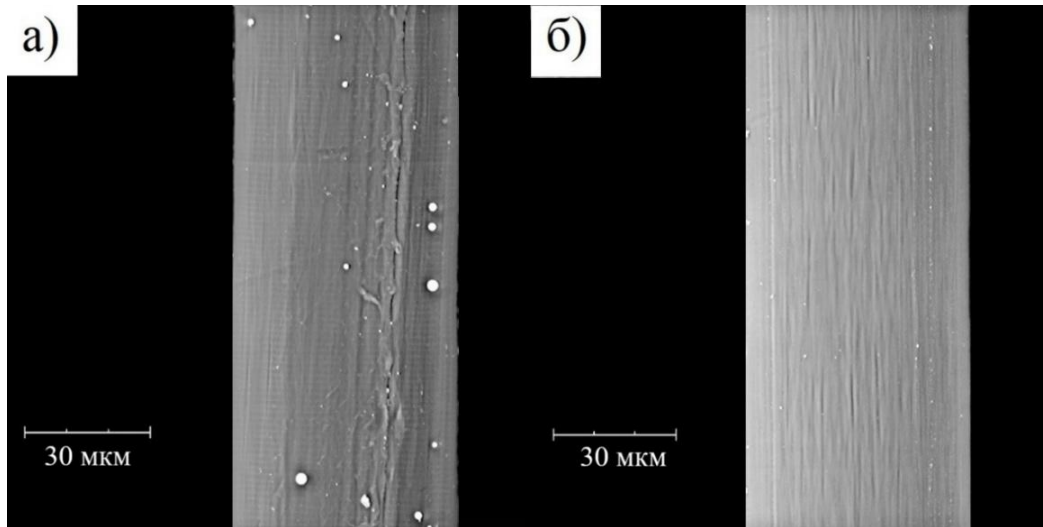


Рис. 6. Микрофотографии поверхности исходного ПП волокна (а) и волокна, модифицированного нанокompозитом УПТФЭ+ZnS (б)

Степень кристалличности полипропилена остается неизменной (51–55%). В результате модуль упругости возрастает на 17% (до 7,7 ГПа), а прочность при разрыве до 620 МПа при сохранении относительного удлинения.

Покрытие обеспечивает бактериостатический эффект (ингибирование *Staphylococcus aureus* до 71%, *Candida albicans* до 77%) и выполняет защитную функцию при переработке, не ухудшая технологических свойств волокна.

Таким образом, разработан комплексный подход к созданию функциональных полимерных волокон с заданными биоцидными, механическими и электрофизическими свойствами. Установлено, что модификация полипропиленовых волокон полученными нанокompозитами позволяет одновременно повысить прочность нитей, снизить поверхностное электрическое сопротивление и обеспечить селективное ингибирование патогенных микроорганизмов. Полученные материалы могут быть рекомендованы для производства медицинской одежды, перевязочных материалов и специальных текстильных изделий с пролонгированной антимикробной защитой.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы полимерные композиционные материалы с металлсодержащими наночастицами одностадийным методом термического разложения прекурсоров при температурах 250–300 °С непосредственно в объеме или на поверхности полимерных матриц. Метод не требует использования дополнительных стабилизаторов и токсичных восстановителей, обеспечивая эффективную стабилизацию наноразмерных наполнителей и предотвращая их агломерацию.

2. Комплексно охарактеризовано электронное и атомное строение полученных наночастиц с использованием методов ПЭМ, РФА, EXAFS/XANES, ЭПР и мессбауэровской спектроскопии. Впервые экспериментально подтверждено формирование трехслойной модели строения в биметаллических частицах FeMn и моделей «ядро-оболочка» для систем Ni и CoFe на поверхности ПТФЭ. Выявлено критическое влияние типа полимерной матрицы на размер частиц.

3. Впервые выявлено специфическое магнитное поведение металлсодержащих наночастиц, стабилизированных полимерными матрицами: установлено образование поверхностных и объемных парамагнитных центров в наночастицах Pd и эффект поверхностного орбитального магнетизма в композитах с золотом. Показано, что условия синтеза определяют тип магнитного поведения получаемых композиционных материалов.

4. Реализованы методы модификации полипропиленовых волокон наночастицами непосредственно на стадии формования из расплава и путем поверхностного нанесения. Доказано, что поверхностное нанесение модификатора на основе УПТФЭ обеспечивает «залечивание» краевых дефектов и рост модуля упругости волокон с 6,6 ГПа до 7,7 ГПа.

