

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

На правах рукописи

Кириллов Владислав Евгеньевич

Функциональные полимерные композиционные материалы с наноразмерными
металлсодержащими наполнителями

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор РАН
Юрков Глеб Юрьевич

Москва 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	9
1 Литературный обзор	9
1.1 Биметаллические наночастицы	9
1.2 Полимерные нанокомпозиты	19
1.3 Полимерные волокна, модифицированные наночастицами	24
1.4 Исследование структуры и свойств нанокомпозитов.....	31
2 Экспериментальная часть.....	48
2.1 Исходные компоненты, их очистка и приготовление	48
2.2 Общая методика синтеза.....	50
2.3 Методы исследований.....	51
3 Синтез и структурные исследования нанокомпозиционных материалов.....	57
3.1 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Pd.....	57
3.2 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Au.....	65
3.3 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Mn	72
3.4 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Ni.....	79
3.5 Композиционные материалы, содержащие наночастицы ZnS	82
3.6 Композиционные материалы, содержащие наночастицы FeMn	86
3.7 Композиционные материалы, содержащие наночастицы CoFe	96
3.8 Композиционные материалы, содержащие наночастицы CuAg	103
4 Электромагнитные свойства нанокомпозиционных материалов.....	107
4.1 Общая методика исследования электромагнитных свойств.....	107
4.2 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Pd.....	108
4.3 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Au.....	111
4.4 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Mn	117
4.5 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Ni.....	122
4.6 Композиционные материалы, содержащие наночастицы CoFe	128

5 Бицидные свойства нанокомпозиционных материалов и полимерных волокон на их основе	130
5.1 Бицидные свойства композиционных материалов, содержащих наночастицы драгоценных металлов	130
5.2 Полимерные волокна, модифицированные композиционными материалами, содержащими наночастицы Mn.....	132
5.3 Полимерные волокна, модифицированные композиционными материалами, содержащими наночастицы ZnS	141
5.4 Полимерные волокна, модифицированные композиционными материалами, содержащими наночастицы CuAg.....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	152
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В течение двух последних десятилетий наночастицы типа ядро-оболочка являются объектом научного и практического интереса, который обусловлен их необычными физическими и химическими свойствами, связанными с высокой долей поверхностных атомов, значительно отличающихся по своим характеристикам от объемных атомов. Наночастицы типа ядро-оболочка позволяют варьировать их магнитные, электрические и оптические свойства в широких пределах путем изменения состава и строения. Эффективная стабилизация наночастиц по-прежнему остается одной из основных проблем при создании наноматериалов. Агрегация и окисление наночастиц негативно влияют на их уникальные свойства. Во избежание данных эффектов наночастицы локализуют в объеме или на поверхности матриц, среди которых наиболее перспективными являются матрицы на основе полимеров. В связи с этим является актуальным создание новых полимерных композиционных материалов на основе наночастиц со структурой ядро-оболочка для применения в различных отраслях науки и техники.

Цель диссертационной работы

Синтез металлсодержащих наночастиц и их применение в создании полимерных композиционных материалов с заданными функциональными свойствами.

Задачи диссертационной работы

1. Синтезировать полимерные композиционные материалы с эффективно стабилизированными наноразмерными наполнителями с использованием одностадийного метода синтеза;
2. Исследовать структуру полученных нанокомпозитов с использованием комплекса физико-химических методов, включающего в себя просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию (ПЭМ, СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), а также спектроскопические методы анализа: XAS (XANES/EXAFS), ЭПР, Мессбауэровскую спектроскопию.

3. Исследовать 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 прочностные и структурные характеристики комплексных волокон, изучить их электрофизические свойства и биоцидность;
6. Установить связь между структурой нанокомпозитов и проявляемыми ими свойствами.

Научная новизна работы

Был получен и охарактеризован широкий спектр материалов, содержащих наночастицы Pd, Au, Ag, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, Cu как моно-, так и биметаллических составов. Для части синтезированных композитов впервые был описан фазовый состав и локальное окружение атомов. Особое значение имеет описание сложной структуры биметаллических наночастиц, таких как Fe–Mn и Co–Fe.

Исследования выявили ряд неожиданных физических явлений. Так, было обнаружено, что золото, традиционно считающееся диамагнетиком, в наноразмерном состоянии, стабилизированном в полимере, проявляет парамагнитные свойства. Это объясняется моделью поверхностного орбитального магнетизма, возникающего из-за локализации электронов на границе раздела фаз. Кроме того, был установлен принципиально новый механизм биоцидного действия золота, основанный на разрушении клеточной стенки бактерий в результате гиперполяризации.

Полученные композиционные материалы 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. Это 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.

Полученные результаты 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 Tecnaï 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 MC1104Ем.

Электрофизические свойства (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, объёмное 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 и установление их состава и строения.
3. Исследование магнитных, электрофизических, прочностных, биоцидных и фунгицидных свойств для композиционных материалов и модифицированных ими полимерных волокон.
4. Влияние структуры полученных наночастиц на свойства, проявляемые композитами 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 обозначения, списка литературы. Работа изложена на 181 странице, содержит 11 формул, 31 таблицу, 87 рисунков, 244 цитируемой литературы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Литературный обзор

1.1 Биметаллические наночастицы

Несмотря на то, что нанотехнология является сравнительно молодой отраслью науки, уже сейчас существует огромное количество различных применений наноматериалов. Решения, предоставляемые нанотехнологией, являются поистине революционными, поэтому интенсивные исследования в этой отрасли продолжаются с различных точек зрения в зависимости от той технологической области, в которой планируется их использование [1].

Как известно, все материалы имеют некоторый критический диапазон размеров, ниже которого их свойства резко изменяются по сравнению со своими объемными аналогами. Это происходит из-за роста соотношения поверхностных атомов к атомам, находящимся в объемном ядре. Изменение этого соотношения, а также геометрии и состава наночастиц дает возможность управления свойствами материи на молекулярном уровне, открывая новые возможности для применения наноматериалов [2].

Монометаллические наночастицы использовались еще в древности для получения окрашенных бутылочных или оконных стекол, задолго до появления самой науки нанотехнологии [1]. Когда же их свойства начали исследовать целенаправленно, наночастицы нашли применение в таких областях как катализ, оптика, электроника, антибактериальная защита и другие [3]. В каждом из этих разделов науки написано множество исследовательских работ и их количество продолжает неуклонно расти [4, 5]. Исследователи не останавливаются на достигнутых успехах, поскольку вместе с ними растут и требования, декларируемые для новых поколений материалов [6, 7]. В таких материалах используется уже не один, а два и более элемента, которые за счет

синергетического эффекта позволяют получать улучшенный комплекс свойств, недостижимый при использовании этих материалов по отдельности [8, 9].

Биметаллические наночастицы так же сильно не похожи на монометаллические, как и те, в свою очередь, отличаются от своих объемных аналогов [10, 11]. Другими словами, переход к комплексным наночастицам предоставляет дополнительную степень свободы, в рамках которой удастся подобрать такую комбинацию и соотношение металлов, которая придает конечному материалу свойства, например, оптические, электронные, каталитические или магнитные, значительно превосходящие таковые у предыдущих поколений изделий [12, 13, 14, 15, 16]. Например, биметаллические наночастицы используются в качестве катализаторов для реакции гидрирования олефинов, гидратации акрилонитрила и фотолитической генерации водорода из воды [17, 18]. Благодаря своей высокоактивной поверхности и сочетанию свойств нескольких элементов они обладают улучшенной селективностью, эффективностью и возможностью вторичной переработки, что соответствует современным требованиям к экологически чистым катализаторам [13, 19].

Другим потенциальным применением наночастиц является противомикробная и противогрибковая защита поверхностей и специализированной одежды, систем очистки сточных вод, упаковке пищевых продуктов [12, 20, 21]. Активность и эффективность металлсодержащих наночастиц в отношении патогенных бактерий значительно выше по сравнению с традиционными антибиотиками [22]. Вероятно, это связано с их способностью подавлять адаптационный механизм устойчивости микроорганизмов. В зависимости от природы используемых наночастиц, этот процесс может происходить по различным механизмам. Самые основные из них: деградация клеточной мембраны за счет электростатического воздействия, нарушение гомеостаза за счет связывания белков, образования активных форм кислорода и связанного с этим окислительного стресса [23]. Примечательно, что в отличие от традиционных антибактериальных агентов такие нанообъекты также могут использоваться для доставки лекарственных препаратов [24]. Побочная

токсичность металлсодержащих наночастиц оказывается относительно нейтральной по отношению к окружающей среде и человеку, поскольку их дозировка мала, но достаточна для подавления роста бактерий [25]. При этом, даже в небольших количествах наночастицы, благодаря большому соотношению площади поверхности к объему, оказывают значительную и продолжительную антимикробную активность [12].

Что касается оптических свойств наночастиц, то они были известны еще задолго до того, как возникло направление «нанотехнология». Характерный красный цвет дисперсий наночастиц золота использовался средневековыми стеклодувами для изготовления цветных витражей [1]. Явление, при котором поверхностные электроны возбуждаются, вызывая характерное поглощение, приводящее к образованию цветных дисперсий наночастиц, называют поверхностным плазмонным резонансом [26, 27]. Длина волны и интенсивность его полосы зависят как от размера, так и от формы наночастиц [14, 15, 28]. Также благодаря этому эффекту можно получить представление о внутреннем распределении элементов в биметаллических наночастицах и их концентрации [29].

Кроме этого, биметаллические наночастицы используются в качестве контрастных веществ в магнитно-резонансной терапии, в качестве клеточных маркеров в молекулярной диагностике, в системах контролируемой доставки лекарств, отличаясь высокой специфичностью и иммунологически направленным воздействием [20, 21, 30]. Высокая проводимость металлсодержащих наночастиц, таких как Ni, Co, ZnO и др., обусловленная большой площадью поверхности, позволяет использовать их в производстве электронных устройств [31]. Благодаря этому удастся увеличить плотность микросхем памяти, что сказывается на уменьшении веса и толщины [32]. Растет интерес к наночастицам в качестве компонентов материалов для защиты от электромагнитного (ЭМ) излучения [33, 34].

Строение наночастиц

Наночастицы – это уникальный объект, поэтому они рассматриваются отдельно от своих элементарных или объемных аналогов. С теоретической точки зрения это кластер атомов (молекул) одного или разных типов [3]. Они могут иметь различную форму, а также выступать в качестве носителя других соединений [17, 35]. Наночастицы обладают свойствами, промежуточными между свойствами атомных (молекулярных) структур и объемных материалов. В последних, как известно, атомы также могут быть расположены в различной геометрии, при этом каждый металл имеет свой собственный способ их размещения. Кристаллические структуры хорошо изучены и зависят преимущественно от типа металла или от условий окружающей среды. В случае наночастиц трехмерное расположение атомов необязательно повторяет структуру соответствующего объемного материала [36]. Биметаллические наночастицы, в свою очередь, расширяют этот диапазон возможных трехмерных структур [17].

Ряд исследователей предложили способ классификации биметаллических наночастиц [17, 37, 38, 39]. Согласно ему, биметаллические наноструктуры подразделяются на два класса: смешанные и сегрегированные, каждый из которых дополнительно делится на подклассы (Рисунок 1). Так, например, среди смешанных структур выделяют сплавные наночастицы [40], в которых расположение атомов задается случайным образом, и интерметаллические частицы, в которых их расположение упорядочено. Сегрегированные структуры, как правило, получают в результате многостадийных реакций, что приводит к получению биметаллических наночастиц следующих типов:

- субкластерные структуры – раздельное распределение двух металлов с общей границей раздела;
- структуры ядро-оболочка (core-shell) – металлическое ядро одного металла окружено оболочкой из второго металла;
- многооболочечные структуры (multi-shell) – оболочки сменяют одна другую;
- полиядерные структуры (multi-core) – несколько сердцевин покрыты одной оболочкой.

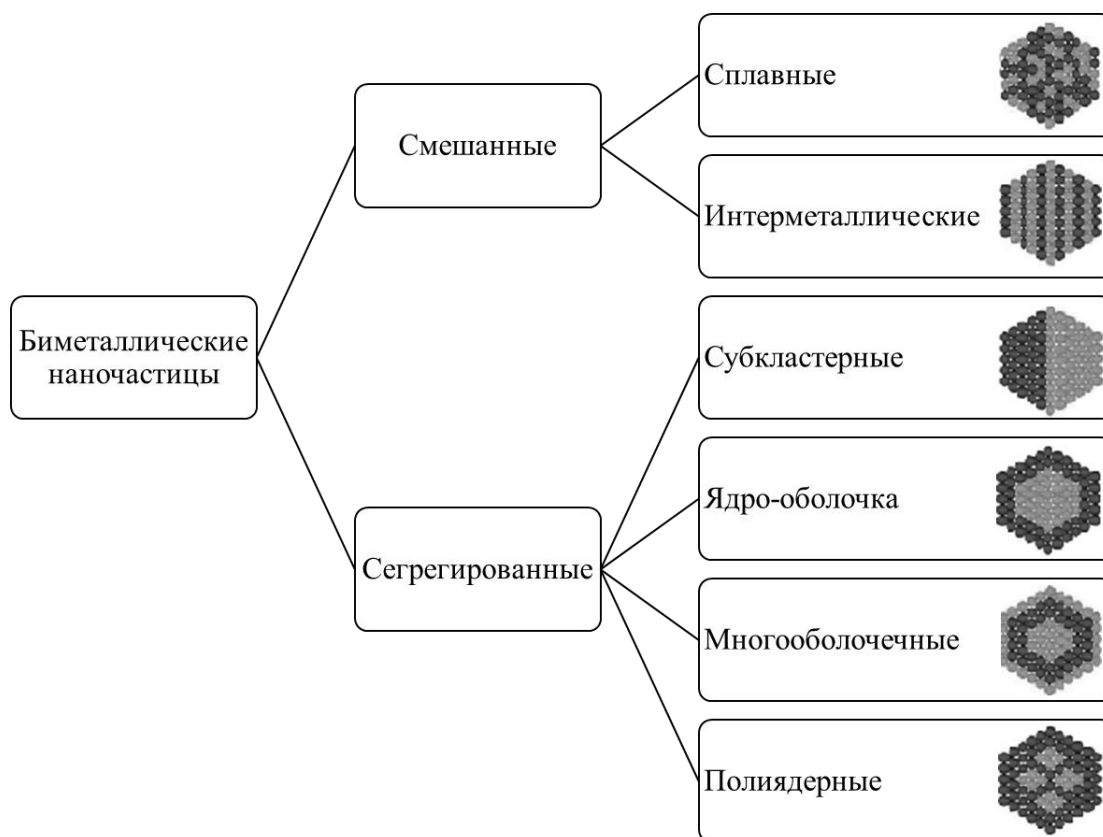


Рисунок 1 – Классификация биметаллических наночастиц [37]

В зависимости от желаемой структуры наночастиц отличаются и условия их синтеза. В современной нанотехнологии принято разделять данные методы в зависимости от подхода [1, 3, 41]:

- нисходящий подход («сверху-вниз») реализуется преимущественно физическими способами и заключается в диспергировании исходного объемного материала до наноразмеров, например, с помощью шаровых мельниц или воздействия лазера;
- восходящий подход («снизу-вверх») заключается в проведении химической реакции восстановления ионов металлов до соответствующих атомов с их последующей контролируемой агрегацией [10].

Наночастицы, полученные физическими методами, как правило, имеют широкое распределение по размерам, неоднородную форму и повышенный уровень загрязнений [41]. Поэтому в дальнейшем они не будут рассматриваться в рамках данного обзора.

Химические методы синтеза позволяют получать наночастицы меньших размеров со сравнительно небольшой полидисперсностью, а также лучше контролировать свойства поверхности и ее дефектность [42]. При этом стратегии синтеза как моно-, так и биметаллических наночастиц похожи. Единственное отличие заключается в необходимости постадийного восстановления различных ионов, особенно, если планируют получение сегрегированных структур [2, 43]. Однако, при соблюдении определенных условий, биметаллические наночастицы также возможно получать одностадийными методами [14, 44].

Далее рассмотрены основные методы синтеза, применяющиеся для получения биметаллических наночастиц.

Метод химического восстановления растворимых солей

Классический метод, берущий начало со времен Майкла Фарадея и его водных дисперсий металлов. К раствору металлосодержащей соли добавляют определенный восстановитель, например, водород, цитраты, борогидрид натрия, аскорбиновая кислота и ее соли, реактив Толлена и ряд других [10, 45]. Кроме того, восстановителями могут служить и высококипящие спирты, которые одновременно являются растворителями, т.н. полиольный метод [46, 47]. Помимо восстановителя в растворе присутствуют также поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры или полиэлектролиты, задача которых заключается в контроле роста, формы, морфологии, а также стабилизации образующихся наночастиц [45]. Нагрев такой смеси запускает реакцию восстановления ионов металлов до соответствующих атомов [48]. При накоплении достаточного количества восстановленных металлов в реакционной смеси формируется зародыш, который затем растет до определенного размера, который, с определенной точностью, контролируется поверхностно-активными веществами.

Для синтеза биметаллических наночастиц, в особенности, для формирования структуры ядро-оболочка реакцию восстановления проводят последовательно для каждого металла. В этом случае предварительно синтезированные монометаллические наночастицы, выполняющие роль «центров», окружаются атомами второго металла – «оболочки» [13]. Не всегда образование

биметаллических структур является выгодным термодинамически. Во-первых, для некоторых комбинаций атомов характерно формирование отдельных монометаллических частиц в реакционной смеси, во-вторых, даже при формировании биметаллических кластеров далеко не всегда они имеют структуру ядро-оболочка. Одной из причин подобных явлений является разница в окислительно-восстановительных потенциалах ионов двух реагирующих металлов. Экспериментально доказано, что порядок добавления тех или иных солей оказывает решающее влияние на продукт реакции [49]. Например, при исследовании биметаллических наночастиц палладий–золото обнаружили, что добавление солей палладия к предварительно синтезированным наночастицам золота не приводит к образованию биметаллических структур. Если же частицы золота использовались в качестве оболочки, то происходило восстановление его ионов на предварительно синтезированных частицах палладия [50]. Окислительно-восстановительный потенциал накладывает определённые ограничения, однако, благодаря ему становится возможным проводить процесс синтеза некоторых биметаллических наночастиц в одну стадию [10]. Это не только значительно ускоряет процесс, но и позволяет получать конечные продукты с большей чистотой и количественными выходами, за счет отсутствия промежуточных стадий очистки и выделения.

Термолиз металлосодержащих солей

Данный подход заключается в термическом разложении металлосодержащих солей-предшественников при высоких температурах [21]. Для разрыва химической связи требуется подвод энергии, так как процесс носит эндотермический характер [51]. Термолиз проводят в среде кипящего растворителя, при этом процесс выделения наноразмерной фазы оказывается затруднен [52]. Для облегчения выделения наночастиц прибегают к дополнительной модификации метода, например, использование технологии «класпол», при которой металлосодержащая соль подвергается термолизу в среде кипящего масла в присутствии полимера-стабилизатора. Образующиеся наночастицы стабилизируются на поверхности микрогранулы, после чего полученные нанокомпозиты выделяют из смеси [52, 53].

Сольвометрический метод

Данный метод, как и термолиз, предполагает подвод температуры в зону реакции, однако помимо этого для синтеза наночастиц большое значение имеет аутогенное давление, то есть давление, возникающее в реакционной смеси при его нагреве в закрытом сосуде (автоклаве) [54]. Сольвометрический метод (или его частный случай – гидротермальный метод, если растворителем является вода) как правило приводит к получению наночастиц высокой кристалличности и чистоты, по сравнению с другими «мокрыми» методами, а также позволяет хорошо контролировать физические и химические свойства получаемых наночастиц посредством варьирования условий реакции, таких как температура и концентрация раствора [55, 56]. В отдельных случаях использование автоклавов является единственным способом получения наночастиц из солей, нерастворимых в данном растворителе при нормальных условиях. Однако данный метод является дорогостоящим, так как требует использования автоклавов, устойчивых к высоким давлениям, что также предъявляет дополнительные требования к безопасности производства.

Золь-гель метод

Еще один распространенный «мокрый» метод синтеза наночастиц, заключающийся в последовательном проведении конденсации, а затем гидролиза солей предшественников. В зависимости от таких параметров, как перемешивание, концентрация растворов, pH и температура, изменяются и характеристики наноструктур [22].

Золь – это стабильная суспензия коллоидных твердых частиц в жидкости. В такой системе существуют только силы Ван-дер-Ваальса. Гель, в свою очередь, это полужесткая масса, в которой частицы (или ионы), оставшиеся после испарения растворителя, начинают образовывать сплошную сетку. В большинстве гелевых систем существуют ковалентные взаимодействия. Преимущество золь-гель метода перед термолизом заключается в том, что это низкотемпературный метод, что в некоторых случаях имеет большое значение.

Химическое осаждение

Метод заключается в образовании наночастиц из раствора за счет реакций образования нерастворимых соединений или создания условий перенасыщения, после чего образующийся осадок отделяют [57]. Метод хорошо масштабируется, а полученные наночастицы отличаются низким уровнем загрязнения [58].

Биогенный синтез

Поиск «зеленых» методов синтеза наночастиц для биомедицинских применений привел к разработке ряда методик, использующих в качестве стабилизаторов наночастиц экстрактов растений [59]. Вещества природного происхождения не уступают синтетическим по качеству и скорости образования наноматериалов, а иногда и превосходят их [60]. В зависимости от вида растений получают наночастицы различного состава, геометрии и формы с высокой монодисперсностью. Вероятно, в рамках стратегии устойчивого развития и защиты окружающей среды данным методам синтеза будет уделяться все большее внимание в ближайшие десятилетия [36].

Электрохимическое восстановление

Большинство химических методов получения наночастиц металлов основаны на восстановлении ионов соответствующих металлов химическими реагентами и контролируемой агрегации полученных атомов металлов. Вместо химического восстановления можно использовать электрохимический процесс для выделения атомов металла из объемного предшественника [61].

Электрический ток проходит между двумя электродами, разделенными электролитом. Электролиз проводится в атмосфере инертного газа во избежание окисления образующихся наночастиц, а также в присутствии стабилизаторов, используемых в качестве фонового электролита. Размер частиц можно контролировать при помощи изменения величины тока. Метод электрохимического восстановления является наиболее широко используемым в промышленности, так как позволяет при сравнительно низких затратах получать большие количества наночастиц.

Стабилизация наночастиц

Химический состав и структура продуктов реакции зависит от множества параметров, среди которых не только природа и концентрация реагентов, но и условия протекания синтеза: температура, длительность, давление и т.д. [62]. Кинетические закономерности процесса зародышеобразования сложны и до сих пор недостаточно изучены. В связи с этим получение монодисперсных частиц и их эффективная стабилизация по-прежнему являются одними из главных задач нанотехнологии, стоящие перед ней с самого зарождения этого научного направления [42, 63]. Широкое распределение частиц по размерам и форме а также образование агломератов часто негативно сказываются на эксплуатационных характеристиках синтезируемых материалов [64].

Существуют две основные стратегии стабилизации: обеспечение сил электростатического отталкивания или создание стерических препятствий к агломерации. Так, например, в реакциях восстановления металлов из их солей часто используют цитрат натрия. Цитрат-ионы в данном случае не только восстанавливают ионы до атомов, но также стабилизируют их электростатической силой отталкивания в результате адсорбции на поверхности частиц [65, 66]. Похожим образом для защиты наночастиц от действия солей в других исследованиях использовали олеиновую кислоту, желатин и поливинилпирролидон [45, 67, 68]. В качестве стабилизаторов наночастиц металлов часто используют лиганды или полимеры, как природные, так и синтетические, обладающие некоторым сродством к металлам [69]. Эти вещества контролируют скорость восстановления ионов металлов и препятствуют их агломерации. Такие многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной основы (матрицы) с включенными в нее наноразмерными наполнителями, называют полимерными нанокомпозиционными материалами или нанокомпозитами [70].

1.2 Полимерные нанокомпозиты

Для полимерных композиционных наноматериалов характерен синергетический эффект между полимерной матрицей и наполнителем [71]. Такие материалы, по аналогии с наполненными композитами, подразделяют на функциональные материалы, обладающие электрическими, магнитными и оптическими свойствами и на конструкционные материалы – имеющие высокие механические свойства по сравнению с использованной матрицей [72, 73]. Спектр применения функциональных нанокомпозитов весьма широк, они используются в медицине для эффективной доставки лекарств, электронной технике, защите от электромагнитного излучения [33, 74], в упаковке, системах очистки воды, в солнечных элементах и множестве других областей [20, 75]. Полимеры обладают низкой стоимостью, химической стойкостью и стабильностью, простотой в обращении и обработке, низким удельным весом, высокой прочностью, высоким модулем упругости, а также высокой термостойкостью и рабочей температурой [71].

Полимеры чаще всего классифицируют либо по структуре (линейные, сшитые, разветвленные), либо по характеру поведения при нагревании (термопласты, эластомеры, реактопласты) [72]. Тип полимера определяет его способность к переработке. В Таблице 1 приведены наиболее используемые процессы производства изделий на основе полимеров.

Таблица 1 – Процессы производства полимерных изделий

Процесс	Описание
Экструзия	Вязкий расплав материала продавливается через формующее отверстие с образованием длинных непрерывных изделий
Литье под давлением	Жидкий материал подается в подготовленную пресс-форму для литья путем впрыска, равномерно распределяется по форме и после охлаждения, приобретает объем заданного предмета

Процесс	Описание
Выдувное формование	Предварительно размягченную путем нагревания пластиковую заготовку зажимают в форму и вдувают в нее воздух. Давление воздуха раздувает пластик, который соответствует форме
Литье	Форма заполняется расплавленным полимером, который затем затвердевает. Метод в основном используется для мелкосерийного производства
Термоформование	Лист пластика нагревают до температуры, при которой он становится податливым, формуют в пресс-форме до определенной формы и затем обрезают
Вакуумное формование	Упрощенный вариант термоформования, при котором лист пластика нагревается до температуры формования, растягивается на одноповерхностную форму и прижимается к ней вакуумом
Каландрирование	Полутвердый пластиковый материал прокатывается между роликами для получения листового материала желаемой толщины и размера
Прессование	Исходному материалу придают форму с помощью закрытой матрицы, а затем его сжимают под давлением и одновременно нагревают до тех пор, пока он не станет жестким

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) создают либо для придания исходному полимеру новых свойств, либо для улучшения уже имеющихся. В качестве наполнителей используют порошки, волокна, наночастицы различного строения [76]. Армированные пластики применяются для изготовления легких и прочных конструкционных изделий [77]. Получение ПКМ – комплексный процесс, этапы которого определяются характеристиками соединений предшественников. Основные способы получения композитов на основе полимерных матриц рассмотрены в Таблице 2.

Таблица 2 – Методы получения ПКМ и их описание

Процесс	Описание
Метод открытой формовки	Полимерные и армирующие слои укладывают слоями в открытой форме вручную или автоматически с помощью распыления или вакуумной упаковки
Методы закрытой формовки:	
• Компрессионное формование	прессование шихты (смеси полимерной матрицы и наполнителя) в закрытой форме
• Трансферное формование	неотвержденный полимер под большим давлением вытесняют из открытой формы в закрытую
• Литье под давлением	аналогичен рассмотренному в Таблице 1 процессу, но дополнительно проводится стадия армирования
Накальная намотка	Намотка обработанных полимером нитей на вращающуюся оправу под натяжением
Пултрузия	Схожа с процессом экструзии (Таблица 1), однако в отличие от экструзии, где основным рабочим воздействием служит давление, при пултрузии таковым является тянущее усилие, протягивающее исходный материал сквозь нагретую до температуры полимеризации фильеру

При уменьшении порядка наполнителя до наноразмерного получают нанокomпозиционные материалы. Их преимущество заключается в улучшении взаимодействия матрицы и армирующего материала за счет увеличения границы раздела между ними. Это приводит к тому, что нанонаполнители с концентрацией менее 5 мас. %, могут придать материалу свойства, которые превосходят таковые у ПКМ с долей макро- и микронаполнителей с нагрузками 20–50 мас. %. Это важно не только для уменьшения затрат на производство, но и для сохранения конструкционных и / или функциональных свойств материалов, например, механической прочности или оптической прозрачности.

На ряду с вышеперечисленными преимуществами, у наноразмерных наполнителей есть недостатки, которые следует учитывать при синтезе [78]. Во-первых, нанонаполнители имеют большое количество поверхностных зарядов, что приводит к их агломерации и, как следствие, неоднородному распределению в полимере. Это ухудшает функциональные свойства всей матрицы. Во-вторых,

большая разница в плотности наночастиц и полимеров также приводит к неравномерному диспергированию: частицы часто оказываются локализованы вверху матрицы.

Для получения полимерных нанокомпозиционных материалов разработаны несколько процессов, учитывающих их особенности [79]. Они будут рассмотрены ниже.

Влажное диспергирование

Метод влажного диспергирования является наиболее простым для изготовления композиционных наноматериалов. Полимер сначала растворяют в летучем растворителе при ультразвуком (УЗ) перемешивании [80, 81]. УЗ воздействие создает множество пузырьков, которые перемещаются снизу-вверх в полимерном растворе. Перед введением наполнителя запускают механическую мешалку, создавая вихрь. Нанонаполнители вводят в полимерный раствор вдоль стенок емкости, чтобы достичь хорошего поглощения. Перемешивание продолжают до тех пор, пока не будет достигнута однородная дисперсия нанонаполнителей в растворе полимера [82]. Постепенно растворитель испаряется, оставляя полимерную пленку, толщина которой зависит от концентрации полимера.

Экструзия расплава

Гранулы полимера смешиваются с наноразмерными наполнителями и подаются в приемный бункер экструдера. Полимер расплавляется при нагревании внутри цилиндра, а вращающийся шнек смешивает его с наночастицами. Температура и количество оборотов экструдера определяются температурой текучести и вязкостью полимера. После продавливания через фильеру полимерный композит принимает заданную форму [83]. Замена одношнекового экструдера на двухшнековый с промежуточным зацеплением (Brabender) обеспечивает более равномерное смешение нанонаполнителей с полимерной матрицей [84].

Распылительная сушка

Полимер и наноразмерный наполнитель диспергируют в растворителе, затем распыляют в сушильной камере, где он начинает испаряться. В выходной камере,

присоединенной к сушильной, создается циклон, для тщательного перемешивания наполнителей с полимером. Полученные высушенные нанокомпозиты подаются в камеру сбора [85, 86, 87].

Высокоэнергетический шаровой размол

Гранулы полимера и нанонаполнители тщательно перемешиваются в шаровой мельнице на высокой скорости. Затем смесь уплотняют при помощи механического пресса [88, 89]. Полученную смесь далее могут подавать в экструдер для получения более однородных нанокомпозитов.

Полимеризация in-situ

Метод объединяет стадии полимеризации и модифицирования [90]. Сначала диспергируют наноразмерный наполнитель в мономере, затем инициируют полимеризацию [91]. Более низкая вязкость мономера облегчает его взаимодействие с армирующими наполнителями [92]. Это приводит к равномерной дисперсии наноразмерных наполнителей в полимерной матрице. Полимеризация in-situ исключает использование растворителей и высокие энергозатраты, поэтому считается экологичным методом синтеза.

Для получения полимерных композиционных наноматериалов применяются и рассмотренные ранее методы, такие как горячее прессование, электрическое осаждение, литье, золь-гель синтез. Во всех случаях проводится предварительная стадия смешения наноразмерного наполнителя с полимером. В некоторых случаях хватает обычной пропитки, в других проводят модификацию поверхности наночастиц полимерами путем прививки, адсорбции или при применении золь-гель или гидротермальных методов [93]. Полученная гомогенная смесь затем подвергается обработке, как было описано в Таблицах 1 и 2. Рассмотренные методы могут быть использованы как по отдельности, так и при комбинировании. В последнем случае процесс называют гибридной обработкой [94].

1.3 Полимерные волокна, модифицированные наночастицами

Волокна на основе полимеров имеют большое коммерческое значение благодаря своим уникальным свойствам, среди которых гидрофобность, стойкость к химическим веществам, выцветанию, воздействию электрического поля и циклических нагрузок, высокая прочность на изгиб и удар, низкая стоимость [95, 96, 97]. Среди множества возможных применений полимерных волокон можно выделить системы фильтрации, сети и канаты, ковры и нетканые материалы [98, 99]. Полимерные волокна используются для производства медицинского текстиля: одноразовых хирургических халатов, лицевых масок, простыней, головных уборов и т. д. [100].

Вследствие постоянно растущих ожиданий потребителей имеющихся функциональных свойств доступных на данный момент волокон бывает недостаточно для современной индустрии [97]. Поэтому растет интерес к получению модифицированных материалов, обладающих новыми свойствами: антимикробными, самоочищающимися, флуоресцентными и другими [97, 101]. Следует отметить о существовании ряда недостатков, присущих полимерам, в частности полиолефинам, что накладывает ограничения для получения модифицированных материалов на их основе [100, 102].

Так, например, низкая поверхностная энергия в сочетании с отсутствием функциональных групп требует предварительной обработки для введения модификатора в волокно [95, 97]. Также, полиолефиновые волокна чувствительны к ультрафиолетовому облучению, что негативно сказывается на их механических свойствах при указанных воздействиях [98, 103].

Все это требует от производителей искать и внедрять инновационные методы модификации полимерных волокон [97]. Сочетание свойств исходного полимера и введенного наполнителя позволяет получать ПКМ с улучшенными физико-механическими характеристиками, стойкостью к воспламенению, действию влаги, барьерными антимикробными свойствами [104]. Использование наполнителей в

волокнах может изменить такие параметры, как температура плавления и степень кристалличности, по сравнению с исходными полимерным сырьем [105].

Модификаторы полимерных волокон на основе наночастиц

Существует широкий спектр модификаторов полимерных волокон. К ним относятся хитозан и его производные, соединения четвертичного аммония, соли металлов и др. [105]. Однако, наиболее перспективными, с точки зрения функциональности и качества получаемых материалов, являются модификаторы на основе наночастиц [104]. Главное их преимущество заключается в большой площади поверхности, обеспечивающей максимальное взаимодействие между армирующим нанонаполнителем и полимерной матрицей. Это не только позволяет уменьшить концентрацию наполнителя и, следовательно, снизить стоимость конечного материала [98], но и сохранить свойства волокна, поскольку большинство наполнителей микрометрового размера не пригодны для их формования и могут приводить к повышенной обрывности из-за своих размеров, сопоставимых с диаметром волокна [98, 106].

Полимеры, модифицированные наночастицами, востребованы в строительстве [104], изготовлении средств индивидуальной защиты [107], системах очистки воды и воздуха [102, 108], фармацевтике, медицине и сельском хозяйстве [109]. Большое количество работ посвящено полимерным нанокомпозиционным материалам с антимикробными свойствами [104, 105, 107, 109]. Большинство полимеров склонны к бактериальной адгезии, что потенциально может привести к передаче инфекций [95] и даже к снижению механических свойств волокон [95, 104]. Антимикробная защита медицинских тканей – чрезвычайно важная и сложная задача [6]. При этом синтез наночастиц проще и менее безопасен по сравнению с получением антибиотиков. Существуют две основных точки зрения на механизм токсического воздействия наночастиц на микроорганизмы [110, 111, 112]. Некоторые исследователи связывают его с высвобождением ионов с поверхности наночастиц и токсическим влиянием этих ионов на клетки микроорганизмов [113, 114]. Другие считают, что металлсодержащие наночастицы выступают как самостоятельные биоцидные

агенты, а ионы выполняют лишь вспомогательные функции [115, 116]. В отличие от антибиотиков, злоупотребление которыми привело к развитию бактерий, устойчивых к их действию [100], противомикробные агенты на основе наночастиц не способствуют отбору резистентных штаммов [117]. Такие материалы, даже при низкой концентрации наноразмерного наполнителя, эффективно уничтожают патогенные организмы, не ухудшая при этом способность к вытягиванию полипропиленового волокна [105]. Более того, модификация наночастицами позволяет получать антимикробные ткани без потери комфорта и прочности [109]. Это особенно важно для персонала, который вынужден подолгу работать, не снимая средств индивидуальной защиты, поскольку большинство из них представляют собой непроницаемые барьеры, которые не только защищают кожные покровы человека от воздействия опасных воздействий, но также и препятствуют отведению водяного пара через материал, что приводит к дискомфорту при ношении [107, 117].

Наномодификаторы на основе серебра и их альтернативы

В настоящий момент исследования тканей, устойчивых к действию патогенных организмов, сосредоточены в основном на материалах, модифицированных наночастицами серебра [95, 102, 108, 109, 117]. Они доступны в коммерческом виде [117]. Кроме того, для них подробно исследованы те свойства, которые практически не изучены для других материалов [102]. Отдельного упоминания заслуживают работы, в которых рассматривается получение таких материалов с использованием возобновляемого сырья с целью защиты окружающей среды [108].

Несмотря на популярность серебра, возможности материалов на их основе ограничены, поэтому в последнее время интерес исследователей сосредоточен на поиске более стабильных, безопасных и экономичных альтернатив [98]. Значительное число работ посвящено материалам на основе титана [98, 102, 103, 118], магния [98, 103, 107], кальция [98, 103], меди [100] и цинка [103]. Последний, как отмечается, обеспечивает более доступные и безопасные решения, по сравнению с наночастицами серебра. Введение цинка и его соединений в качестве

наполнителя улучшает физико-механические свойства, а также повышает стойкость полипропиленовых материалов к ЭМ-излучению и микроорганизмам [33]. Среди цинксодержащих полимерных нанокпозиционных материалов одними из наиболее перспективных являются ПКМ на основе сульфида цинка ZnS [119]. Его уникальные свойства находят применения в различных областях. Так, например, благодаря своей кристаллической структуре ZnS используется в качестве прямозонных полупроводников для солнечных батарей, лазеров, фотодиодов сенсорных устройств [120, 121]. Он также используется в составе систем очистки сточных вод и доставки лекарств [122]. Известны применения сульфида цинка в качестве гетерогенного и фотокатализатора. Структура решетки ZnS придает материалам на его основе улучшенные трибологические, диэлектрические и механические свойства [109, 123, 124]. Что не менее важно, сульфид цинка является легкодоступным и безвредным для окружающей среды соединением [121]. В имеющейся литературе широко представлены исследования, посвященные различным полимерным волокнам, модифицированным сульфидом цинка [120, 121, 124, 125], однако его антимикробные свойства нуждаются в проведении дополнительных исследований.

Методы модификации полимерных волокон наноразмерными наполнителями

При решении задачи получения волокон на основе полимерных нанокпозиционных материалов перед исследователями возникают два основных препятствия: повышенная склонность наночастиц к агрегации и их нестабильная связь с полимерным носителем [102, 109, 126]. Поэтому разработка эффективных и экономичных методов модификации волокон является актуальной задачей [127]. Самым простым и дешевым способом получения модифицированных полимерных волокон является их формирование из расплава, при котором маточная смесь полимера и наночастиц предварительно смешивается и подается в экструдер [105, 109]. При этом эффективность таких волокон невысока, поскольку частицы внутри них не обеспечивают антибактериального воздействия. Кроме того, наблюдения показали, что в процессе формования таких волокон наблюдается градиент

ориентации и, следовательно, неоднородное наполнение волокна наночастицами, что может привести к анизотропии свойств [128]. В литературе представлены способы, основанные на травлении таких волокон, которые, по сути, заключаются в удалении слоя полимера и обнажения поверхности наночастиц химическим, плазменным, микроволновым или другим способом [107, 108]. Недостаток такого метода заключается в повреждении поверхности полимера, что имеет критическое значение при получении тонких волокон, поскольку это может привести к ухудшению их механических свойств по сравнению с исходным полимером [95]. Кроме того, процесс травления сложно поддается контролю [107], а эффект, достигаемый подобным образом, сохраняется недолго и обычно теряется после стирки и носки [98]. В связи с этим, большее распространение получили методы, основанные на предварительной активации поверхности волокон с целью создания специальных функциональных групп, а также для увеличения поверхностной энергии и изменения морфологии [129]. Такой подход обеспечивает возможность прочного связывания наночастиц с поверхностью волокон. Среди методов модификации поверхности чаще всего встречается воздействие плазмы [97, 100, 102, 129], а также обработка пламенем, коронным разрядом, ультрафиолетовым и рентгеновским излучением [95, 129]. Встречаются и упоминания о таких специфических методах, как распыление струи расплава полипропилена с использованием золь-гель технологии и фотовосстановления [130]. Такие процессы требуют дополнительных стадий производства, что вынужденно приводит к увеличению стоимости и большим затратам времени [109]. Кроме того, некоторые из них приводят к созданию материалов, эксплуатация которых небезопасна для здоровья людей. На этом фоне метод совмещения полимерных волокон с наночастицами посредством использования второго полимера-стабилизатора выглядит перспективной альтернативой.

Модификация полимерных волокон композиционными материалами с металлсодержащими наночастицами

Полимеры могут обладать биосовместимостью, прозрачностью, гибкостью, стабильностью размеров и стойкостью к различным воздействиям [109]. Известны

работы, в которых полипропиленовые нити модифицировали белком, на который затем прикрепляли ионы серебра [95]. Предварительная обработка белком менее агрессивная, быстрая, относительно надежная и простая с точки зрения регулирования количества модификатора [95]. Обработка полимерной нити силоксаном позволяла улучшить стойкость покрытия к истиранию и другим воздействиям, а также контролировать процесс высвобождения серебра из него [109]. Процесс подбора полимера-стабилизатора является важной стадией, поскольку не каждый из них обладает нужными свойствами и иногда может ухудшить качество волокон [109]. Кроме того, для запуска промышленного производства должен быть изучен весь спектр свойств того или иного материала: механическая стабильность, влияние условий среды, проводящие свойства и другие [95]. В настоящее время, имеющейся информации недостаточно для составления полного представления о подобных материалах. Так, например, полимерные волокна, модифицированные денатурированным протеином, имеют превосходные антимикробные свойства, но при этом их стоимость высокая [95]. Также такие волокна неустойчивы при высоких температурах, а, следовательно, не подходят для использования в медицине, поскольку не выдерживают обработку в автоклаве [109]. Акрил в качестве полимера-стабилизатора эффективно связывает наночастицы с волокном, однако при этом существенно снижает комфорт при носке и стойкость к истиранию.

Ранее были получены и исследованы полипропиленовые волокна с барьерными антимикробными свойствами на основе металлсодержащих наночастиц, стабилизированных в полиэтилене (ПЭ) [106, 131]. Показано, что таким методом создаются условия, препятствующие агрегации наночастиц при формовании из расплава полипропиленовой нити, что позволяет обеспечить сохранение размеров и распределение металлсодержащего наноразмерного наполнителя. Созданные композитные волокна обладают высокой прочностью и эластичностью, высокой электропроводностью, биоцидными свойствами и т.д. [106]. Отдельного внимания заслуживают улучшенные трибологические характеристики полученных композитов, поскольку полиолефины, благодаря

своему малому весу и способностью к самосмазыванию, все чаще изучаются как перспективные трибоматериалы [123].

Дальнейшие исследования привели к созданию ПКМ на основе полипропиленовых нитей, модифицированных металлсодержащими наночастицами, стабилизированными ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ). Как известно, ПТФЭ обладает наибольшей химической стойкостью, поэтому растет спрос на волокна и нити на его основе для использования в системах фильтрации сильноагрессивных веществ, спецодежды и кислотостойких материалов [132]. Однако получение нитей на основе ПТФЭ – технологически сложный, энергоемкий, неэкологичный и дорогостоящий процесс, поскольку этот полимер нельзя перевести в расплав или растворить [132]. Выходом из такой ситуации является использование двухкомпонентных систем, в которых сердцевина состоит из дешевого термопластичного волокнообразующего полимера, например, полипропилена (ПП), а поверхность образует слой ПТФЭ [132]. Введение антимикробных металлсодержащих наночастиц в структуру покрытия из ПТФЭ придает волокнам дополнительные функциональные характеристики: материал становится антимикробным, сохраняя при этом высокую химическую стойкость [126]. Процесс состоит из следующих стадий: приготовление композиций ПТФЭ с наночастицами в присутствии термостабильного ПАВ; нанесение на стадии замасливания на поверхность полуотвержденной ПП нити разбавленной суспензии ПТФЭ; ориентационное вытягивание, при котором происходит ориентация и перераспределение ПТФЭ, благодаря чему сверхтонкое тефлоновое покрытие становится однородным [126, 132]. В результате получают прочные и долговечные волокна с чрезвычайно высокой химической стойкостью, низким коэффициентом трения, барьерными антимикробными свойствами, сниженным электрическим сопротивлением. По своему качеству они не уступают ПТФЭ-волокнам, при этом обладают значительно меньшей стоимостью [126, 132].

1.4 Исследование структуры и свойств нанокompозитов

Структуру и свойства нанокompозитов исследуют различными методами, как показано в Таблице 3 [3]. Одного аналитического метода недостаточно для выяснения детальной структуры наночастиц, поэтому для получения объективных данных необходимо комбинировать несколько методов анализа.

Таблица 3 – Методы определения характеристик ПКМ

Метод	Определяемые характеристики
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	• изображение внутренней структуры • средний размер нанообъектов • распределение наночастиц в композите • кристаллическая структура • границы раздела фаз • фазовые превращения в частицах
Сканирующая электронная спектроскопия (СЭМ)	• информация о поверхности образца • элементный состав наночастицы
Рентгенофазовый анализ (РФА)	• определение фазового состава вещества • размер структурных элементов
Рентгеновское малоугловое рассеяние	• нахождение функции распределения частиц по размерам (а следовательно определение полидисперсности и среднего значения)
Рентгеновская абсорбционная спектроскопия	• валентность атомов • распределение электронной плотности • расстояния между атомами • координационные числа • тип атомов в локальном окружении
Ядерный гамма-резонанс (ЯГР)	• степень окисления элемента • характер и симметрия кристаллического поля • координационное число атома • магнитное макросостояние вещества при различных температурах

1.4.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия – наиболее эффективный метод исследования структуры материалов. ПЭМ является прямым методом [3]. Это

означает, что электроны, прошедшие сквозь образец, попадают прямо на люминофор камеры (или на фотопленку в старых моделях). В этом смысле просвечивающая электронная микроскопия по принципу формирования изображения во многом похожа на оптическую микроскопию.

Электронный пучок получают в результате термоэмиссии в электронной пушке. В качестве источника электронов используются катоды, изготовленные, как правило, из вольфрама или гексаборида лантана. Выходя из электронной пушки, пучок попадает в поле конденсорной линзы, которая фокусирует его и направляет на образец. Объективная линза служит для первоначального увеличения изображения. Далее, при помощи промежуточных и проекционной линз изображение дополнительно увеличивается и проецируется. Увеличение изображения объекта при этом может достигать до миллиона раз и более [133].

Специфика метода ПЭМ обуславливает повышенные требования к процессу изготовления и нанесения образцов, в первую очередь к их толщине. Очевидно, через образец должно проходить такое количество электронов, чтобы изображение образца было интенсивным [134].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии удастся исследовать строение отдельных молекул, коллоидов, вирусов, наноматериалов и т.д. Кроме того, благодаря ПЭМ удастся наблюдать отдельные атомы тяжелых элементов и получать прямое изображение кристаллических решеток.

1.4.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенография является наиболее широко применяемым методом исследования в материаловедении. Она основана на анализе дифракционной картины, полученной при рассеянии ЭМ-излучения на электронных оболочках атомов. Данный метод позволяет эффективно исследовать не только кристаллические вещества, но и некристаллические конденсированные фазы, обладающие ближним порядком [135].

Источником рентгеновского излучения в дифрактометре выступает рентгеновская трубка. Она представляет собой стеклянный баллон, на разных концах которого находятся анод и катод. При нагревании нити катода, в качестве

которого обычно используют вольфрамовую нить, происходит термоэмиссия электронов, которые под действием электрического поля начинают перемещаться к аноду. Во избежание столкновения электронов с молекулами воздуха, вся рентгеновская трубка находится под вакуумом. При столкновении электронов с анодом одновременно происходят процессы торможения электронов (тормозное ЭМ-излучение) и выбивания электронов с нижних уровней атомов металлов с последующим переходом электронов верхнего уровня на нижний (характеристическое ЭМ-излучение). Для рентгенографии представляет интерес именно последний тип излучения, поэтому перед попаданием на образец луч проходит через фильтр на основе тонкой фольги для получения монохроматического пучка [136].

При взаимодействии монохроматического рентгеновского излучения с веществом наблюдают явление дифракции. Длина волны рентгеновского излучения сопоставима с межатомными расстояниями в кристалле. В результате «отражения» рентгеновских лучей от атомных поверхностей на детекторе прибора регистрируют дифракционную картину.

Схематически процесс дифракции на кристалле представлен на Рисунке 2.