5. Установлено, что введение добавок (до 7,5 мас.% ПЭНП) повышает степень кристалличности нитей с 0,590 до 0,745. Удельная разрывная нагрузка модифицированных волокон увеличена более чем в два раза (с 600 МПа по 1450

МПа), количественно охарактеризована биоцидная активность композиционных материалов при низких концентрациях наноразмерного наполнителя (0,35–0,6 мас.%).

б. Установлены корреляционные зависимости между условиями синтеза, структурными характеристиками наночастиц (морфология, тип ядра и оболочки) и функциональными свойствами композитов. Выявленные закономерности позволяют прогнозировать характеристики материалов и адаптировать подходы для целенаправленного синтеза композитов с заданным комплексом свойств.

Результатом работы является комплексное решение задачи создания функциональных полимерных нанокомпозитов и волокнистых материалов нового поколения с регулируемыми свойствами. Разработанные технологические подходы научно обоснованы, экологически безопасны и пригодны для внедрения в существующие промышленные процессы, что открывает перспективы их использования в создании материалов для наноэлектроники, биомедицины, производство защитного текстиля и систем экранирования.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. G.Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, O.V. Shvachko, S.P. Kubrin, E.A. Ovchenkov, M.S. Korobov, **V.E. Kirillov**, A.S. Osipkov, M.O. Makeev, D.S. Ryzhenko, V.I. Solodilov, E.A. Burakova, V.M. Bouznic. One-step synthesis of composite materials based on polytetrafluoroethylene microgranules and Co@Fe₂O₃-FeF₂ nanoparticles // Journal of Applied Polymer Science. 2022. Vol. 139. № 37. Art. e52890.
2. G. Yurkov, Y. Koksharov, A. Fionov, N. Taratanov, V. Kolesov, **V. Kirillov**, M. Makeev, P. Mikhalev, D. Ryzhenko, V. Solodilov. Polymer nanocomposite containing palladium nanoparticles: synthesis, characterization, and properties // Polymers. 2022. Vol. 14. № 18. Art. 3795.

3. G.Y. Yurkov, N.P. Prorokova, A.V. Kozinkin, S.Y. Vavilova, V.I. Solodilov, A.V. Maksimova, V.G. Vlasenko, **V.E. Kirillov**, V.M. Buznik. Polypropylene Filaments Modified with Manganese-Containing Nanoparticles // *Mechanics of Composite Materials*. 2022. Vol. 58. P. 705-718.
4. **V.E. Kirillov**, G.Yu. Yurkov, M.S. Korobov, A.S. Voronov, V.I. Solodilov, V.M. Bouzник. Composite materials based on polytetrafluoroethylene microgranules and nickel-containing nanoparticles: synthesis, composition, and magnetic properties // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2023. Vol. 17. № 6. P. 1346-1354.
5. **В.Е. Кириллов**, Г.Ю. Юрков, Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, А.А. Ашмарин, В.И. Солодилов, А.С. Воронов, Д.А. Звягинцев, В.М. Бузник. Влияние поверхностной обработки композиционных полипропиленовых волокон на их свойства // *Химическая физика*. 2025. Т. 44. № 2. С. 99-110.
6. **В.Е. Кириллов**, Г.Ю. Юрков, А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, Д.А. Звягинцев, А.С. Воронов, В.И. Солодилов, В.М. Бузник. Синтез и магнитные свойства полимерных композитов, содержащих наночастицы марганца // *Химическая физика*. 2025. Т. 44. № 11. С. 57-66.
7. G.Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, A.V. Maksimova, V.G. Vlasenko, S.P. Kubrin, **V.E. Kirillov**, V.I. Solodilov. Preparation and characterization of polyethylene-based composites with iron-manganese "core-shell" nanoparticles // *Journal of Composites Science*. 2025. Vol. 9. № 12. Art. 666.
8. Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, **В.Е. Кириллов**, Г.Ю. Юрков, В.М. Бузник. Полипропиленовые нити, модифицированные при формовании из расплава стабилизированными биметаллическими наночастицами медь-серебро // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. 2025. Т. 69. № 4. С. 69-76.
9. **V.E. Kirillov**, A.S. Fionov, Yu.A. Koksharov, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko, N.A. Taratanov, V.G. Yurkov, V.V. Kolesov, A.S. Voronov, V.I. Solodilov, G.Yu. Yurkov. Gold-containing nanocomposites: a comprehensive study of physical properties and biological activity // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2025. Vol. 19. № 5. P. 1138-1149.