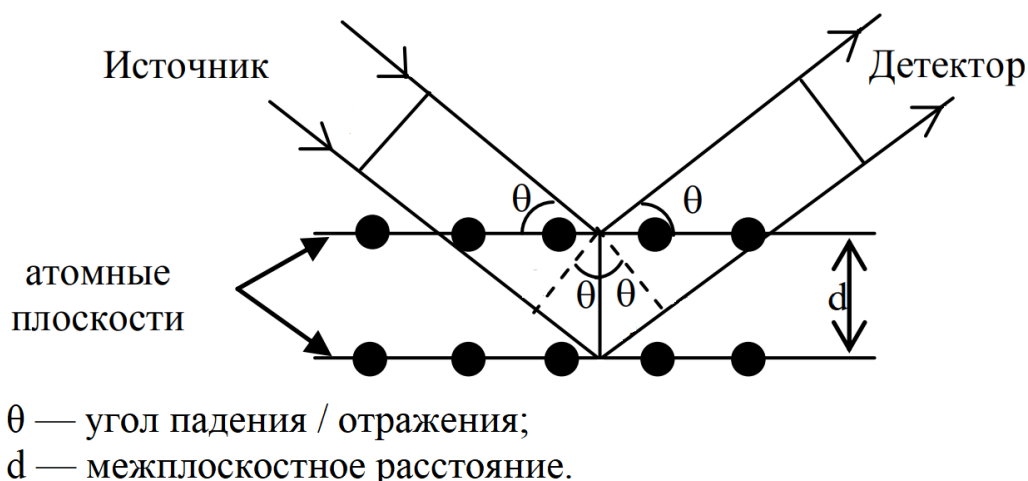


Рисунок 2 – Процесс дифракции на кристалле

Связь между этими параметрами задается уравнением Брэгга-Вульфа (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta, \quad (1)$$

где n – порядок отражения;

λ – длина волны;

d – межплоскостное расстояние;

θ – угол падения / отражения.

В общем случае процесс анализа дифрактограммы состоит из следующих стадий [137]:

1. Первичная обработка рентгенограммы: определение положения и интенсивности дифракционных максимумов;
2. Идентификация веществ: выяснение соответствия ожидаемой и наблюдаемой фаз на дифрактограмме;
3. Индексирование рентгенограммы: присвоение индексов Миллера (специальных кристаллографических индексов плоскости) дифракционным максимумам;
4. Расчет периодов элементарной ячейки;
5. Проверка сходимости экспериментального и вычисленного значения;
6. Определение типа кристаллической решетки.

Как уже было отмечено выше, объектами исследования в рентгенографии являются не только кристаллические вещества, порошки и керамики, но также полимеры и стекла.

Методами рентгенографии удастся идентифицировать твердую фазу, провести качественный и количественный фазовый анализ, определить тип кристаллической структуры и параметры элементарных ячеек, установить зависимость свойств материала и структурные изменения от его состава и внешних воздействий, исследовать фазовые переходы, выявить реальную структуру (с учетом дефектов и пр.), определить длины связей и валентных углов в результате определения координат атомов, а также определять тип химической связи, путем исследования распределение электронной плотности [3, 138].

1.4.3 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Является одним из наиболее мощных и информативных неразрушающих методов изучения локальной атомной структуры. В зависимости от области исследования спектров рентгеновского поглощения различают два режима

рентгеновской абсорбционной спектроскопии: XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure – ближняя ($\pm 20\text{--}30$ эВ) область от края поглощения) и EXAFS (extended X-ray absorption of fine structure – дальняя (40–1000 эВ) область за краем поглощения) [139].

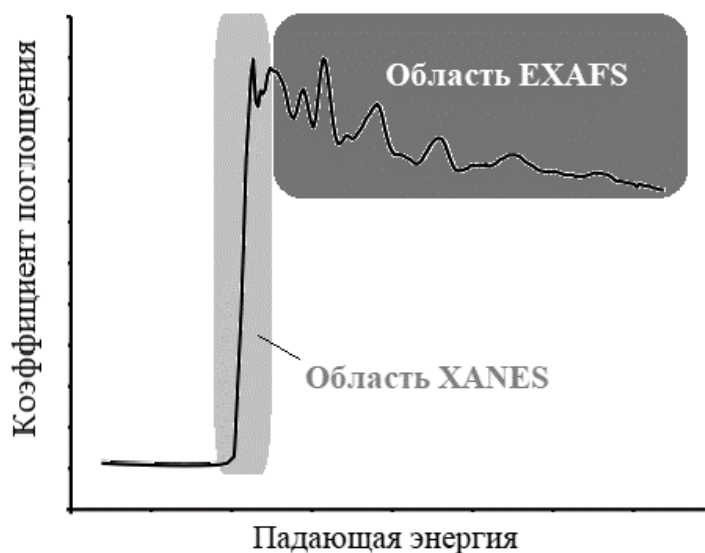


Рисунок 3 – Спектр рентгеновского поглощения и области применения методов

При поглощении рентгеновского фотона атомом вещества происходит процесс фотоионизации с образованием свободного электрона – фотоэлектрона. Он распространяется в веществе и рассеивается на окружающих атомах. Вследствие этого формируются вторичные электронные волны, взаимодействующие с первичной волной фотоэлектрона. Интерференция первичной и рассеянной фотоэлектронных волн приводит к осцилляциям в коэффициенте поглощения, что отражается на регистрируемом спектре, который представляет собой зависимость линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии фотонов [140].

Таким образом, осциллирующая часть спектра EXAFS определяется расположением атомов, окружающих исследуемый атом-поглотитель фотона. Следовательно, исследуя гармонические слагаемые спектра можно найти информацию о локальном атомном окружении, а именно:

- межатомные расстояния в веществе;
- координационные числа;
- фактор Дебая-Уоллера (амплитуду тепловых колебаний атома);

Но самое главное преимущество метода заключается в том, что спектры поглощения для каждого химического элемента регистрируются отдельно и позволяют исследовать структуру атомов окружения вокруг атомов выбранного типа. Кроме того, высокая селективность метода по отношению к исследуемому элементу позволяет исследовать выделенную часть системы во время протекания какого-либо процесса, будь то фазовый переход, химическая реакция или изменение внешних условий, приводящее к трансформации структуры объекта [141].

Регистрацию EXAFS-спектра можно проводить при различных режимах, наиболее используемым из которых является режим на пропускание. Такой спектрометр можно условно разделить на три блока:

- блок формирования пучка рентгеновского излучения;
- блок облучения образца;
- блок детектирования и регистрации данных.

В качестве источника излучения в методе EXAFS используется синхротрон. Яркость его излучения в 10^{10} больше, чем у рентгеновской трубки [142].

Регистрация спектров в режиме на пропускание происходит путем измерения коэффициента поглощения μ в соответствии с формулой (2):

$$\mu = \ln(I_0 / I), \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность излучения, падающего на образец;

I – интенсивность излучения, прошедшего через него.

Благодаря данному методу возможно исследование отдельных составляющих сложных многокомпонентных систем, таких как биологические объекты, минералы, катализаторы и многие. EXAFS-спектроскопия нашла широкое применение для определения локальной атомной структуры

поглощающих центров (атомов) в материаловедении, физике, химии, биологии и геологии.

1.4.4 Метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР)

Сущность метода ЯГР (он же Мессбауэровская спектроскопия) заключается в испускании гамма-квантов ядрами в возбужденном состоянии и поглощении их ядрами того же изотопа в основном состоянии. Подобными ядерными изомерами обладают лишь некоторые элементы периодической системы [143].

Как известно, ядра атомов имеют дискретные энергетические уровни. Энергия испускаемого гамма-кванта E_γ равна разнице возбужденного E_B и основного уровней энергии E_O , как показано в формуле (3):

$$E_\gamma = E_B - E_O. \quad (3)$$

С другой стороны, согласно формуле (4), энергия гамма-квантов E_γ складывается из трех составляющих:

$$E_\gamma = E_p - R + D, \quad (4)$$

где E_p – резонансная энергия – среднее значение возбужденного уровня энергии. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, возбужденный уровень не может быть определен однозначно и оказывается, как бы «размыт» по отношению к среднему значению E_p . Отсюда следует также, что Мессбауэровский спектр не является монохроматическим, а содержит кванты с большей и меньшей энергией;

R – энергия отдачи – возникает при испускании кванта согласно закону сохранения импульса. В случае испускания кванта R имеет отрицательный знак, в случае поглощения – положительный. Поскольку для наблюдения резонанса кривые поглощения и испускания должны совпадать, очевидно, что влияние отдачи должно быть минимальным. Это наблюдается при нахождении ядер в жесткой решетке;

D – доплеровское уширение – увеличение энергии гамма-кванта при движении ядра в направлении его распространения и наоборот. Уширение пиков с одной стороны повышает вероятность резонанса (пики поглощения и испускания перекрываются с большей вероятностью), с другой стороны уменьшают его

«остроту» и, следовательно, возможности для его интерпретации. Получение более узких линий в спектре возможно за счет понижения температуры. Эффект Доплера имеет основополагающее значение для метода Мессбауэра; принцип действия ЯГР-спектрометра основан именно на его использовании. Обнаружено, что при механическом перемещении образца излучателя относительно поглотителя со скоростью 0,1–1 см/с за счет эффекта Доплера дает изменение энергии гамма-квантов на величину, сопоставимую с величиной изменения энергетических уровней ядер (10^{-8} – 10^{-9} эВ). Исходя из этого, спектр ЯГР представляет собой зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель гамма излучения (имп / с) от скорости движения источника (мм / с) [144].

Теперь рассмотрим влияние электронного окружения на энергию испускаемых квантов при ядерных переходах. Основными характеристиками спектра ЯГР являются: химический сдвиг, квадрупольное расщепление и магнитное расщепление [145].

Химический сдвиг возникает за счет разницы энергетических уровней изолированных ядер и ядер, имеющих электронную оболочку. В последнем случае происходит электростатическое взаимодействие положительно заряженного ядра и отрицательного электронного заряда. В опыте ЯГР величина химического сдвига показывает изменение плотности электронного заряда на ядре исследуемого атома по сравнению со стандартным.

Квадрупольное расщепление наблюдают в том случае, если рассматривают систему с несимметричным распределением электронной плотности. В этом случае происходит взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля.

Магнитное расщепление аналогично квадрупольному возникает при взаимодействии магнитного момента ядра с внешним и / или внутренним магнитным полем.

С помощью метода Мессбауэровской спектроскопии определяют: степень окисления элемента в соединении, заселенность s, p, d и f-состояний атома, степень ковалентности химической связи, характер и симметрию кристаллического поля,

спиновое состояние иона, микромагнитное состояние вещества при разных температурах, координационное число атома в комплексных соединениях и некоторые другие [30, 146].

1.4.5 Исследование магнитных свойств материалов

Как известно, магнитные свойства вещества обусловлены спиновым и орбитальным магнитными моментами электронов, а также магнитными моментами ядер атомов [58, 147]. Магнетики классифицируют следующим образом:

- Ферромагнетики – вещества, обладающие нескомпенсированными магнитными моментами (это возможно в атомах с незаполненными оболочками: элементы переходной группы, редкоземельные металлы и пр.). У таких веществ обменное взаимодействие приводит к возникновению самопроизвольной намагниченности, когда магнитные моменты атомов соседних атомов ориентируются в общем направлении (или в противоположных у антиферромагнетиков);
- Диамагнетики – вещества, у атомов которых суммарные магнитные моменты равны нулю;
- Парамагнетики – вещества, у атомов которых магнитные моменты отличны от нуля, но обменное взаимодействие недостаточно для синхронизации ориентаций магнитных моментов соседних атомов

Магнитное состояние вещества характеризуется величиной результирующего магнитного момента, отнесенного к единице объема V , и называется намагниченностью вещества I [148].

Связь между величиной намагниченности I и внешним магнитным полем H описывается выражением (5):

$$I = \chi \cdot H, \quad (5)$$

где χ – магнитная восприимчивость.

Магнитная восприимчивость для ферромагнетиков сильно зависит от напряженности магнитного поля. На Рисунке 4 представлена кривая намагниченности для данного типа материалов. На ней можно выделить следующие участки:

Начальная точка О: магнитные моменты областей произвольной намагниченности (или домены) распределены хаотично;

Участок ОА: область начального обратимого намагничивания. Изменение намагниченности обусловлено в основном обратимыми процессами, связанными с упругим и обратимым смещением границ между доменами;

Участок АВ: характер намагничивания сменяется на необратимый, при котором происходят как поглощение отдельных доменов, так и необратимое перемещение тех доменов, что были намагничены против направления поля;

Участок ВС: изменение намагниченности обуславливается, главным образом, процессом вращения векторов намагниченности отдельных доменов к направлению внешнего поля от направления легкого намагничивания;

Последний участок: область парапроцесса. Здесь рост намагниченности обусловлен ориентацией в магнитном поле H элементарных носителей магнетизма (спиновых и орбитальных магнитных моментов атомов или ионов), остававшихся не ориентированными теплового движения.

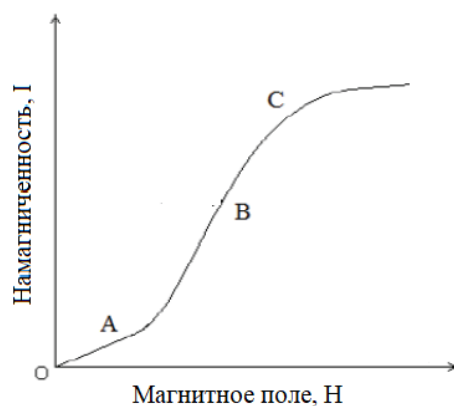


Рисунок 4 – Кривая намагниченности ферромагнетика

При движении в обратном направлении (при уменьшении значения магнитного поля), при уменьшении значения магнитного поля, наблюдают магнитный гистерезис, т.е. несовпадение кривых намагниченности прямого и обратного процесса (Рисунок 5) [149].

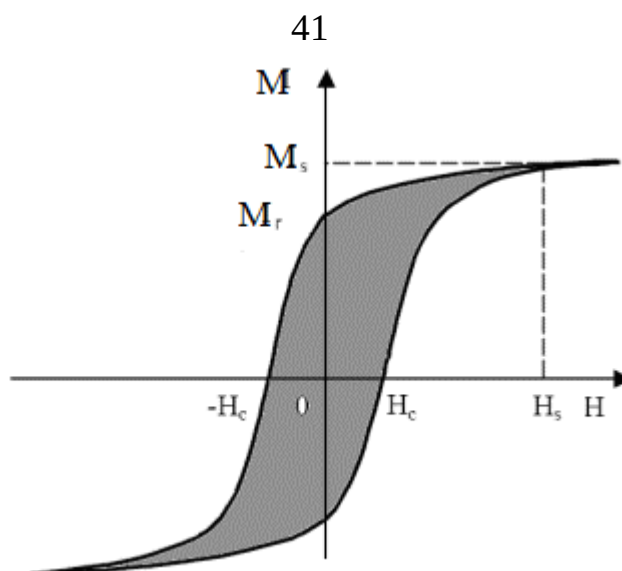


Рисунок 5 – Петля гистерезиса намагниченности ферромагнетика

При уменьшении величины H до нуля регистрируют величину остаточной намагниченности (I_r). При повторном увеличении магнитного поля, но уже в обратном направлении, величина намагниченности продолжит снижение и при некотором значении $-H_c$ станет равной нулю. Величину $\pm H_c$ называют коэрцитивной силой [145]. Продолжая увеличивать значение обратного магнитного поля величина намагниченности достигнет значения насыщения $-I_s$. Пройдя полный цикл изменения намагниченности от $+I_s$ до $-I_s$ получают замкнутую кривую – петлю гистерезиса [150].

Магнитные свойства веществ можно исследовать различными методами. В настоящее время самым применимым является исследование поведения намагниченности с помощью вибрационного магнетометра, принцип работы которого основан на использовании явления электромагнитной индукции [151]. Его блок-схема приведена на Рисунке 6.

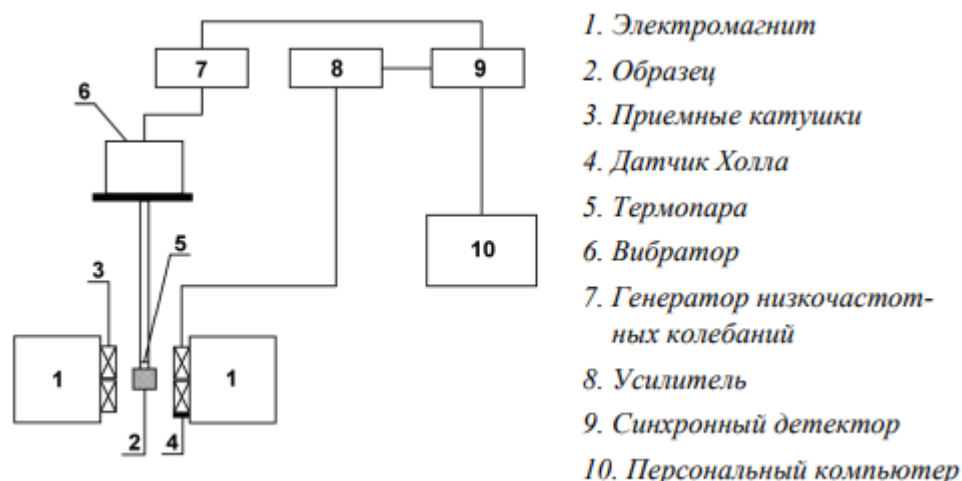


Рисунок 6 – Схема вибромагнетометра

Образец 2, находящийся в однородном магнитном поле, создаваемом электромагнитом 1, совершает гармонические колебания под действием генератора механических колебаний 6. Датчик измерения магнитного поля 4 регистрирует переменный сигнал от образца и подает его на синхронный детектор 9, предварительно пройдя через усилитель 8. Измерения могут проводиться в широком интервале температур, для чего в конструкции магнитометра предусмотрено наличие термопары 5.

Величину магнитного момента M образца определяют из уравнения (6):

$$E = \frac{1}{2} \cdot M \cdot N \cdot G(r) \cdot A \cdot \omega \cdot \cos(\omega t), \quad (6)$$

где E – электродвижущая сила в приемных катушках;

N – число витков в катушках, имеющих геометрический фактор $G(r)$;

A и ω – амплитуда и частота колебаний.

Данный метод широко используется при изучении наноматериалов [3, 152]. В работе [153] приведены примеры исследования структуры наночастиц строения ядро-оболочка при помощи SQUID-магнетометра.

1.4.6 Термический, механический и диэлектрический анализ

К материалам нового поколения предъявляются повышенные эксплуатационные требования, к ним относится, в том числе, устойчивость изделий в температурных, механических и электрических полях [34, 154]. Ниже коротко

рассмотрены основные методы исследований, применяемых в том или ином случае.

В термическом анализе изучаются и количественно оцениваются свойства материалов (масса, энтальпия, размер, динамические характеристики, температура замерзания, температура кипения, температура плавления, скорость отверждения клеев, теплота плавления, теплота испарения и т. д.) в зависимости от температуры. Основными методами, используемыми для анализа полимерных систем, являются дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, термомеханический анализ, динамический механический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [155]. Последний вид анализа будет рассмотрен подробнее.

В методе ДСК определяют разницу в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и пустого тигля и строят зависимость этой величины от температуры. По виду кривой определяют те или иные фазовые переходы, возникающие в образце при нагреве или охлаждении. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовый переход первого рода возникает, когда первая частная производная свободной энергии с термодинамической переменной (например, температура, давление) демонстрирует разрыв. Такими переходами являются плавление, испарение, сублимация, переходы от кристалла к кристаллу, кристаллизация, конденсация и осаждение. В свою очередь, фазовый переход возникает, когда разрыв демонстрирует вторая частная производная свободной энергии. К примерам таких переходов относят магнитный переход в точке Кюри, сверхтекучий переход жидкого гелия и различные переходы в стеклообразных или кристаллических полимерах. На Рисунке 7 представлен общий вид переходов первого и второго рода [156].

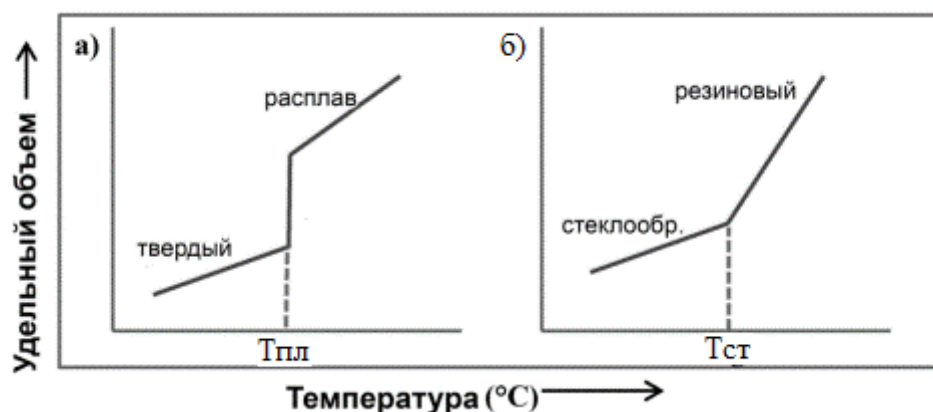


Рисунок 7 – Схематическое изображение переходов первого (а) и второго (б) рода

Используя метод ДСК определяют такие характеристики как удельная теплоемкость материала, энтальпия (плавления, кристаллизации и т.д.), характерные температуры (плавления, кристаллизации, стеклования и т.д.) и ряд других, которые представляют большой интерес при исследовании материалов [155].

Среди механических свойств полимерных нанокомпозиционных материалов выделяют следующие характеристики: плотность, прочность, твердость, удельную вязкость, модуль упругости и др. Испытания для определения показателей этих свойств проводят при растяжении, сжатии, изгибе, сдвиге, кручении и других видах нагружения [157].

Большую информацию для исследования механических свойств несут в себе зависимости вида «напряжение–деформация», которые определяют по экспериментальным кривым, регистрируемым на разрывных машинах. Общий вид такой графической зависимости приведен на Рисунке 8.

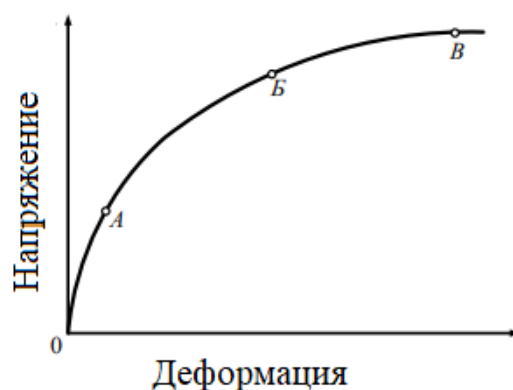


Рисунок 8 – Зависимость напряжение–деформация растяжения образца из полимерного материала (без разрушения)

Поскольку полимеры являются вязкоупругими системами, кривая «напряжение–деформация» имеет нелинейный характер. Так, в начале нагружения происходит упругая деформация полимера. Ему соответствует прямолинейный участок кривой OA, становящийся криволинейным на участке AB по мере роста пластической деформации, которая, в свою очередь становится преобладающей на участке BV.

Механические свойства полимеров зависят как от способа их синтеза, так и от способа их переработки. Сегментальная подвижность и наличие времен релаксации приводит к тому, что полимер при одних и тех же условиях может устойчиво существовать в состояниях с различной морфологией [158].

Поведение полимерных материалов в электрическом поле определяется такими параметрами как:

электрическая прочность – способность диэлектрического материала сохранять свое высокое удельное сопротивление под действием напряженности электрического поля.

удельное электрическое сопротивление – характеристика материала, определяющая его способность проводить электрический ток.

диэлектрическая проницаемость – величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме [90].

диэлектрические потери – энергия, рассеиваемая в диэлектрике при воздействии на него электрического поля E и вызывающая нагрев диэлектрика [159, 160, 161].

Диэлектрические параметры полимеров зависят как от их молекулярной структуры, так и от внешних условий (температура среды, частота и амплитуда напряженности внешнего поля) [159]. Например, диэлектрические потери в неполярных полимерных материалах вне области их максимума тангенса угла диэлектрических потерь характеризуются значениями порядка $(1-3) \cdot 10^{-4}$, а удельное объемное электрическое сопротивление таких полимеров составляет 10^3-10^4 ТОм·м и диэлектрическая проницаемость обычно лежит в пределах 2–2,5. Для неполярных полимеров возможны одна, две или более областей, в которых тангенс угла диэлектрических потерь проходит через максимум. Так, для полиизобутилена наблюдается один максимум угла, а для полиэтилена возможны две (полиэтилен высокой плотности) или три области, в которых тангенс угла диэлектрических потерь проходит через максимум. Полярные полимеры имеют удельное объемное электрическое сопротивление несколько ниже, чем неполярные ($10^{-2}-10^2$ ТОм·м), а значения диэлектрической проницаемости меняются от 2,5 до 3,0. Значения тангенса угла диэлектрических потерь вдали от области максимума составляют $10^{-3}-10^{-2}$, а в максимуме возрастают до $10^{-2}-1,0$. Введение полярных заместителей существенно изменяет диэлектрические свойства полимера [162]. При этом важна не только полярность вводимой группы, но и способ вхождения заместителя в мономерное звено [160].

Кроме того, релаксация в полимерах, конформационные переходы и прочие процессы, характерные для данных соединений оказывают влияние и на их диэлектрические свойства. Поэтому, используя диэлектрические методы анализа возможно определять важные характеристики полимеров, например, температуру стеклования или степень полимеризации.

Таким образом, полимерные композиционные наноматериалы являются одной из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся отраслей современного материаловедения. Характеристики исходных полимерных матриц значительно улучшаются за счет использования наноразмерных наполнителей, кроме того они способны придавать материалу новые свойства. Среди наночастиц большое значение в последнее время приобретают металлсодержащие наночастицы, обладающие дополнительной степенью свободы, в рамках которой, изменяя состав и соотношение металлов, можно варьировать физические характеристики композита на молекулярном уровне. Особенно важными в этом отношении являются сегрегированные наноструктуры, в которых наблюдается упорядоченное расположение атомов, составляющих наночастицу. Такими структурами являются наночастицы строения «ядро-оболочка». Их ядро состоит из атомов одного вида металлов, на поверхности которого формируют оболочку другого элемента. Размер ядра и толщина оболочки, форма частиц и их распределение в полимерной матрице определяют то, какими характеристиками будет обладать синтезируемый композиционный материал. Всестороннее изучение влияния различных стратегий синтеза как соединений-предшественников (прекурсоров), так и полимерных нанокомпозитов, а также условий проведения реакций на структуру и свойства материала необходимо для фундаментального понимания природы взаимодействия и синергизма компонентов композиционных материалов. Не последнюю роль в этом играет умение подбирать релевантные методы анализа и анализировать результаты полученных исследований.

В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось получение полимерных композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц со структурой ядро-оболочка, локализованных в объеме или на поверхности полимера. Предполагается, что таким образом металлсодержащие наночастицы будут стабилизированы более эффективно. Это позволит получить новые композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными и магнитными характеристиками, которые обладают свойствами как матрицы, так и наполнителя.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные компоненты, их очистка и приготовление

В работе использованы коммерчески доступные реагенты и полимеры. Все вещества использовались без дополнительной очистки, если иное дополнительно не оговорено.

Полимеры и полимерные добавки

Изотактический полипропилен марки «Бален» (ТУ 2211-015-00203521-99), «Уфаоргсинтез» (Уфа, Россия); Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП/LDPE, марка 10803-020, ГОСТ 16337-77), «Уфаоргсинтез» (Уфа, Россия); Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП/HDPE), Aldrich® (США); Суспензия фторопластовая СФ-4Д, АО «Галополимер» (Пермь, Россия); Ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), Институт химии ДВО РАН (Владивосток, Россия), характеристики приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические характеристики УПТФЭ

Внешний вид	белый порошок
Состав, % (C ₂ F ₄) _n	99,99
Плотность, г/см ³	1,9–2,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,7 ± 0,1
Потеря веса при 320 °С, % не более	25
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁷
Диэлектрическая проницаемость (пленка) при 60–10 ⁶ Гц	1,9–2,2
Твердость (по Бринеллю), кг/мм	0,5–0,7
Температура деструкции, °С	≈340

Металлсодержащие соединения

Аммиакат никеля (Ni(NH₃)₆), «Химмед»; Ацетат никеля(II) (Ni(CH₃COO)₂), Sigma-Aldrich; Ацетат марганца(II) (Mn(CH₃COO)₂), Sigma-Aldrich; Ацетат меди(II) (Cu(CH₃COO)₂), Sigma-Aldrich; Ацетат палладия(II) (Pd(CH₃COO)₂),

Sigma-Aldrich Декакарбонилдимарганец ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), Sigma-Aldrich; Карбонил железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), Sigma-Aldrich; Карбонил кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), Sigma-Aldrich; Нитрат меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), Sigma-Aldrich; Нитрат серебра (AgNO_3), Sigma-Aldrich; Оксалат никеля(II) (NiC_2O_4), Sigma-Aldrich; Формиат никеля(II) ($\text{Ni}(\text{HCOO})_2$), Sigma-Aldrich; Хлорид цинка (ZnCl_2), Weifang Dongfangsheng Chemical Industry; Хлорозолотая кислота ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$), Sigma-Aldrich.

Прочее

Азотная кислота (HNO_3), Acros Organics; Боргидрид натрия (NaBH_4), Acros Organics; Водный раствор аммиака, 10 %, «Русхим»; Гексан (C_6H_{14}), Acros Organics; Гидроксид натрия (NaOH), «Русхим»; Глицерин, Acros Organics; Муравьиная кислота (HCOOH), Acros Organics; Перманганат калия (KMnO_4), «Русхим»; Пероксид водорода (H_2O_2), «Русхим»; Стеарат натрия ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$), Weifang Dongfangsheng Chemical Industry; Уксусная кислота, (ледяная, CH_3COOH , ГОСТ 61-75), «Компонент-Реактив»; Хлороформ (трихлорметан, CHCl_3), 99+ %, Acros Organics (Geel, Бельгия); Щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), Acros Organics; Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Merck (Германия); Углеводородное вакуумное масло ВМ-5, «Симэкс Хим».

Вакуумное масло марки ВМ-5, в среде которого происходит синтез наночастиц, предварительно очищали от примесей и присадок. Масло в делительной воронке смешивали с 1/3 по объёму раствором серной кислоты (концентрацией 15–20 мас. %), интенсивно перемешивали, давали отстояться и декантировали масло. Повторяли с одной и той же порцией масла 2–3 операции очистки. Затем масло промывали водой и нагревали в инертной среде до температуры выше 250 °С для удаления остатков воды и легколетучих компонентов. В дальнейшем использовали фракцию очищенного масла устойчивого при температуре не ниже 300 °С.

2.2 Общая методика синтеза

Синтез полимерных нанокомпозиционных материалов методом «класпол» подробно описан в работах [163, 164, 165, 166]. Метод основан на термическом разложении металлсодержащего соединения (МСС) в среде раствора-расплава полимера и кипящего масла с одновременным образованием наночастиц металла и их стабилизацией в объеме или на поверхности полимера.

2.2.1 Получение нанокомпозитов на основе полиэтилена

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой загружают углеводородное масло и полиэтилен. Смесь нагревают до $\approx 300^\circ\text{C}$ в потоке аргона при интенсивном перемешивании и выдерживают 30–40 мин. Затем по каплям добавляют раствор МСС, вводя новую порцию только после завершения реакции предыдущей. По мере добавления масса темнеет. После полного введения МСС реакцию продолжают при той же температуре ещё 1–2 ч. Далее систему охлаждают до комнатной температуры в атмосфере инертного газа, отфильтровывают продукт и экстрагируют гексаном в аппарате Сокслета, получая порошок с наночастицами.

2.2.2 Получение нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена

Готовят суспензию УПТФЭ в масле, энергично перемешивая её в токе аргона в течение часа. При нагреве до $\approx 300^\circ\text{C}$ микрогранулы УПТФЭ образуют на поверхности масла «кипящий слой», на котором происходит нанометаллизация. Раствор МСС добавляют по каплям при перемешивании и подаче аргона. По мере осаждения наночастиц на поверхности УПТФЭ гранулы смещаются вниз и выходят из реакционной зоны, что гарантирует равномерное покрытие. Дальнейшие стадии (выдержка при температуре, охлаждение, фильтрация и экстракция гексаном) аналогичны процессу с полиэтиленом.

Подробные методики синтеза для различных МСС приведены в главе 3.

2.3 Методы исследований

2.3.1 Электронная микроскопия

Для определения размеров и распределения металлсодержащих наночастиц в полученных композиционных материалах использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-1011 (JEOL, Япония), совмещенным с рентгеноспектральным анализатором JED-2300. Ускоряющее напряжение 80 кВ.

Для подготовки образцов композиционные материалы подвергали ультразвуковому диспергированию в органическом растворителе (гексан, этанол, изопропанол). Полученную суспензию распыляли на медную сетку, покрытую формваром (поливинилформалем) и углеродом.

Отдельные образцы исследовали микроскопией высокого разрешения на микроскопах Philips Techai F30 U-Twin (300 кВ, катод FEG) и CM120 Super Twin (120 кВ, катод tungsten/LaB₆) с приставкой для анализа EDAX (Philips, Нидерланды).

Исследование поверхности волокон проводили с помощью сканирующих электронных микроскопов Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific, США) и JSM 6380LA (JEOL, Япония). Спектроскопию комбинационного рассеяния волокон проводили на Рамановском конфокальном лазерном микроскопе Confotec NR500 (SolInstruments, Беларусь)

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав композиционных материалов определяли на дифрактометрах XRD - 6000 (Shimadzu, Япония) и ДРОН (НП «Буревестник», Россия). Во всех случаях использовалось CuK α -излучение с длиной волны $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Для выделения монохроматического излучения применялись графитовый монохроматор или Ni-фильтр. Ускоряющее напряжение составляло 3–6 кВ.

Интенсивность рассеяния образцами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации излучения, а нормализацию, необходимую для приведения результатов к единой шкале, осуществляли по интенсивности рассеяния внешним стандартом и оптической плотности образцов. Полученные

дифракционные картины сравнивали с базой данных PDF-2 Объединённого комитета по стандартам порошковой дифракции.

Определение размера кристаллитов проводили по уширению дифракционных рефлексов с использованием формулы Селякова–Шеррера [167].

Комплексные нити исследовали на том же оборудовании, предварительно укладывая в специальную ячейку, закрепленную на гониометрической приставке, позволяющей осуществлять их регулируемый поворот. Экваториальное и меридиональное рассеяние исследовали при вертикальном и горизонтальном расположении нитей соответственно.

2.3.3 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Локальное окружение атомов в синтезированных композитных материалах изучали методом XAS (X-ray absorption spectroscopy) в режимах XANES (X-ray absorption near edge structure) и EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure).

Спектры краев поглощения в режиме прохождения были получены на спектроскопических станциях Сибирского синхротронного центра (Новосибирск, Россия) и Курчатовского синхротронного центра (Москва, Россия).

Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, составляла 2 ГэВ (Сибирский синхротронный центр) и 2,5 ГэВ (Курчатовский синхротронный центр) при токе 80–100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами, заполненными аргоном.

Обработка полученных спектров осуществлялась путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K - или L_3 -края и выделения атомного поглощения μ_0 [168], после чего проводилось Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от $3,0 \text{ \AA}^{-1}$ до $13,0 \text{ \AA}^{-1}$ с весовой функцией k^3 . В результате получают модуль Фурье преобразования (МФП), соответствующий радиальному распределению атомов вокруг поглощающего центра с точностью до фазовой

поправки. Пороговая энергия ионизации E_0 выбиралась по значению максимума первой производной L_3 -края и в дальнейшем варьировалась при интерпретации. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атомов металлов в комплексах определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и МФП, выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации. Указанная нелинейная подгонка производилась с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [169]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с использованием программы FEFF7 [170]. В качестве модельных соединений были взяты структурно охарактеризованные металлы и их оксиды из международной базы структурных данных ICSD.

2.3.4 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

ЭПР-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона E-4 (Varian, США) с рабочей частотой $\nu \approx 9,2$ ГГц. Измерения проводили в интервале магнитных полей 0–6 кЭ, при амплитуде модуляции 1 Э и при различных значениях микроволновой мощности (от 0,5 до 200 мВт). Масса образцов составляла 5–10 мг. Ширина и амплитуда резонансных линий определялись методом «peak-to-peak». При построении кривых насыщения амплитуда сигнала нормировалась на коэффициент усиления и амплитуду модуляции.

2.3.5 Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры получены при комнатной температуре на спектрометре MC1104Ем, (отдел аналитического приборостроения ЮФУ, Россия). Источник γ -излучения: ^{57}Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги определялись относительно спектров нитропрусида натрия и металлического железа. Модельная интерпретация спектров проводилась с использованием программного обеспечения SpectrRelax.

2.3.6 Исследование электрофизических свойств

Измерения относительной диэлектрической проницаемости (ϵ), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в диапазоне 1–1000 кГц и удельного объёмного электрического сопротивления (ρV) проводили в двухэлектродной ячейке. Значения ϵ и $\text{tg}\delta$ определяли с помощью цифрового LCR-метра E4980A (Agilent Technologies, США), а ρV – с помощью электрометрического вольтметра с источником напряжения и экранированной измерительной камерой 4339B (Agilent Technologies, США), обеспечивавших измерения в диапазоне 10^3 – 10^{18} Ом при напряжениях 10–1000 В.

Магнитную восприимчивость исследовали на установке, включающей систему управления магнитным полем (Bruker, США) и электронные микровесы (Sartorius, Германия); максимальная напряжённость поля в зазоре электромагнита составляла 6,5 кГс. Методика описана в статье [171].

Характеристики отражения и ослабления электромагнитного излучения на частоте 30 ГГц оценивали квазиоптическим методом с помощью измерителя коэффициента стоячей волны напряжения (КСВН) и ослаблений Р2-65 (НПП «Элмика», Россия), в диапазоне частот 25,95–37,5 ГГц в волноводном тракте сечением $7,2 \times 3,4$ мм². Образец размещали между парой согласованных рупоров, подключённых к тракту. По измеренным коэффициентам ослабления (A) и отражения (R) рассчитывали коэффициент потерь материала. КСВН тракта без образца не превышал 1,1.

2.3.7 Исследование магнитных свойств

Магнитные свойства синтезированных материалов исследовали с помощью вибрационного магнитометра PARC 155 (EG&G, США). Получены зависимости намагниченности M (или магнитной восприимчивости θ) от напряженности магнитного поля H и температуры T при переменном поле в 1 мТл при частоте 118 Гц. Температурные зависимости были изучены в режиме охлаждения в магнитном поле (field cooling – FC) и в нулевом магнитном поле (zero field cooling – ZFC) в магнитном поле до 1 Тл и при температуре от 4,2 до 300 К.

Наиболее интересные с точки зрения магнитных свойств материалы были дополнительно изучены на магнитометре SQUID MPMS2 (2G Enterprises, США) в магнитных полях напряженностью от 0,1 до 10 кЭ и температурой от 4 до 350 К.

2.3.8 Дифференциально-сканирующая калориметрия

Субмолекулярную структуру волокон исследовали на приборе DSC 204 F1 («NETZSCH», Германия). Режимы нагрева/охлаждения выбирали в зависимости от вида модификатора волокна. Для ПП-волокон, модифицированных композитом на основе полиэтилена, скорость нагрева составляла 2 °С/мин при температуре от 25 до 180 °С. В случае ПП волокон, модифицированных композитом на основе политетрафторэтилена, образцы нагревали до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, изотермически выдерживали в течение 1 мин с последующим охлаждением до 25 °С со скоростью 20 °С/мин.

2.3.9 Исследование прочностных свойств нитей и моноволокон

Для модифицированных ПП нитей прочность при растяжении определяли на разрывной машине 2099P-5 («АСМА-прибор», Россия) при скорости растяжения нити 250 мм/мин и рабочей длине образца 100 мм.

При исследовании моноволокон прочность, модуль упругости и удлинение при разрушении определяли на микроразрывной машине Favimat (Textechno, Германия) с датчиком нагрузки мощностью 210 сН. Расчетная длина моноволокна составляла 50 мм. Нагружение производили со скоростью 10 мм/мин. Предварительное натяжение устанавливали на уровне 1 сН/текс, температуру испытания поддерживали на уровне 25 ± 0 °С. Для каждого типа волокон испытывали 30 образцов.

2.3.10 Исследование электрофизических характеристик нитей

Динамическое электрическое сопротивление нитей определяли с помощью прибора ИЭСН-1 (Метротекс, Россия). Удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_s рассчитывали по формуле (7):

$$\rho_s = \frac{k \cdot R}{\gamma^2 \sqrt{T \cdot \gamma}} \quad (7)$$

где k – константа прибора (для ИЭСН-1 $k = 903,5 \text{ г}^3/\text{мм}^8$);

R – среднее значение электрического сопротивления;

γ – плотность нитей;

T – линейная плотность нитей.

2.3.11 Исследование биоцидных свойств

Влияние модифицированного волокнистого материала на жизнедеятельность патогенных микроорганизмов оценивали с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* штамма 6538-Р (золотистый стафилококк) и *Escherichia coli* штамма М-17 (кишечная палочка) – соответственно грамположительная и грамотрицательная бактериальные культуры, *Candida albicans* штамма ССМ 8261 (кандида альбиканс) – дрожжеподобные микроскопические грибы.

Использованный в работе счетный микробиологический тест ASTM E 2149 [172] основан на подсчете количества колоний микробов, образующихся при 24-часовом контакте порошкообразного композиционного материала с физиологическим раствором, в который введено определенное количество колоний микробов в виде суспензии. Для минимизации ошибки при подсчете колоний микроорганизмов и сокращения длительности подсчёта, количество образовавшихся колоний определяли нефелометрически (по изменению мутности раствора). Снижение микробного обсеменения тест-объектов оценивали в процентах по отношению к аналогичному показателю контрольного тест-объекта (немодифицированного полимера).

3 Синтез и структурные исследования нанокomпозиционных материалов

3.1 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Pd

3.1.1 Методика синтеза

Ацетат палладия(II) синтезировали из палладиевой черни окислением ледяной уксусной кислотой в присутствии азотной кислоты по реакции (8):



Раствор диацетата палладия в хлороформе по каплям (30 мл/ч) вводили в раствор-расплав ПЭНП в минеральном масле. Термическое разложение проводили при 300 °С в атмосфере аргона с интенсивным перемешиванием; газообразные продукты удаляли потоком аргона. После полного введения раствора реакцию массу выдерживали 1 ч при температуре синтеза, затем охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Полученные образцы ПЭНП+Pd обезжиривали гексаном в экстракторе Сокслета, сушили и хранили при комнатной температуре на воздухе. Содержание палладия составляло 5, 10 и 20 мас. %. Образцы имели вид черного порошка.

3.1.2 Рентгенофазовый анализ

На дифрактограмме РФА (Рисунок 9) наблюдаются характерные рефлексы Pd и Pd₂O₃.

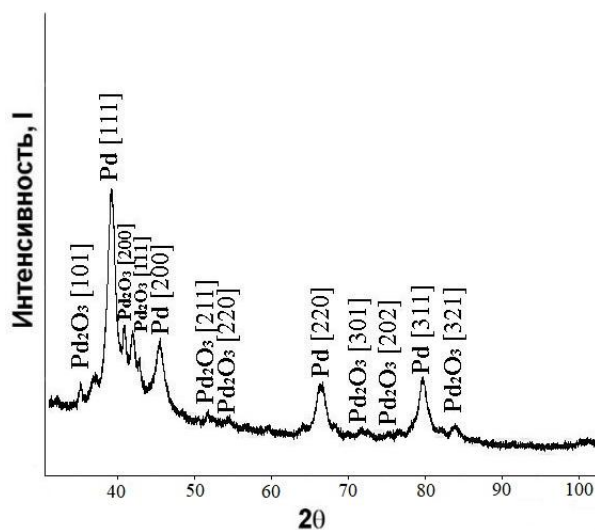


Рисунок 9 – Характерная рентгенограмма нанокomпозитов ПЭНП+Pd (рефлексы ПЭНП удалены)

Согласно форме рефлексов на дифрактограммах можно заключить, что частицы имеют относительно хорошо сформированную кристаллическую структуру, их рефлексы (без учета уширения рефлексов) хорошо согласуются с данными PDF2 [173].

3.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия

По результатам ПЭМ (Рисунок 10) средний размер наночастиц Pd увеличивается с 6,5 до 7,5 нм с увеличением концентрации металла от 1 до 20 мас. %. Тот же диапазон размеров рассчитывается по уравнению Селякова-Шеррера [167].

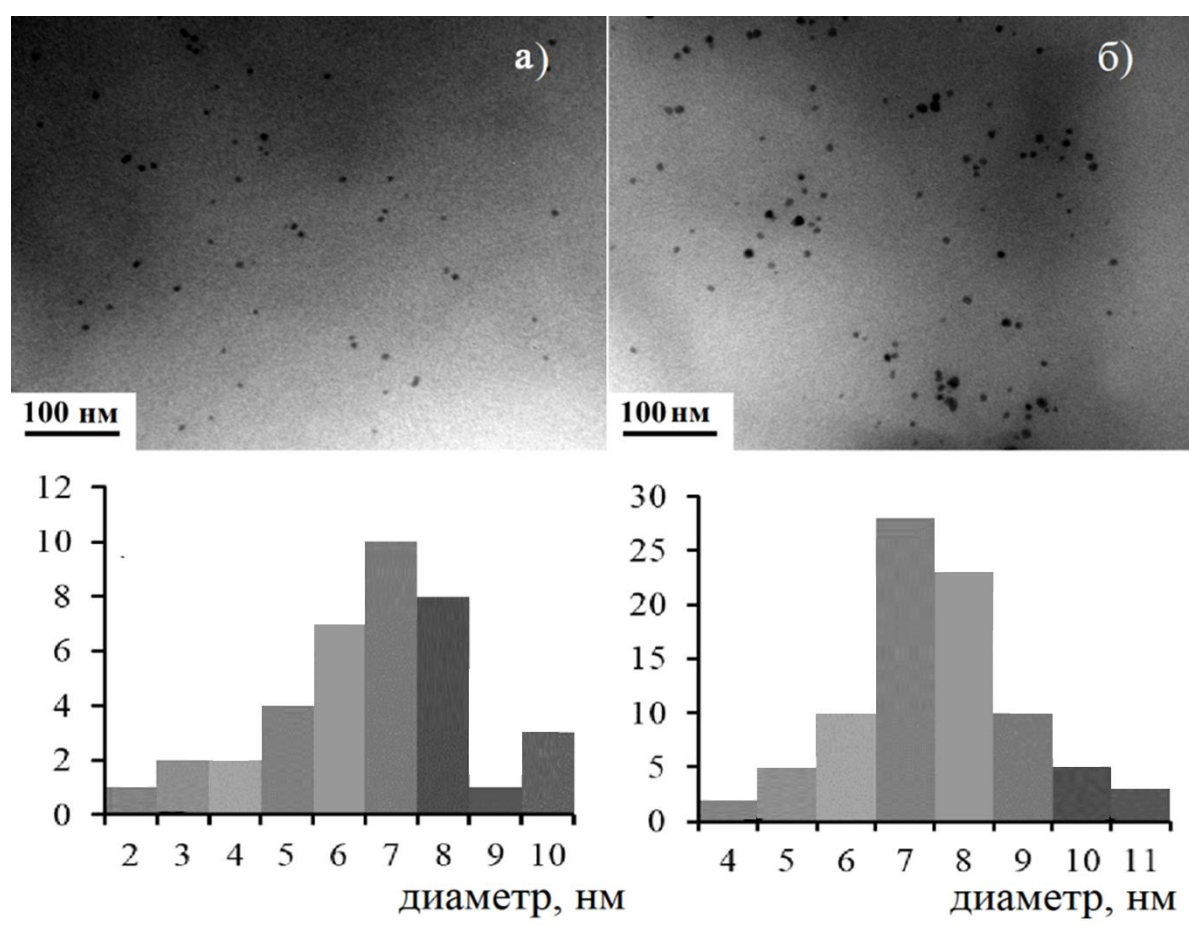


Рисунок 10 – Микрофотографии и распределение наночастиц по размерам в нанокompозитах ПЭНП+Pd с 10 мас. % Pd (a) и 20 мас. % Pd (б)

3.1.4 EXAFS-спектроскопия

МФП EXAFS-функций L_3 -краев Pd для палладиевой фольги и композиционных материалов с концентрацией наночастиц палладия 10 и 20 мас. % представлены в Таблице 5.

Амплитуда основного пика при $r = 2,50 \text{ \AA}$ (без учета фазового сдвига) наибольшая в металлической фольге и наименьшая в нанокompозите с 10 мас. % Pd. Это соответствует кратчайшему расстоянию Pd–Pd в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре. Поскольку наночастицы Pd склонны к окислению в атмосферном воздухе [174], была построена модель наночастиц, образованных из смеси металлического палладия и оксида палладия. Радиус координационных сфер (КС) в наночастицах, соответствующий расстоянию Pd–Pd, согласуется (в пределах погрешности эксперимента) с типом значения ГЦК-структуры. В палладиевой фольге координационное число выше, чем у образцов Pd с содержанием 20 и 10 мас. % (12; 7 и 5,7 соответственно). Это коррелирует с данными, описанными в вышеупомянутой работе [174]. Образцы, содержащие 10 мас. % Pd и 20 мас. % Pd, имеют радиусы ближайших КС, состоящих из атомов кислорода, 1,93 и 1,96 $\text{\AA}$ соответственно, что меньше, чем в стабильном PdO ($\approx 2,10 \text{ \AA}$). Однако это очень близко к радиусам, полученным для малых частиц Pd (1,94 $\text{\AA}$ и 1,95 $\text{\AA}$) [174], или к радиусу в смешанном оксиде палладия, содержащим Pd²⁺ и Pd⁴⁺ (1,963(9) $\text{\AA}$) [175].

Таблица 5 – Структурные данные локального атомного окружения атомов Pd, полученные методом двухсферной EXAFS-подгонки (R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Уоллера, Q – функция качества подгонки)

Соединение	N	R, $\text{\AA}$	σ^2 , $\text{\AA}^2$	КС	Q, %
Pd-фольга	12	2,75	0,0065	Pd-Pd	2,0*
ПЭНП+Pd 10 мас. %	1,8 5,7	1,93 2,75	0,0040 0,0067	Pd-O Pd-Pd	12**
ПЭНП+Pd 20 мас. %	1,7 7	1,96 2,74	0,0040 0,0067	Pd-O PdO-Pd	7,5**

*Окно $r = 2,0\text{--}2,9 \text{ \AA}$, **Окно $r = 1,0\text{--}3,0 \text{ \AA}$.

3.1.5 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Спектры ЭПР при комнатной температуре для образцов с различным содержанием Pd приведены на Рисунке 11 для низких (0,5 мВт) и высоких (200 мВт) значений сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения.

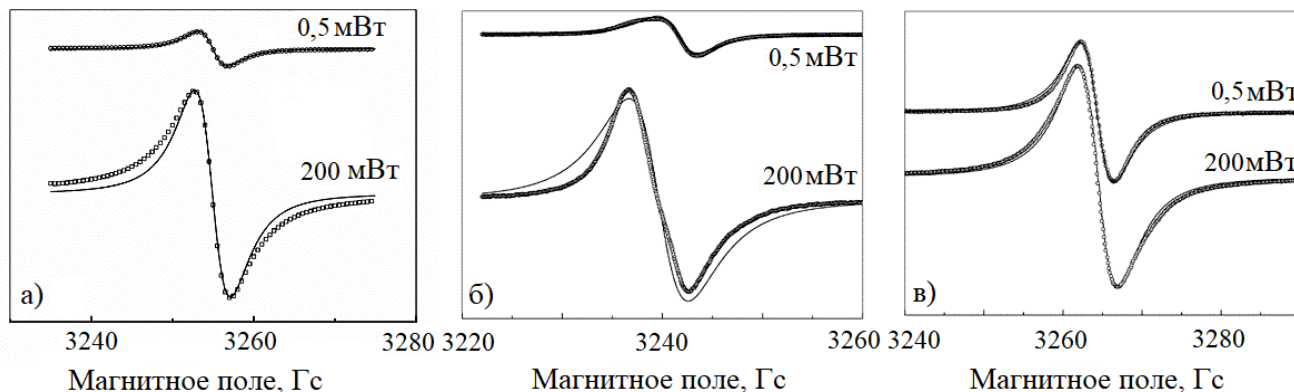


Рисунок 11 – Спектры ЭПР нанокомпозитов ПЭНП+Pd при содержании металлсодержащей фазы: 5 мас. % (а), 10 мас. % (б), 20 мас. % (в). Кружки – экспериментальные точки, сплошные линии – лоренцианы

Форма экспериментальных спектров отклоняется от соответствующих лоренцианов. Это отклонение может быть связано с неоднородным уширением спектров. Чтобы проверить это предположение, было проведено исследование эффектов насыщения для амплитуды A и ширины линии ΔH (Рисунки 12 и 13, соответственно), поскольку известно, что однородные и неоднородные линии ЭПР различаются по поведению насыщения.

Закон насыщения можно записать [176] в виде уравнения (9):

$$A = C \sqrt{P(1 + P/P_{0,5})^{b/2}} \quad (9)$$

где C – энергонезависимый параметр;

P – значение мощности СВЧ-излучения;

$P_{0,5}$ – характеристическое значение мощности;

b – параметр неоднородности [177]. Значение b равно 3 для идеальной однородной линии и 1 для идеальной неоднородной линии.

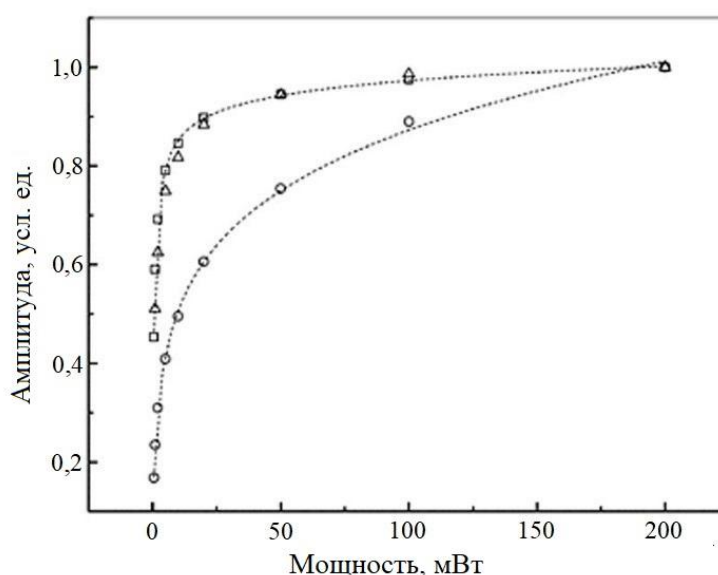


Рисунок 12 – Эффект насыщения амплитуды ЭПР для нанокмпозитов ПЭНП+Pd при содержании металлсодержащей фазы: 5 мас. % (○), 10 мас. % (□) и 20 мас. % (Δ). Пунктиром показана аппроксимация по формуле (9)

Зависимости нормированной амплитуды сигнала ЭПР от микроволновой мощности для образцов с 10 мас. % и 20 мас. % Pd практически совпадают. Значение параметра b максимально для образцов с 20 мас. % и минимальное для образцов с 5 мас. % Pd. Это коррелирует с минимальным отклонением формы спектра ЭПР от лоренциана для образцов 20 мас. % (Рисунок 11).

На Рисунке 13 показаны зависимости ширины линии экспериментального сигнала ЭПР от микроволновой мощности для образцов 5, 10 и 20 мас. % в ПЭНП. С увеличением концентрации металла в полимерной матрице ширина линии ЭПР возрастает, этот эффект становится заметен при больших мощностях.

Для образца 5 мас. % Pd закон насыщения ширины линии, согласно работе [177], можно описать формулой (10):

$$\Delta H = \sqrt{\Delta H_0^2 + 4 \cdot T_1 \frac{k \cdot Q \cdot P}{T_2}}, \quad (10)$$

где ΔH – ширина линии;

ΔH_0 – ширина линии при минимальной мощности СВЧ;

k – числовой коэффициент ($4 \cdot 10^{-4}$ в нашем расчете);

Q – добротность резонатора около 3500;

T_1 и T_2 – времена релаксации.

Было обнаружено, что соотношение времен релаксации составляет около 200, а ΔH_0 близко к 4. ($\Delta H_0 = 3,7 \pm 0,1$; $T_1/T_2 = 180 \pm 20$).

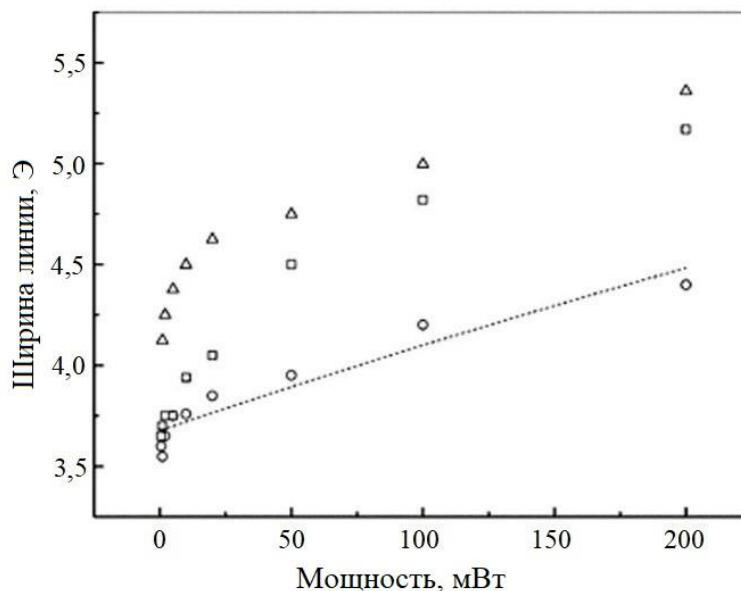


Рисунок 13 – Кривые насыщения экспериментальных спектров ЭПР нанокмпозитов ПЭНП+Pd для концентраций 5 мас. % ($\circ$), 10 мас. % ($\square$) и 20 мас. % (Δ). Пунктиром показана аппроксимация по формуле (10) для ПЭНП+Pd 5 мас. %

Отклонение линии ЭПР от лоренциана может быть связано с наличием в наночастицах двух (или более) типов активных центров ЭПР. На Рисунке 14 показано разложение спектров ЭПР на два лоренциана для образца с 10 мас. % Pd, для которого сильное отклонение от лоренцевой формы имеет место при всех уровнях мощности.

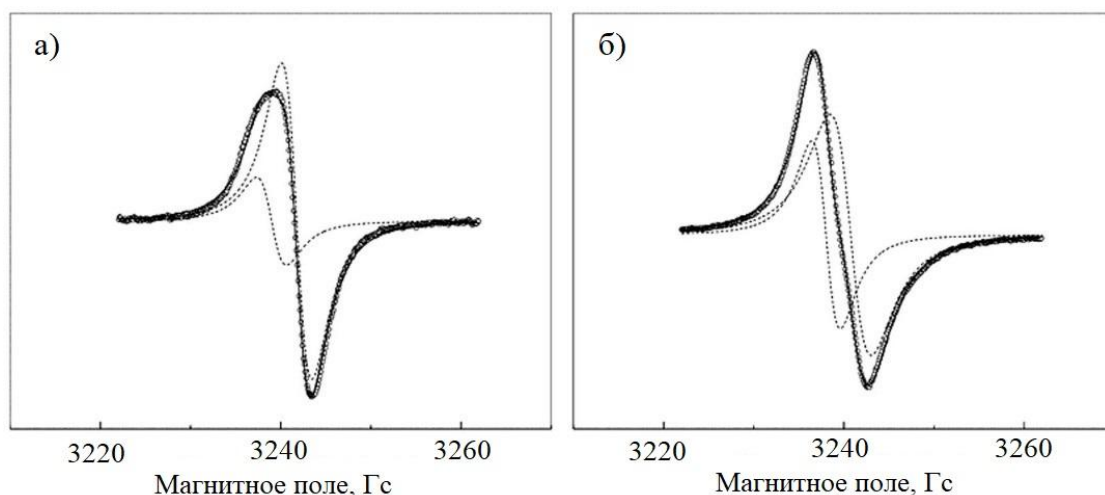


Рисунок 14 – Численное разложение спектров ЭПР образца с 10 мас. % Pd при 1 мВт (а) и 100 мВт (б). Точки – экспериментальные значения, пунктирные линии – лоренцианы, сплошная линия – сумма лоренцианов

На Рисунках 15 и 16 показаны соответствующие кривые насыщения для этого образца. Параметры этих кривых указывают на неоднородный тип насыщения обоих компонентов.

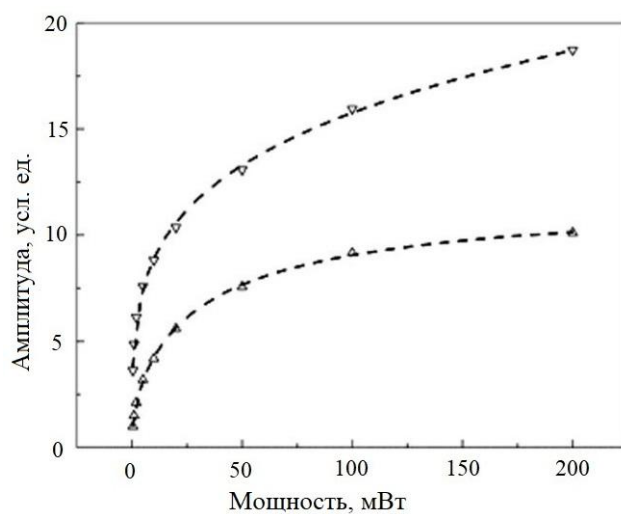


Рисунок 15 – Кривые насыщения амплитуды для двух лоренцианов, представленных на Рисунке 14. Пунктирные линии – аппроксимация по формуле (9). Верхняя кривая имеет параметры: $P_{0,5} = 0,3 \pm 0,2$; $b = 0,50 \pm 0,02$. Нижняя кривая: $P_{0,5} = 60 \pm 15$; $b = 1,0 \pm 0,1$

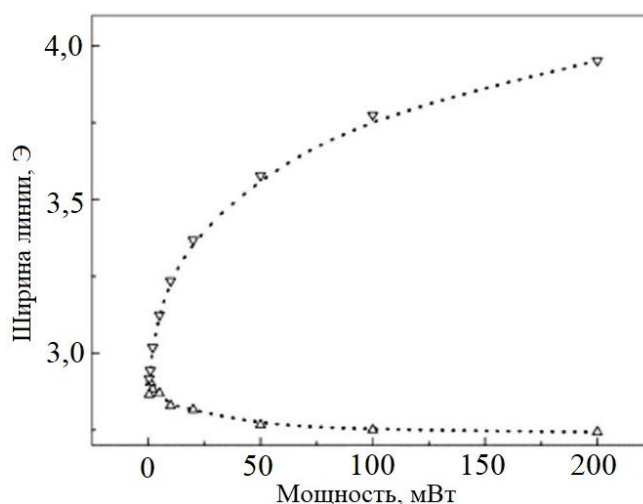


Рисунок 16 – Зависимость ширины компонент сигнала ЭПР (лоренцианов) нанокмпозитов ПЭНП+Pd 10 мас. %. Точки – экспериментальные значения, пунктир – параметры рассчитанных лоренцианов

Вероятно, что один из лоренцианов разложения спектров соответствует ядру наночастицы Pd. Второй лоренциан можно отнести к поверхности частицы. Ядро и поверхностные центры имеют разные релаксационные свойства. Это может привести к различию поведения насыщения ЭПР (Рисунки 15, 16).

3.1.6 Вывод по разделу

С увеличением концентрации палладия наблюдается рост среднего размера частиц, что подтверждается ПЭМ, и расчётами по уравнению Селякова-Шеррера. РФА и EXAFS-спектроскопия свидетельствуют о формировании наночастиц со структурой ядро-оболочка: ядро с ГЦК-структурой металлического Pd окружено тонкой поверхностной оболочкой оксида. Снижение концентрации палладия приводит к уменьшению координационного числа атомов в первой сфере, что отражает рост доли поверхностных атомов и усиление размер-зависимых эффектов.

Результаты ЭПР указывают на неоднородную электронную структуру частиц. Возможность разложения спектров ЭПР на две компоненты указывает на наличие в структуре частицы двух основных ЭПР-активных фаз: ядер палладия и оболочки оксида палладия.

Результаты проведённых исследований представлены в работе [165].

3.2 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Au

3.2.1 Методика синтеза

Синтез композитов на основе ПЭНП с наночастицами золота проводили следующим образом: 10 г полимера и 100 мл масла нагревали до 300 °С в атмосфере аргона при перемешивании. Затем со скоростью 15 мл/ч добавляли 1–10%-ный раствор $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ в этаноле; концентрация раствора определяла размер получаемых наночастиц. После завершения введения раствор выдерживали при 300 °С ещё 40 мин, затем охлаждали до комнатной температуры в аргоне. Образцы отмывали от масла гексаном в экстракторе Сокслета, сушили и хранили на воздухе. Получали порошки композитов ПЭНП+Au массой до 30 г с цветом от красно-коричневого до фиолетового в зависимости от концентрации и размера золотых наночастиц. Синтезирована серия материалов с содержанием золота 5 и 10 мас. %.

3.2.2 Рентгенофазовый анализ

На дифрактограмме исследованных образцов (Рисунок 17) наблюдаются характерные максимумы Au и ПЭНП (удалены с дифрактограммы для идентификации рефлексов наполнителя). Частицы имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру, их рефлекссы хорошо согласуются с данными PDF2.

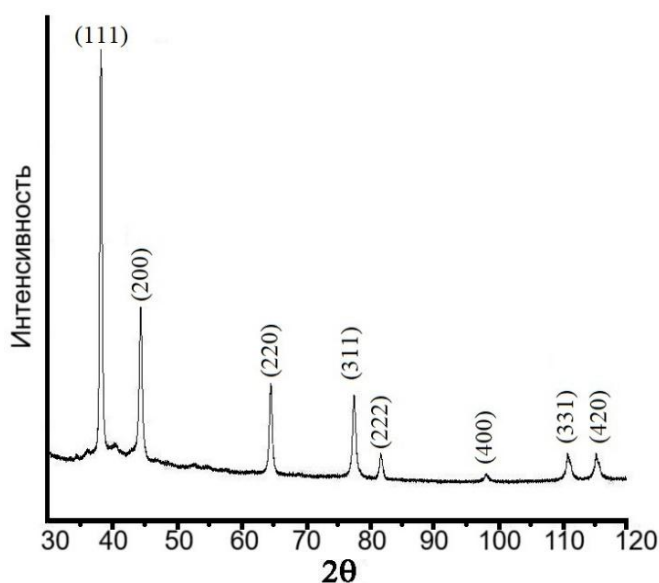


Рисунок 17 – Характерная дифрактограмма нанокompозитов ПЭНП+Au (рефлекссы ПЭНП удалены)

3.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотография ПЭМ (Рисунок 18) подтверждает равномерное распределение наночастиц золота в матрице ПЭНП: на сером фоне полимера отчетливо различимы черные сферические включения – металлсодержащие наночастицы. Полученные наночастицы имеют узкое распределение по размерам со средним значением 50 нм. Размеры, определённые методом ПЭМ, хорошо согласуются с расчётными данными РФА по формуле Селякова-Шеррера.

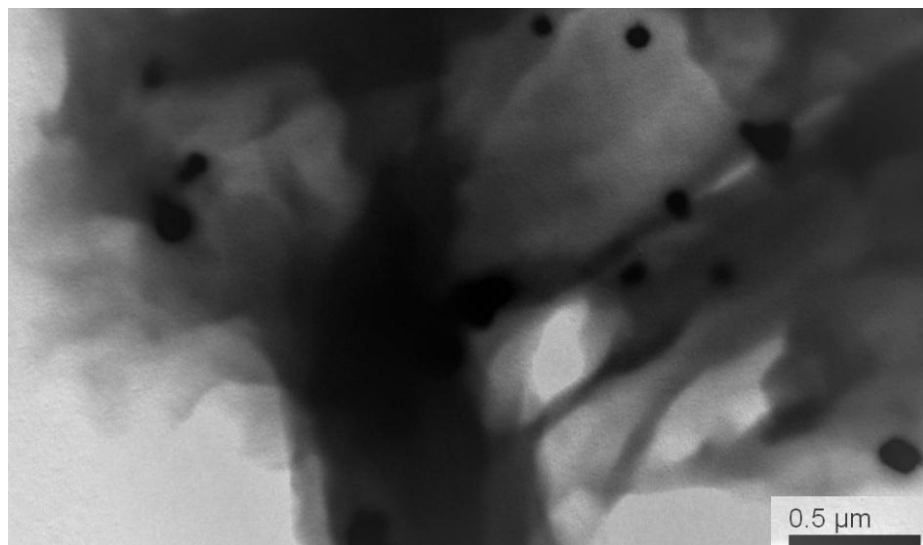


Рисунок 18 – Микрофотография нанокompозита ПЭНП+Au 10 мас. %

3.2.4 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Исследование локального атомного строения атомов Au в нанокompозитах было проведено методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На Рисунке 19 показана XANES (ближняя тонкая структура) рентгеновских Au L_3 -краев поглощения нанокompозитов ПЭНП+Au и стандарта (золотой фольги). Как видно из рисунка, структура XANES нанокompозитов с содержанием золота 5 и 10 мас. % очень близка к спектру объёмного золота, что указывает на близость электронного состояния атомов Au в исследуемых материалах к металлическому Au.

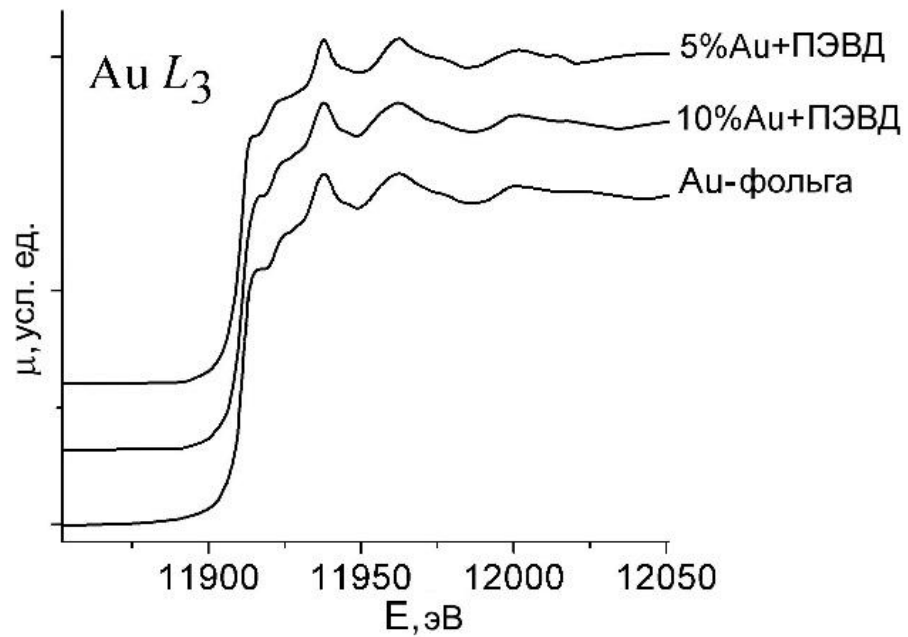


Рисунок 19 – XANES рентгеновских Au L_3 -краев поглощения ПЭНП+Au и стандарта (золотой фольги)

На Рисунке 20 показаны МФП EXAFS Au L_3 -краев поглощения для нанокompозитов ПЭНП+Au и стандарта (золотой фольги). Количественные характеристики локального атомного окружения приведены в Таблице 6.

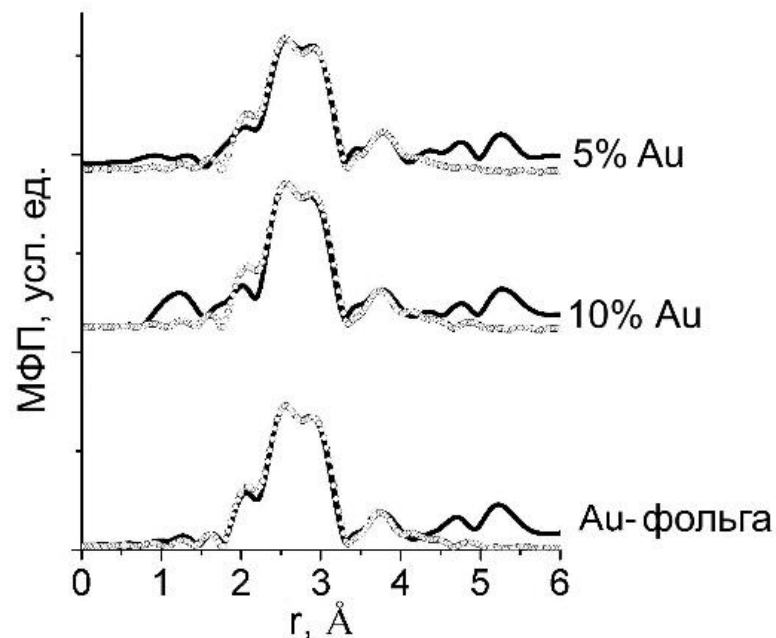


Рисунок 20 – МФП EXAFS рентгеновских Au L_3 -краев поглощения нанокompозита ПЭНП+Au и стандарта (золотой фольги). Сплошной линией показаны экспериментальные значения, кружками – рассчитанные данные

Таблица 6 – Структурные данные, полученные из многосферной подгонки EXAFS-данных Au L_3 -краев поглощения (R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция качества подгонки)

Образец	N	R, Å	σ^2 , Å ²	Атом	Q*, %
Au-фольга (образец сравнения)	12	2,86	0,0085	Au	0,9
	6	4,02	0,0110	Au	
Композит ПЭНП + 10 мас. % Au	12	2,86	0,0084	Au	3,5
	6	4,02	0,0103	Au	
Композит ПЭНП + 5 мас. % Au	11,2	2,86	0,0085	Au	0,8
	5,7	4,04	0,0100	Au	

*Подгонка производилась в r-пространстве R=1,791–4,011 Å,

Окно Ханнинга Q рассчитывалось по формуле: $Q(\%) = \frac{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{th}}(k)]^2}{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$

Из полученных данных следует, что наноккомпозиты с содержанием золота 5 и 10 мас. % обладают локальной структурой, близкой к объёмному золоту. Во всех случаях наблюдается основной пик при $r = 2,51$ Å и последующие пики с меньшей амплитудой, положение которых соответствует ГЦК-структуре золота, что согласуется с результатами РФА. Расщепление основного пика обусловлено сложной формой функции амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны для золота.

Количественные параметры локального окружения в наноккомпозитах практически совпадают с таковыми для объёмного золота. Исключение составляет незначительное снижение координационного числа в образце с 5 мас. % золота, что может указывать на деформацию кристаллической решётки на поверхности наночастиц. Полученные данные подтверждают формирование в исследованных композитах достаточно крупных кристаллических наночастиц золота со структурой, близкой к объёмному металлу.

3.2.5 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Поскольку существенной разницы между спектрами ЭПР образцов с концентрацией наночастиц золота 5 и 10 мас. % не обнаружено, в работе приводятся репрезентативные результаты для образца с концентрацией наночастиц

10 мас. % (Рисунок 21). Из полученных данных видно, что ширина синглетной линии ЭПР увеличилась примерно на 10%. При малой микроволновой мощности линия ЭПР имеет практически лоренцеву форму. При максимальной мощности форма линии заметно отличается от лоренцевой за счет широких «крыльев».

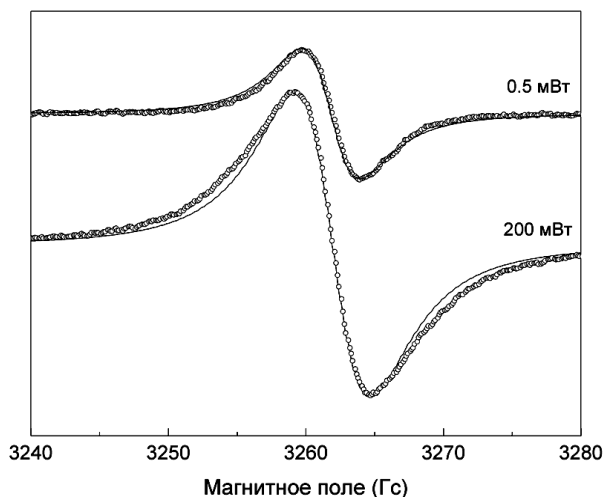


Рисунок 21 – Спектр ЭПР нанокompозита ПЭНП+Au с концентрацией металла 10 мас. %. Кружки – экспериментальные точки, сплошная линия – лоренциан

Кривая насыщения для амплитуды сигнала ЭПР представлена на Рисунке 22. Параметр неоднородности $b = 1,1$ немного больше значения, характерного для идеально неоднородного уширения.

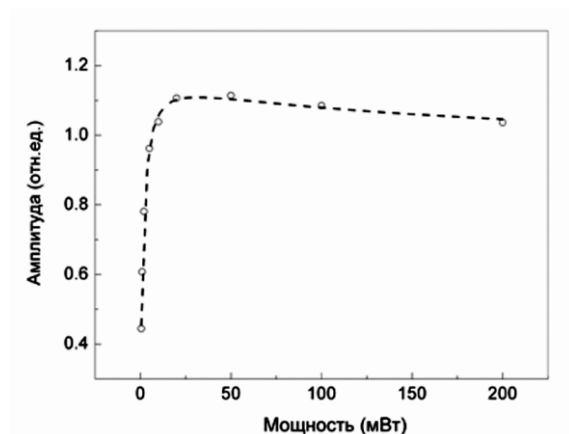


Рисунок 22 – Зависимость амплитуды сигнала ЭПР образца ПЭНП+Au 10 мас. % от мощности микроволнового излучения. Кружки – экспериментальные точки, Пунктиром показана аппроксимация по формуле (9) с $P_{1/2} = 3,8 \pm 0,3$; $b = 1,12 \pm 0,02$

ЭПР спектры образцов были разложены на два лоренциана. Результат разложения на лоренцианы приведен на Рисунке 23.

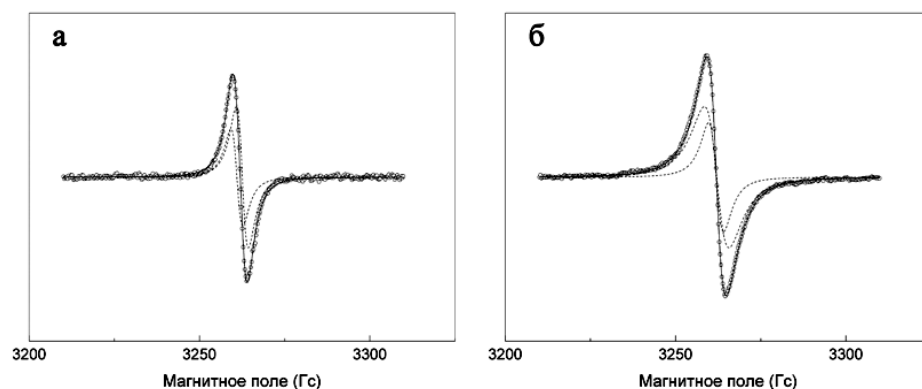


Рисунок 23 – Форма линии ЭПР образца ПЭНП+Au 10 мас. % при мощности 0,5 мВт (а) и 200 мВт (б). Кружки – экспериментальные точки, пунктир – соответствующие лоренцианы, сплошная линия – их сумма

Видно, что как при малой, так и при большой мощности микроволнового излучения, лоренцианы, составляющие сигнал близки по параметрам (резонансному полю, ширине и амплитуде).

Кривые насыщения для полученных лоренцианов приведены на Рисунке 24. (для амплитуды) и на Рисунке 25 (для ширины линии).

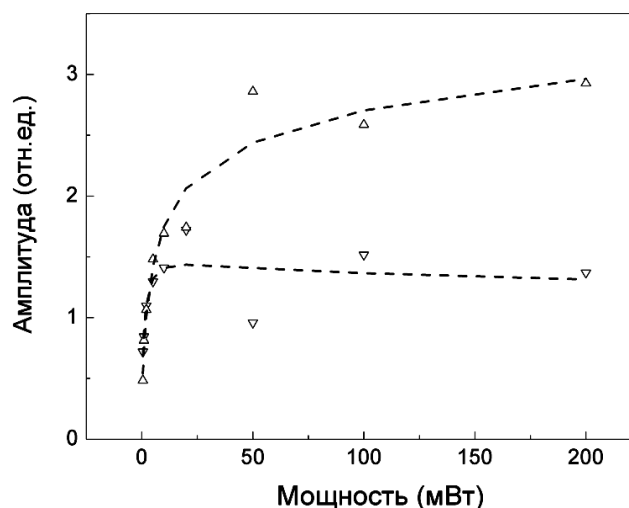


Рисунок 24 – Зависимость амплитуды компонент сигнала ЭПР образца ПЭНП+Au 10 мас. % от мощности микроволнового излучения. Пунктиром показана аппроксимация по формуле (9), $P_{1/2} = 7 \pm 7$; $b = 0,8 \pm 0,2$ (верхняя кривая); $P_{1/2} = 2,7 \pm 2,7$; $b = 1,2 \pm 0,2$ (нижняя кривая)

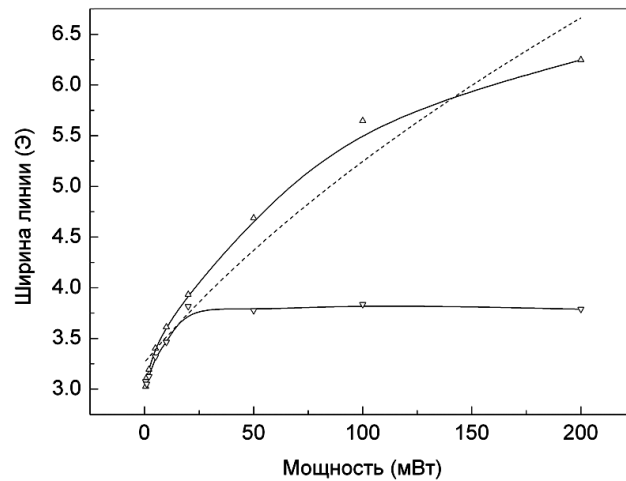


Рисунок 25 – Зависимость ширины компонент сигнала ЭПР образца ПЭНП+Au 10 мас. % от мощности микроволнового излучения. Символы относятся к лоренцианам. Пунктиром показана аппроксимация по формуле (10). Параметр $T_1/T_2 = 900 \pm 100$

При малых мощностях микроволнового излучения амплитуды и ширины лоренцианов практически совпадают. При увеличении мощности микроволнового излучения один из лоренцианов ведет себя как неоднородно уширенный спектр – ширина практически не меняется, а амплитуда после небольшого роста становится постоянной.

Поведение второго лоренциана больше характерно для частично однородно уширенной линии – амплитуда растет (не достигая максимума в пределах доступных экспериментально мощностей), а после небольшого роста становится постоянной. Следует отметить, что параметр неоднородности в пределах погрешности для обоих лоренцианов соответствует неоднородному уширению.

Аппроксимация кривой насыщения для ширины линии по формуле (10) дало значение $T_1/T_2 = 900 \pm 100$. Это почти на два порядка больше, чем аналогичное значение для образца кристаллического свободно-радикального соединения BDPA (α, γ -bisdiphenylene- β -phenylallyl). Поскольку ширина линии ЭПР для наночастиц золота на порядок больше, чем для BDPA, время спин-спиновой релаксации $T_2 \approx 10^{-8}$ сек, а время спин-решеточной релаксации $T_2 \approx 10^{-6}$ сек.

3.2.6 Вывод

Комплексное исследование структуры композиционных материалов ПЭНП+Au показало, что полученные наночастицы обладают сферической формой, узким распределением по размерам со средним диаметром ≈ 50 нм и равномерно диспергированы в полимерной матрице. Кристаллическая структура частиц соответствует гранецентрированной кубической решётке объёмного золота, о чём свидетельствуют совпадение дифракционных рефлексов с данными PDF2 и идентичность параметров локального атомного окружения (межатомные расстояния 2,86 и 4,02 Å, координационные числа, близкие к 12). Спектры XANES практически неотличимы от спектра золотой фольги, что подтверждает металлическое состояние атомов золота в нанокompозитах. Незначительное снижение координационного числа в образце с 5 мас. % золота указывает на лёгкую деформацию кристаллической решётки на поверхности наночастиц, что типично для наноразмерных объектов. Спектры ЭПР демонстрируют неоднородное уширение линии с параметром неоднородности $b \approx 1,1$ и высоким отношением времён релаксации $T_1/T_2 \approx 900$. Увеличение ширины линии ЭПР на $\approx 10\%$ по сравнению с объёмным золотом обусловлено поверхностными эффектами и взаимодействием наночастиц с полимерной матрицей.

Результаты выполненного исследования представлены в работе [178].

3.3 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Mn

3.3.1 Методика синтеза

Синтез композитов состава ПЭНП+Mn/ПЭВП+Mn

В круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали полиэтилен (ПЭНП или ПЭВП) и минеральное масло, нагревали до 250 °С в атмосфере аргона при перемешивании. Затем по каплям вводили 50 % раствор диацетата марганца в уксусной кислоте в присутствии окислителя (H_2O_2 или $KMnO_4$). Реакционную массу выдерживали при 250 °С ещё 1–2 ч, охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона,

отфильтровывали и экстрагировали гексаном в экстракторе Сокслета. Получали порошки с содержанием наночастиц марганца 5 мас. %.

Синтез композитов УПТФЭ+Mn

Использовали 20 % раствор декакарбонила марганца в гексане. Синтез проводили аналогично, но наночастицы формировались в кипящем слое микрогранул УПТФЭ над поверхностью разогретого масла. По мере осаждения наночастиц микрогранулы опускались в нижнюю часть реактора, выходясь из зоны реакции. В качестве окислителя применяли H_2O_2 .

3.3.2 Рентгенофазовый анализ

Изначально, полученные дифрактограммы РФА содержат преимущественно интенсивные линии, соответствующие полимерам. Для наглядности они были удалены из рассмотрения. После увеличения интенсивности рефлексов во всех композитах можно идентифицировать максимумы характерные оксиду марганца (II) MnO . Характерная дифрактограмма представлена на Рисунке 26.

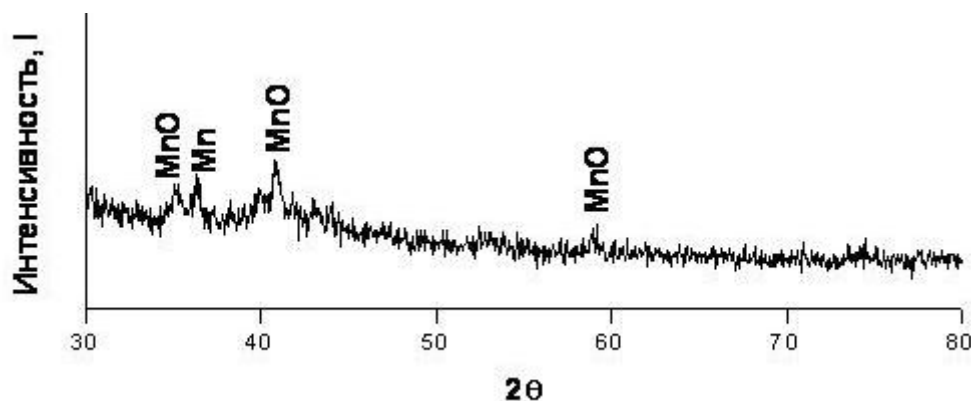


Рисунок 26 – Характерная дифрактограмма Mn-содержащего нанокompозита (рефлексы, соответствующие полимеру удалены)

3.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Характерные ПЭМ-микрофотографии Mn-содержащих нанокompозитов представлены на Рисунке 27.

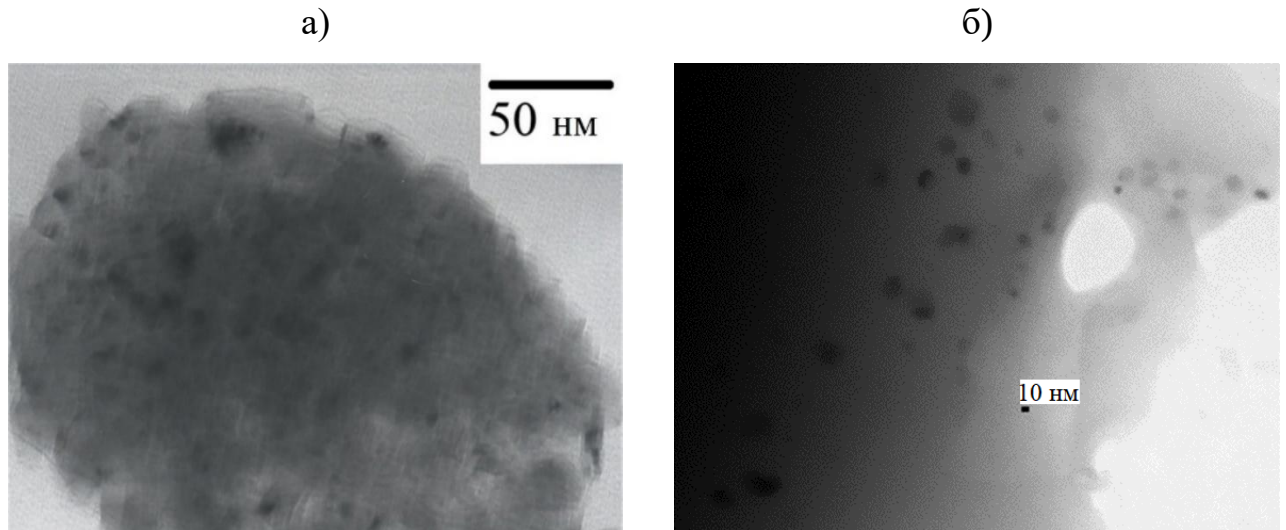


Рисунок 27 – Микрофотографии нанокмпозитов ПЭНП+Мп (а), УПТФЭ+Мп (б)

По данным ПЭМ, в композите ПЭНП+Мп образуются наночастицы размером $(5,0 \pm 0,9)$ нм, а в УПТФЭ+Мп – более крупные (10–20 нм). Различие обусловлено особенностями синтеза: в объеме ПЭНП частицы быстро изолируются полимерной матрицей, и их рост прекращается, тогда как на поверхности микрогранул ПТФЭ возможен дополнительный подвод прекурсора, что способствует росту частиц до момента погружения гранулы из кипящего слоя в объем масла.

3.3.4 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

На Рисунке 28 представлены МФП рассчитанной (кривая 1) и экспериментальной (кривая 2) EXAFS-функций комплекса $Mn_{12}O_{12}$, а также экспериментальной функции композита ПЭНП+Мп (кривая 3). МФП определяют радиальное распределение атомов кислорода вокруг поглощающих атомов марганца.

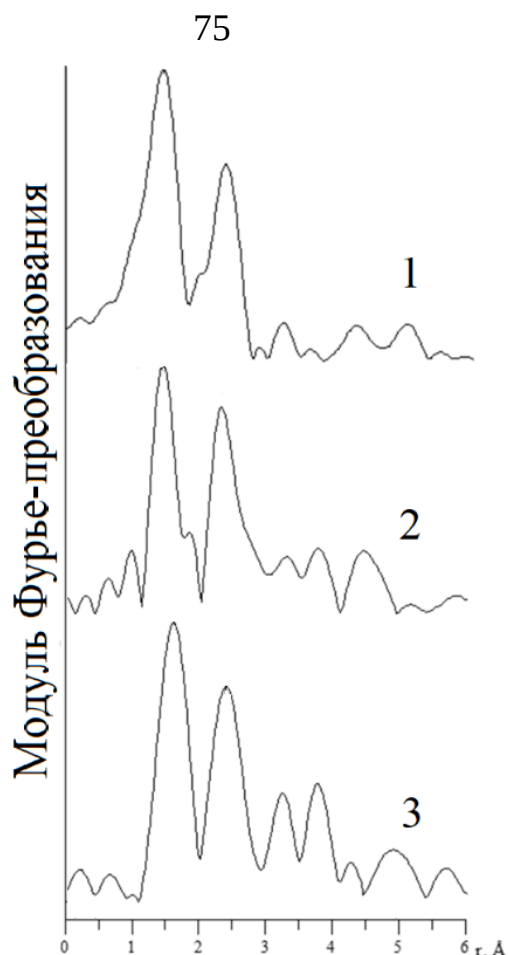


Рисунок 28 – МФП рассчитанной (1) и экспериментальной (2) EXAFS-функций комплекса $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$, а также МФП экспериментальной EXAFS-функции композита ПЭНП+Mn (3)

Основной максимум при $r = 1,49 \text{ \AA}$ соответствует первой координационной сфере (6 атомов кислорода, длины связей $1,87\text{--}1,90 \text{ \AA}$). Вторым максимум при $r = 2,4 \text{ \AA}$ соответствует второй и третьей сфере (связи Mn–Mn, радиусы $\approx 2,85$ и $\approx 3,43 \text{ \AA}$). МФП композита ПЭНП+Mn качественно совпадает с таковым для $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$, однако наблюдается смещение первого максимума на $0,14 \text{ \AA}$ и уширение обоих максимумов. Это указывает на присутствие в композите наночастиц со структурой, близкой к $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$, но с неоднородным распределением длин связей Mn–O и Mn–Mn в координационных сферах.

На Рисунке 29 представлены нормированные XANES-спектры MnK-краев поглощения образца нанокompозита УПТФЭ+Mn и соединений-стандартов: MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 и MnF_2 .

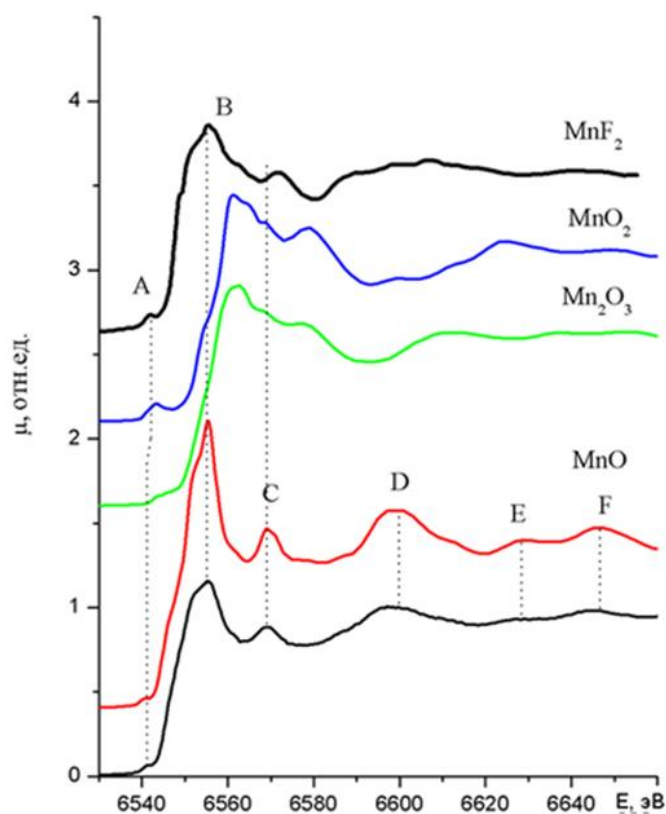


Рисунок 29 – XANES-спектры MnK-краев нанокompозита УПТФЭ+Mn и соединений стандартов: MnO, Mn₂O₃, MnO₂ и MnF₂

Положение MnK-края композита ближе всего к спектрам MnO и MnF₂, что указывает на степень окисления марганца $\approx +2$. Наибольшее совпадение по форме и положению спектральных особенностей (A–F) наблюдается с MnO, что свидетельствует о близости не только степени окисления, но и симметрии атомного окружения. Частичное совпадение с MnF₂ в области особенности B позволяет предположить ограниченное взаимодействие части атомов марганца с атомами фтора на поверхности УПТФЭ [163, 179, 180]. Таким образом, основную фазу наночастиц составляет MnO.

На Рисунке 30 представлен МФП EXAFS MnK-края образцов УПТФЭ+Mn и MnO. Проявление в МФП нескольких КС указывает на хорошо сформированную кристаллическую структуру в наночастицах. Последнее хорошо согласуется с достаточно большими размерами наночастиц ≈ 10 – 20 нм и позволяет сделать вывод об образовании в наночастицах структуры близкой к структуре MnO (кубическая сингония Fm–3m (225), $a=4,444$ Å).

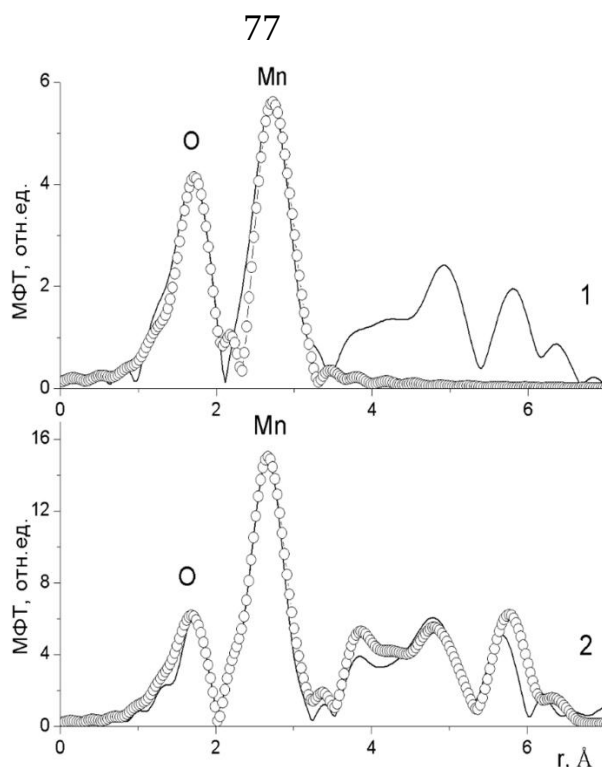


Рисунок 30 – МФП экспериментальных и расчетных EXAFS-функций композита УПТФЭ+Мп (1) и МпО (2). (Эксперимент – сплошная линия, теория – кружки)

Параметры локального атомного окружения Мп в наночастицах исследуемого композита УПТФЭ+Мп получены из многосферной подгонки, сведены в Таблице 7.

Таблица 7 – Локальное атомное окружение Мп в композите УПТФЭ+Мп, определенное из EXAFS-данных: N – координационные числа, R – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция невязки

Соединение	N	R, Å	σ^2 , Å ²	Атомы КС	Q, %
УПТФЭ+Мп	4,5	2,15	0,008	О	7,2*
	5,0	3,13	0,018	Мп	
МпО	6	2,21	0,005	О	1,8**
	12	3,13	0,008	Мп	

*Подгонка проводилась в интервале $r=1,42-3,20$ Å, окно Hanning.

**Подгонка проводилась в интервале $r=1,37-3,003$ Å, окно Hanning.

Как видно из Таблицы 7, значения расстояний $R_{\text{Mn-O}} = 2,15 \text{ \AA}$, $R_{\text{Mn-Mn}} = 3,13 \text{ \AA}$ достаточно хорошо согласуются с соответствующими расстояниями для объёмно-центрированного кубического оксида марганца.

Повышенные значения фактора Дебая–Валлера и сниженные координационные числа для первых двух сфер отражают повышенную разупорядоченность и характерны для наноразмерного состояния. Укорочение связи Mn–O ($2,15 \text{ \AA}$ против $2,21 \text{ \AA}$ в объёмном MnO) объясняется влиянием поверхности наночастиц.

3.3.5 Вывод по разделу

В композите ПЭНП+Mn сформировались ультрадисперсные наночастицы размером $5,0 \pm 0,9 \text{ нм}$, структура которых близка к молекулярному кластеру $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ (по данным EXAFS): модуль Фурье-преобразования качественно совпадает с модельным соединением, однако наблюдается смещение первого максимума на $0,14 \text{ \AA}$ и уширение координационных сфер, что указывает на неоднородное распределение длин связей Mn–O ($1,87\text{--}1,90 \text{ \AA}$) и Mn–Mn ($\approx 2,85$ и $\approx 3,43 \text{ \AA}$). В композите УПТФЭ+Mn обнаружены более крупные наночастицы размером $10\text{--}20 \text{ нм}$ с кристаллической структурой оксида марганца(II) MnO кубической сингонии. XANES-спектроскопия подтвердила степень окисления марганца +2 и наибольшее совпадение симметрии атомного окружения со стандартом MnO. EXAFS-анализ выявил укорочение связи Mn–O до $2,15 \text{ \AA}$ (против $2,21 \text{ \AA}$ в объёмном MnO) при сохранении расстояния Mn–Mn = $3,13 \text{ \AA}$, а также повышенные значения фактора Дебая–Валлера ($0,008$ и $0,018 \text{ \AA}^2$ против $0,005$ и $0,008 \text{ \AA}^2$) и сниженные координационные числа ($4,5$ и $5,0$ против 6 и 12), что отражает поверхностную разупорядоченность, характерную для наноразмерных систем. Таким образом, уменьшение размера наночастиц в ПЭНП приводит к переходу от кристаллической структуры объёмного MnO к кластероподобной с неоднородным локальным окружением, тогда как в УПТФЭ сохраняется упорядоченная кристаллическая фаза с типичными для наночастиц поверхностными эффектами.

Результаты описанных исследований представлены в работе [181].

3.4 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Ni

3.4.1 Методика синтеза

Получение никельсодержащих нанокомпозитов осуществляли термическим разложением формиата Ni (II), ацетата Ni (II), оксалата Ni (II) или аммиаката Ni на поверхности УПТФЭ в минеральном масле. Растворитель подбирали исходя из природы исходного металлсодержащего соединения. Так, разложение раствора формиата никеля (II) проводили в муравьиной кислоте, раствора ацетата никеля (II) в уксусной кислоте, раствора оксалата никеля (II) в щавелевой кислоте. При получении никельсодержащих частиц из аммиаката никеля в качестве растворителя был использован 10%-й водный раствор аммиака. Процесс термического разложения проводили при температуре 290 °С. После полного введения раствора реакцию массу выдерживали 1 ч при температуре синтеза, затем охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Полученные образцы УПТФЭ+Ni обезжиривали гексаном в экстракторе Сокслета, сушили и хранили при комнатной температуре на воздухе.

3.4.2 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов, синтезированных при температуре 290 °С из формиата, ацетата, оксалата и аммиаката никеля, представлены на Рисунке 31.

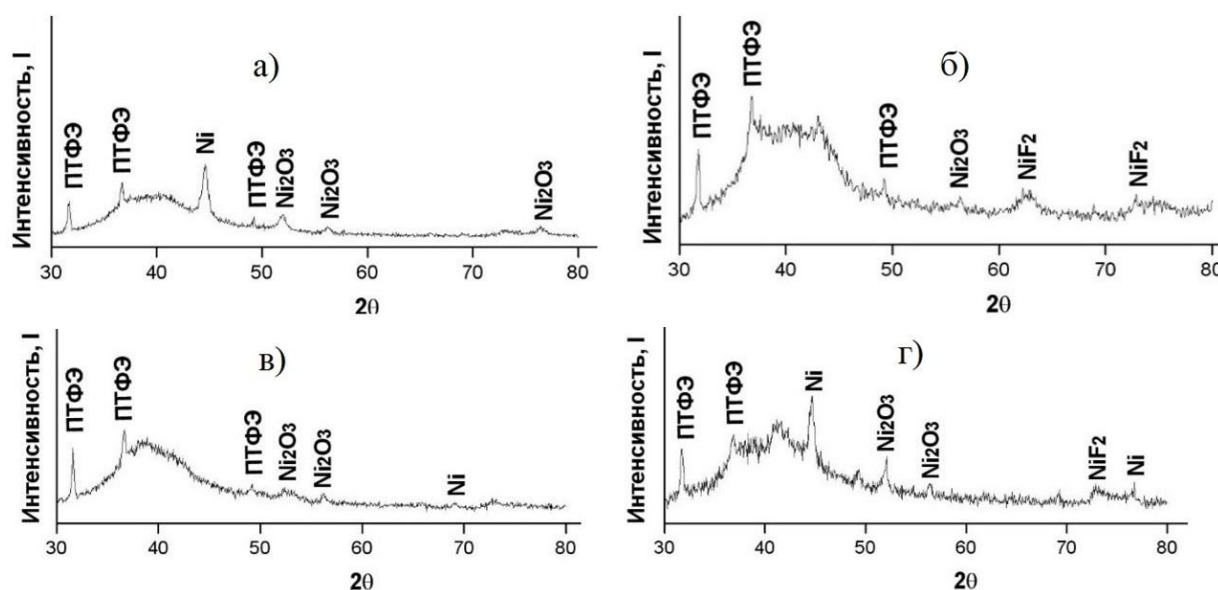


Рисунок 31 – Дифрактограммы нанокомпозитов УПТФЭ+Ni, синтезированных из: а) формиата; б) ацетата; в) оксалата; г) аммиаката никеля

Полученные дифрактограммы содержат слабо выраженные дифракционные максимумы, которые можно отнести к наличию в образце металлического Ni и оксида никеля Ni_2O_3 ; в ряде случаев можно идентифицировать также фторид никеля.

3.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия

По данным ПЭМ (Рисунок 32) установлено, что наночастицы, синтезированные из формиата никеля имели средний размер 4 нм; из ацетата – 3,5 нм; оксалата – 8 нм; аммиаката – 5 нм.

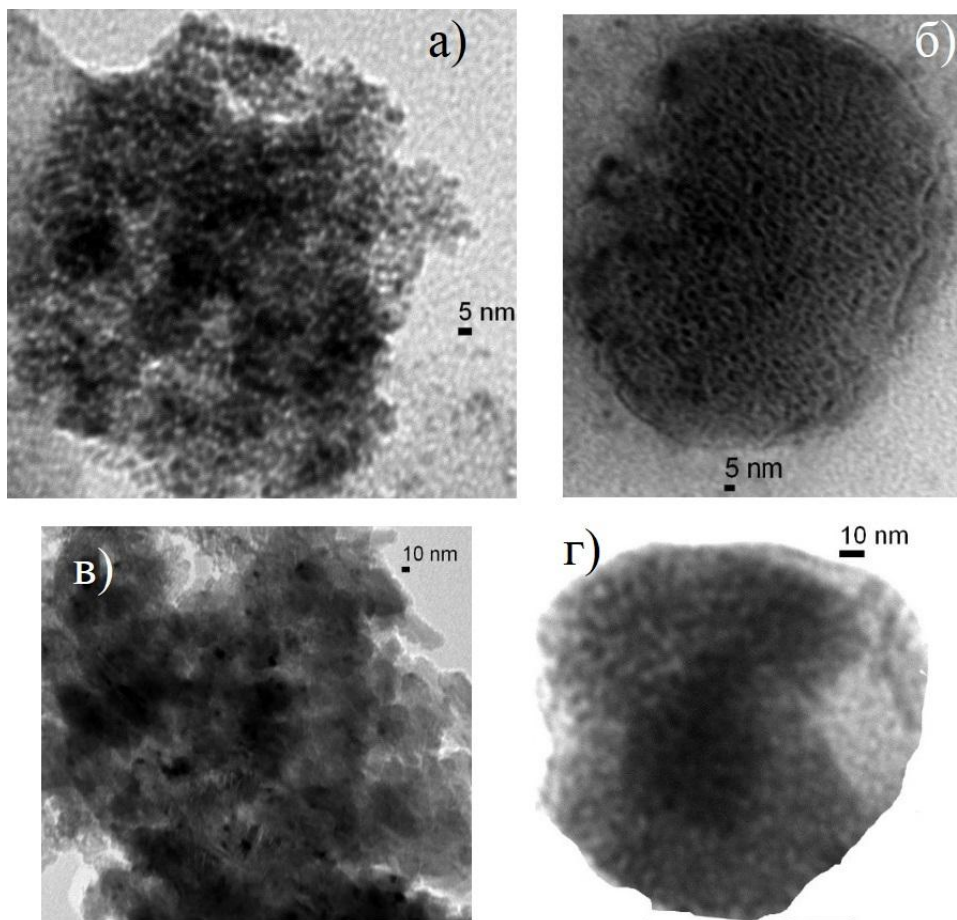


Рисунок 32 – Микрофотографии композитов УПТФЭ+Ni, синтезированных из: а) формиата; б) ацетата; в) оксалата; г) аммиаката никеля

На Рисунке 33 показана структурная модель наночастиц на поверхности УПТФЭ, полученная на основе этих результатов.

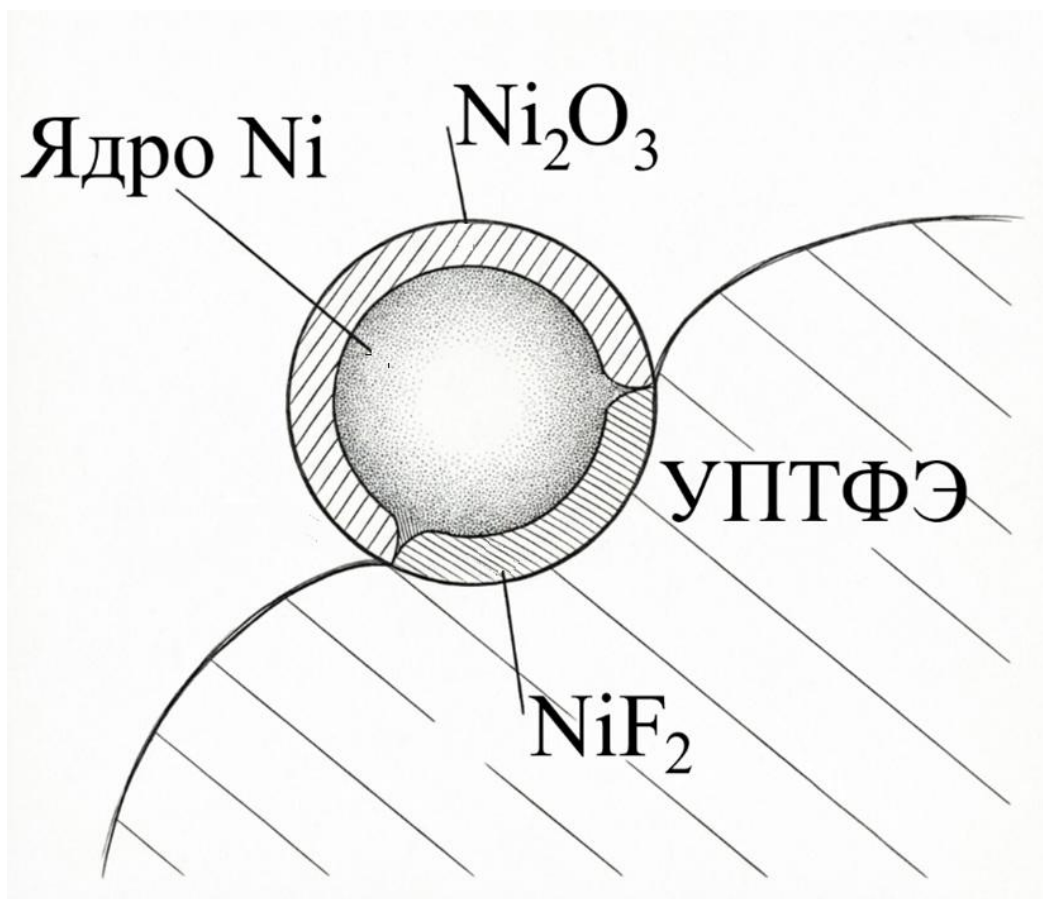


Рисунок 33 – Структурная модель композитов УПТФЭ+Ni

3.4.4 Вывод по разделу

Синтезированы композиционные материалы на основе политетрафторэтилена, модифицированного никельсодержащими наночастицами, полученными методом химического восстановления из различных исходных солей никеля. Установлено, что средний размер наночастиц варьируется в диапазоне 3,5–8 нм и определяется природой исходного прекурсора.

На основании данных РФА и ПЭМ предложена структурная модель наночастиц типа «ядро–оболочка». Ядро представлено металлическим никелем, а оболочка – оксидом никеля. В отдельных случаях зафиксировано химическое взаимодействие наночастиц с фторсодержащей поверхностью ПТФЭ-матрицы, что приводит к формированию смешанной оболочки, состоящей из оксида и фторида никеля.

Результаты исследований представлены в работе [163].

3.5 Композиционные материалы, содержащие наночастицы ZnS

3.5.1 Методика синтеза

Получение нанокомпозитов УПТФЭ+ZnS

В качестве исходных соединений использовали раствор хлорида цинка ZnCl_2 , который вводился в кипящий слой гранул УПТФЭ на поверхности разогретого минерального масла. В результате этого процесса ZnCl_2 осаждался на поверхности микрогранул политетрафторэтилена и закреплялся на них в виде наноразмерных частиц. После добавления всего объема хлорида цинка в реакционную смесь вводили сероводород H_2S и осуществляли выдержку реакционной среды в течение 20 минут. Реакционную смесь охлаждали в токе осушенного аргона и образовавшийся композит отделяли от масла на воронке Бюхнера. Получены композиты с концентрацией ZnS 5 мас. % по отношению к микрогранулам УПТФЭ.

Получение нанокомпозитов ПЭНП+ZnS

Получение композита ПЭНП+ZnS осуществляли двухстадийным методом, отличным от описанных ранее. Наноструктурированный сульфид цинка синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и сульфида натрия Na_2S . В качестве комплексообразователя и стабилизатора применяли водный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Стабилизацию наночастиц осуществляли путём введения в расплав ПЭНП в одношнековом экструдере; концентрация наполнителя составляла 5 мас. %. Полученные композиционные наполнители имели вид высокодисперсного порошка.

3.5.2 Рентгенофазовый анализ

На Рисунках 34 и 35 представлены дифрактограммы нанокомпозитов на основе УПТФЭ и ПЭНП, модифицированных ZnS. Дифракционные картины в основном определяются рефлексами, характерными для кристаллических фаз соответствующих полимерных матриц. Помимо полимерных пиков, на

дифрактограммах наблюдаются дополнительные максимумы при углах $2\theta = 28,64^\circ$, $47,58^\circ$ и $56,35^\circ$, которым соответствуют межплоскостные расстояния $d_{hkl} = 3,15 \text{ \AA}$, $1,90 \text{ \AA}$ и $1,63 \text{ \AA}$.

Сопоставление полученных значений d_{hkl} со справочными данными позволяет предположить, что указанные рефлексy индексируются кристаллографическими плоскостями (100), (102) и (110) гексагональной модификации ZnS со структурой вюрцита. Тем не менее, учитывая возможное влияние размера образца, наложения пиков полимерной матрицы и ограниченную разрешающую способность метода, для однозначной верификации фазового состава и количественного определения содержания сульфида цинка требуется проведение дополнительных исследований.

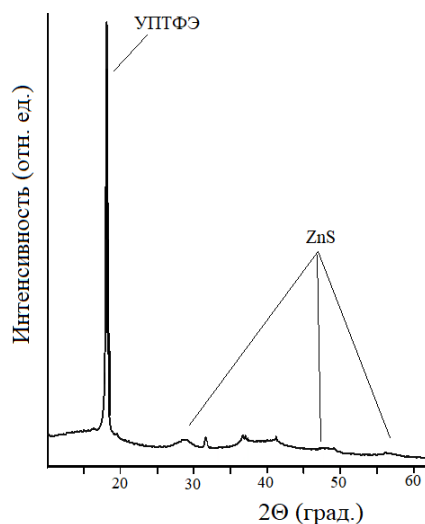


Рисунок 34 – Дифрактограмма нанокompозита УПТФЭ+ZnS

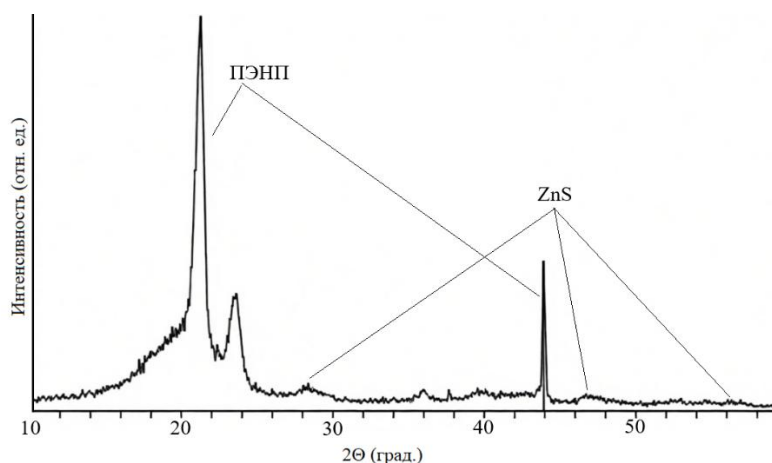


Рисунок 35 – Дифрактограмма нанокompозита ПЭНП+ZnS

3.5.3 Просвечивающая электронная микроскопия

На Рисунке 36а представлена ПЭМ-микрофотография нанокompозита УПТФЭ+ZnS. Анализ изображения показал, что дисперсная фаза преимущественно состоит из наночастиц сферической формы. Средний диаметр частиц составляет 25 нм. На Рисунке 36б приведена ПЭМ-микрофотография нанокompозита ПЭНП+ZnS. Наночастицы в данном образце также обладают сферической морфологией, их средний размер составляет 15 нм.

На Рисунке 36 (в, г) представлены спектры энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) нанокompозитов УПТФЭ+ZnS и ПЭНП+ZnS соответственно. В спектре первого образца зафиксированы характеристические сигналы фтора (компонент полимерной матрицы УПТФЭ), цинка и серы (компоненты фазы ZnS). Во втором образце, помимо цинка и серы, обнаружены сигналы углерода (матрица ПЭНП) и кислорода. Присутствие кислорода свидетельствует об окислении наночастиц ZnS, что объясняется двухстадийной процедурой синтеза: окислительные процессы протекали в интервале между получением наночастиц и их введением в полимерную матрицу.

Кроме того, интенсивность характеристических пиков цинка и серы в образце ПЭНП+ZnS ниже, чем в композите УПТФЭ+ZnS. Это различие обусловлено пространственным распределением нанofазы: в случае ПЭНП наночастицы ZnS инкапсулированы полимерной матрицей (о чём также свидетельствует выраженный сигнал углерода), тогда как в композите на основе УПТФЭ наночастицы локализованы на поверхности микрогранул.

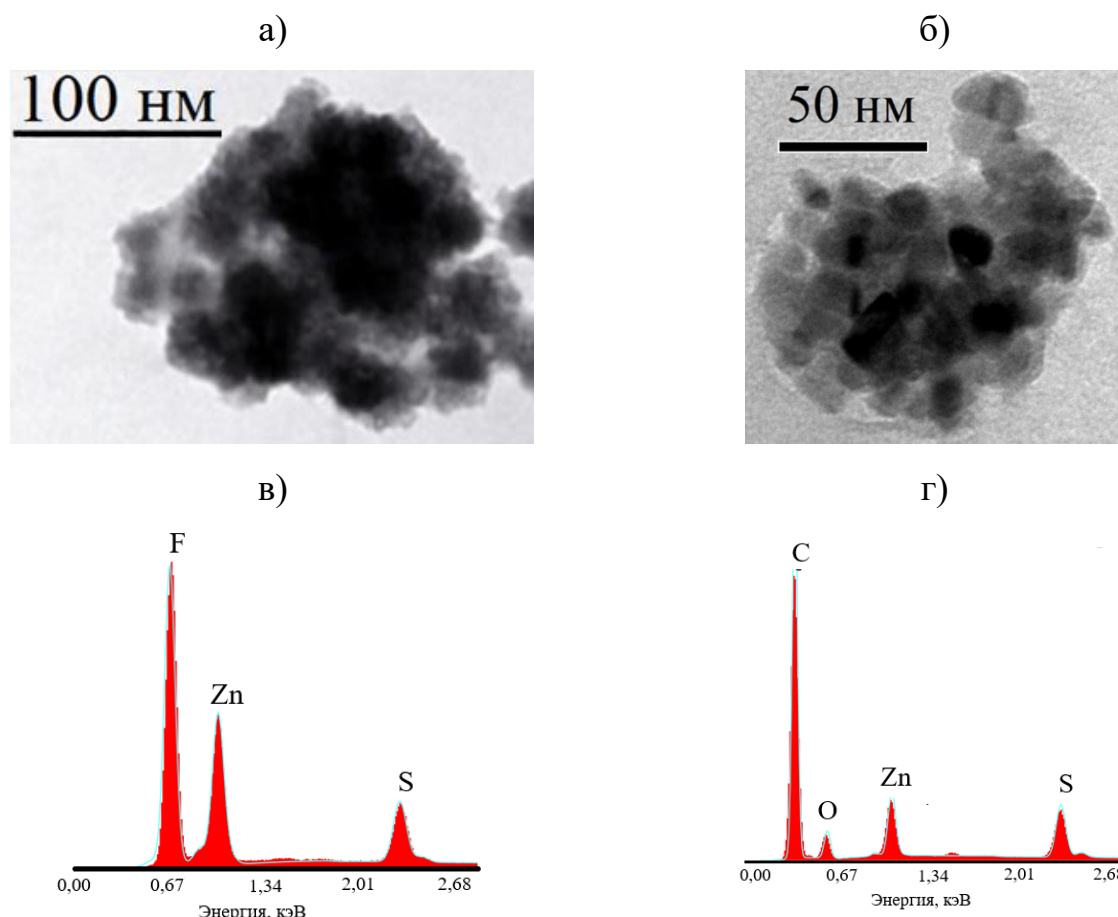


Рисунок 36 – Микрофотография нанокompозита УПТФЭ+ZnS (а); Микрофотография нанокompозита ПЭНП+ZnS (б); спектр ЭДС УПТФЭ+ZnS (в); спектр ЭДС ПЭНП+ZnS (г)

3.5.4 Вывод

Средний размер наночастиц зависит от способа получения: 25 нм для композита на основе УПТФЭ и 15 нм для композита на основе ПЭНП. ЭДС-анализ выявил присутствие кислорода в образце ПЭНП+ZnS, свидетельствующее об окислении наночастиц на промежуточной стадии синтеза. Кроме того, различия в интенсивности сигналов цинка и серы указывают на поверхностную локализацию нанопазы в УПТФЭ-композите и её инкапсуляцию в матрице ПЭНП. Полученные данные демонстрируют преимущество одностадийного метода «класпол» в обеспечении контролируемой морфологии наночастиц, их химической стабильности и минимизации побочных реакций.

Результаты исследований опубликованы в работе [182].

3.6 Композиционные материалы, содержащие наночастицы FeMn

3.6.1 Методика синтеза

Синтез композиционных материалов на основе ПЭНП и наночастиц составов FeMn с различным соотношением железа к марганцу (образец 1 – Fe:Mn = 9:1; образец 2 – Fe:Mn = 8:2) осуществлялся методом термического разложения растворов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в гексане. Одновременное разложение карбониллов железа и марганца (при 290 °C) в раствор-расплаве полиэтилен-масло и в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании позволяет получить композиты на основе наночастиц FeMn в ПЭНП. Навески прекурсоров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ подбирались индивидуально с целью получения различного стехиометрического состава наночастиц в ПЭНП.

3.6.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Методом ПЭМ установлено, что средний диаметр наночастиц для обоих образцов находится в диапазоне от 5 до 6 нм (Рисунок 37).

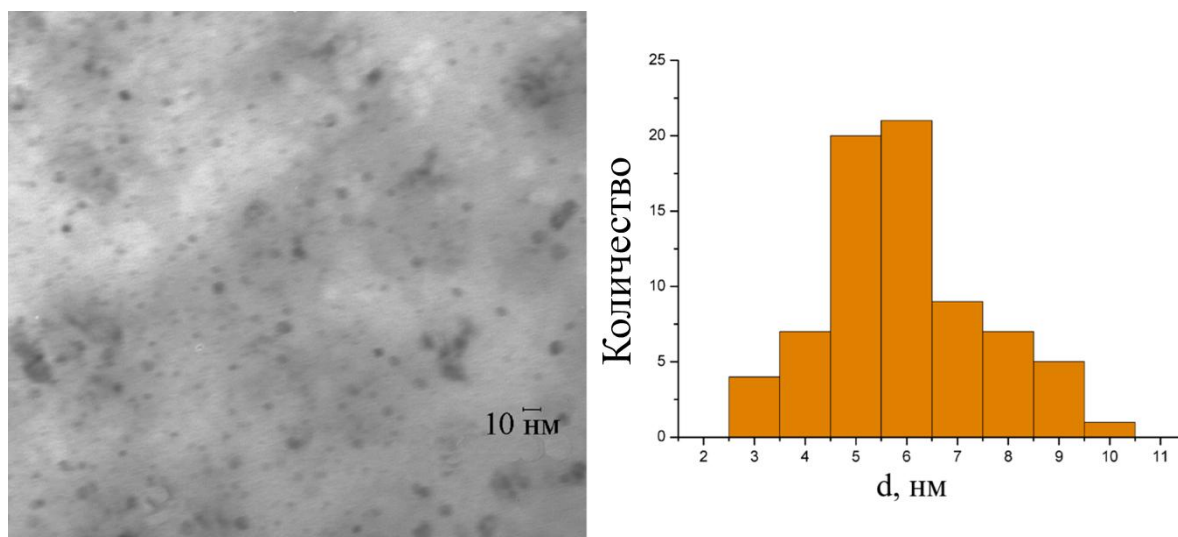


Рисунок 37 – Микрофотография и распределение наночастиц по размерам в нанокompозитах ПЭНП+FeMn

3.6.3 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов 1 и 2, представлены на Рисунке 38. На них наблюдаются только два интенсивных рефлекса, характерных для ПЭНП и

слабовыраженный размытый максимум выше 36° , который сложно интерпретировать, т.к. он может относиться, как к оксидам железа, так и марганца.

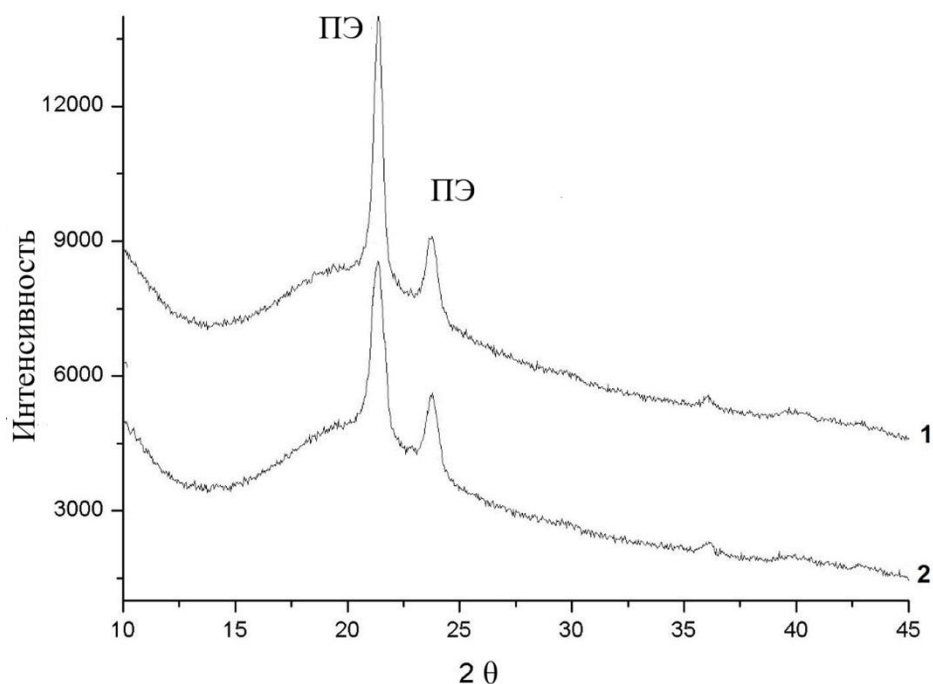


Рисунок 38 – Дифрактограммы нанокомпозитов ПЭНП+FeMn (образцы 1 и 2)

Отсутствие на дифрактограммах хорошо интерпретируемых максимумов, соответствующих металлсодержащим фазам, указывает на отсутствие дальнего атомного порядка в железо- и марганецсодержащих фазах, исследуемых наночастиц. Учитывая этот факт, дальнейшее исследование строения фаз железа и марганца, которые могли образоваться в синтезированных наночастицах FeMn было проведено методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

3.6.4 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия атомов марганца

На Рисунке 39 представлены нормированные XANES-спектры Mn K-края эталонных соединений (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , KMnO_4 ; Рисунок 39а) и исследованных образцов 1 и 2 (Рисунки 39б, 39в). Отсутствие предкраевого пика «А» указывает на симметричное окружение ионов Mn. Положения основных максимумов «С» и «D» в спектрах образцов совпадают со спектром Mn_2O_3 , что свидетельствует о близости их локальной геометрии к трёхвалентному оксиду марганца.

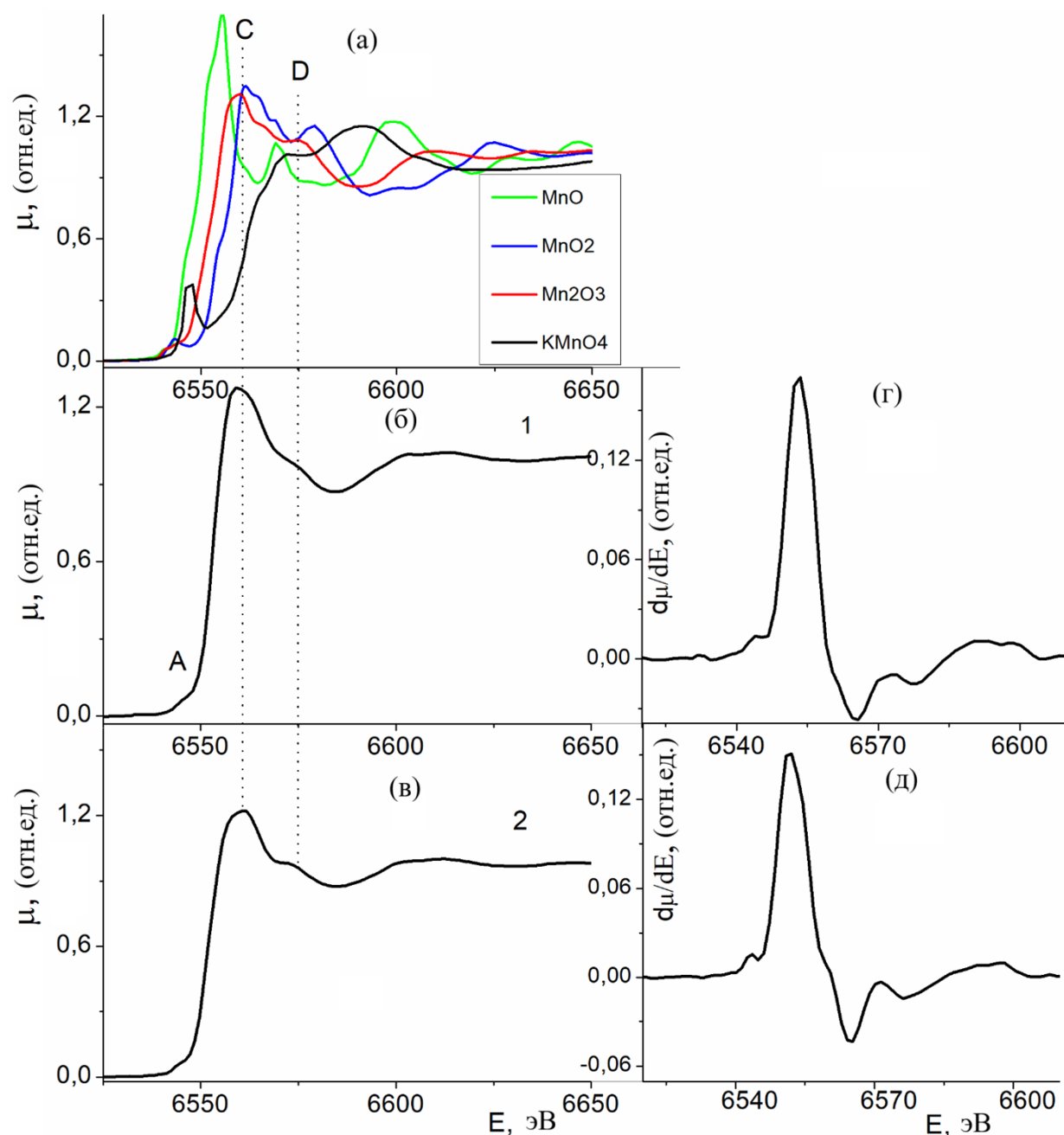


Рисунок 39 –XANES Mn K-краев поглощения: а – образцов сравнения MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , KMnO_4 , б,в – образцов 1 и 2 соответственно, г,д –первые производные $d\mu/dE$ для образцов 1 и 2 соответственно

Энергия Mn K-края смещается на ≈ 14 эВ при изменении степени окисления Mn от +2 до +7, демонстрируя линейную зависимость (Рисунок 40). Энергетические положения краёв для образцов 1 и 2, определённые по максимумам первой производной (Рисунки 39г, 39д), совпадают друг с другом и с Mn_2O_3 , что подтверждает степень окисления марганца, близкую к +3.

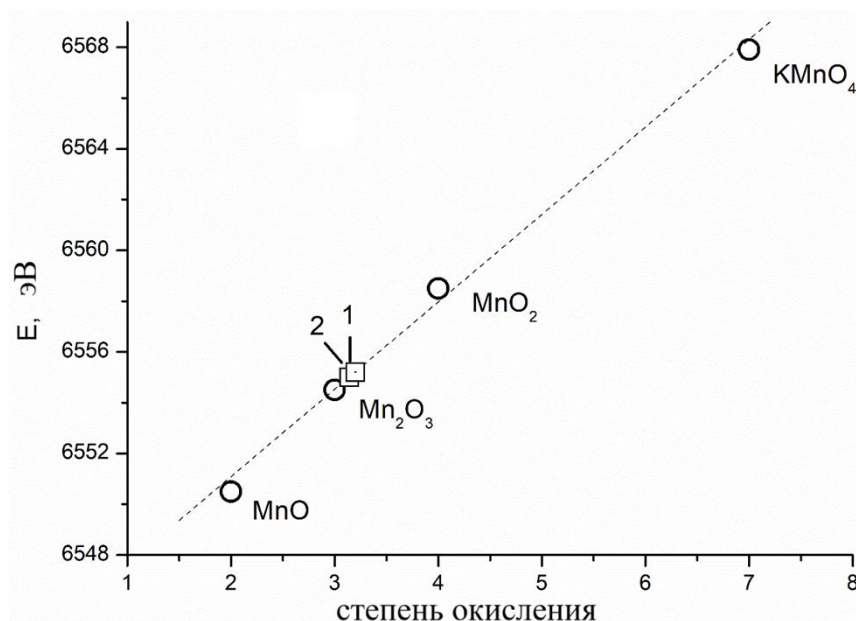


Рисунок 40 — Зависимость энергетического положения Mn K-края от формальной степени окисления для образцов сравнения MnO, Mn₂O₃, MnO₂, KMnO₄. Квадратами на график нанесены энергетические положения Mn K-краев исследованных образцов 1 и 2

Анализ EXAFS (МФП на Рисунке 41) выявил пики при малых r , соответствующие координационным сферам Mn–O. Пики, характерные для металлического марганца, отсутствуют. Пик при 2,47 Å согласуется с расстоянием Mn–Mn в Mn₂O₃, что подтверждает выводы по XANES. Координационные числа в наночастицах ниже, чем в кристаллических эталонах, что согласуется с их наноразмерной природой. При увеличении концентрации марганца наблюдаются изменения расстояний Mn–O в диапазоне 1,90–2,43 Å (Таблица 8).

Таким образом, ионы марганца в исследованных наночастицах находятся преимущественно в окружении, характерном для Mn(III), без примеси металлической фазы.

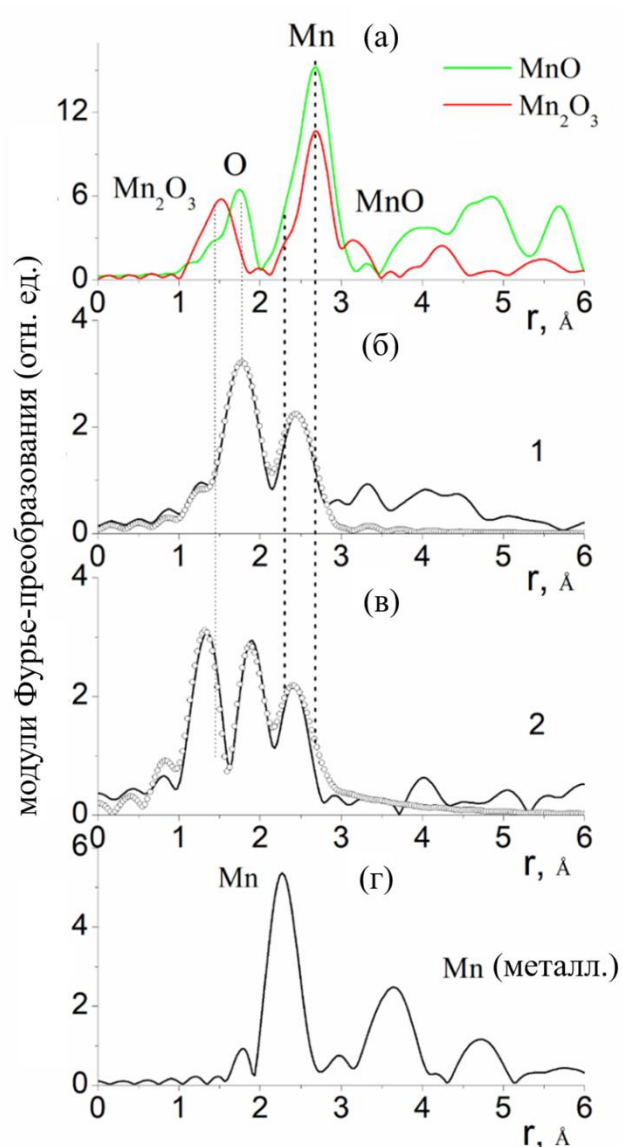


Рисунок 41 – МФП EXAFS Mn K- краев: а – образцов сравнения MnO, Mn₂O₃; б – образца 1, в – образца 2; г – образца сравнения Mn–металл. Сплошная линия – эксперимент, кружки – расчет.

Таблица 8 – Структурные данные ближайшего атомного окружения Mn, полученные из многосферной подгонки EXAFS (N – координационные числа, R – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция невязки)

Образец	N	R, Å	σ^2 , Å ²	КС	Q*, %
1 (Fe:Mn = 9:1)	1,9	2,21	0,0039	Mn–O	1,5
	0,7	2,74	0,0057	Mn–Mn	
2 (Fe:Mn = 8:2)	1,2	1,90	0,0040	Mn–O	2,1
	1,9	2,43	0,0040	Mn–O	
	0,7	2,73	0,0050	Mn–Mn	

* $\Delta r = 1,0\text{--}3,0$ Å – интервал подгонки

3.6.5 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия атомов железа

На Рисунке 42 представлены нормированные XANES-спектры Fe K-края исследованных композитов и эталонов (Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}$). Положения предкраевого пика «А» и максимумов «С», «D» в спектрах образцов 1 и 2 совпадают со спектром Fe_2O_3 , что указывает на близость локального окружения ионов железа к трёхвалентному оксиду.

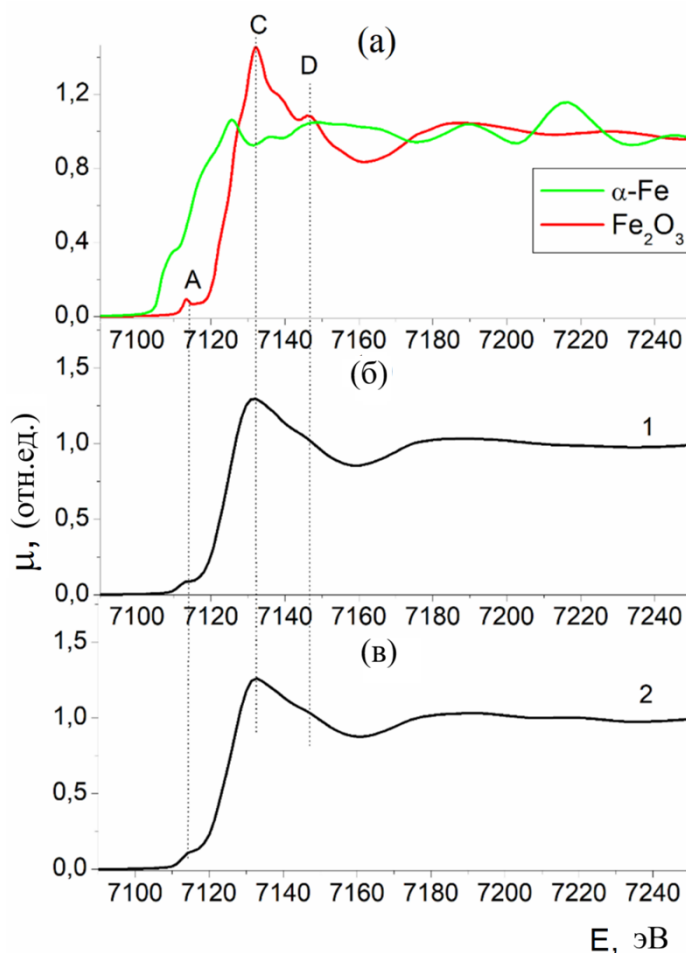


Рисунок 42 – XANES Fe K- краев: а – образцов сравнения; б – образца 1; в – образца 2

Анализ модулей Фурье EXAFS (Рисунок 43, Таблица 9) выявил в обоих образцах пик при 1,45–1,46 Å, соответствующий координационной сфере Fe–O, аналогичной Fe_2O_3 ($r \approx 1,95$ Å), но с пониженными координационными числами. Второй пик при 2,24 Å и далёкий пик при 4,5 Å совпадают с положениями пиков $\alpha\text{-Fe}$ и отражают присутствие металлического железа. При этом амплитуда пика Fe–O различается между образцами, а координационное число для связи Fe–Fe в

образце 1 (0,3) вчетверо меньше, чем в образце 2 (1,2); пик при 4,5 Å в образце 1 отсутствует.

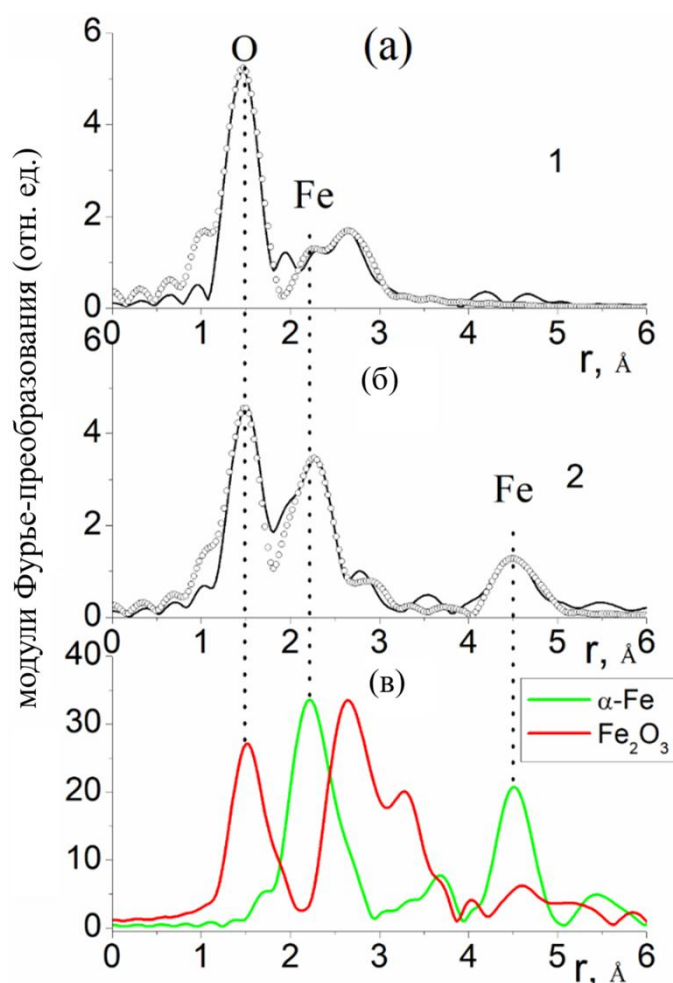


Рисунок 43 – МФП EXAFS Fe K- краев: а – образца 1; б – образца 2; в – образцов сравнения. Сплошная линия – эксперимент, кружки – расчет

Таблица 9 – Структурные данные ближайшего атомного окружения Fe, полученные из многосферной подгонки EXAFS (N – координационное число, R – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция невязки)

Образец	N	R, Å	σ^2 , 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)	

Таким образом, наночастицы имеют гетерогенную структуру: основу составляет оксидная фаза Fe₂O₃, но одновременно присутствует металлическое α -

Fe, в отличие от ранее изученных полимер-стабилизированных систем (на основе железа [183, 184] или биметаллических частиц, таких как $\text{Pt@Fe}_2\text{O}_3$ [185] или $\text{Co@Fe}_2\text{O}_3$ [166]), где железо полностью окислено. Полученные данные позволяют предположить структуру «ядро-оболочка»: в образце 1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@Mn}_2\text{O}_3$, в образце 2 – трёхкомпонентная система $\alpha\text{-Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ с металлическим ядром и оксидной оболочкой.

3.6.6 Мессбауэровская спектроскопия

Для определения состава железосодержащих фаз проведена мессбауэровская спектроскопия. Спектры образцов 1 и 2, зарегистрированные при комнатной температуре, представлены на Рисунке 44, параметры – в Таблице 10.

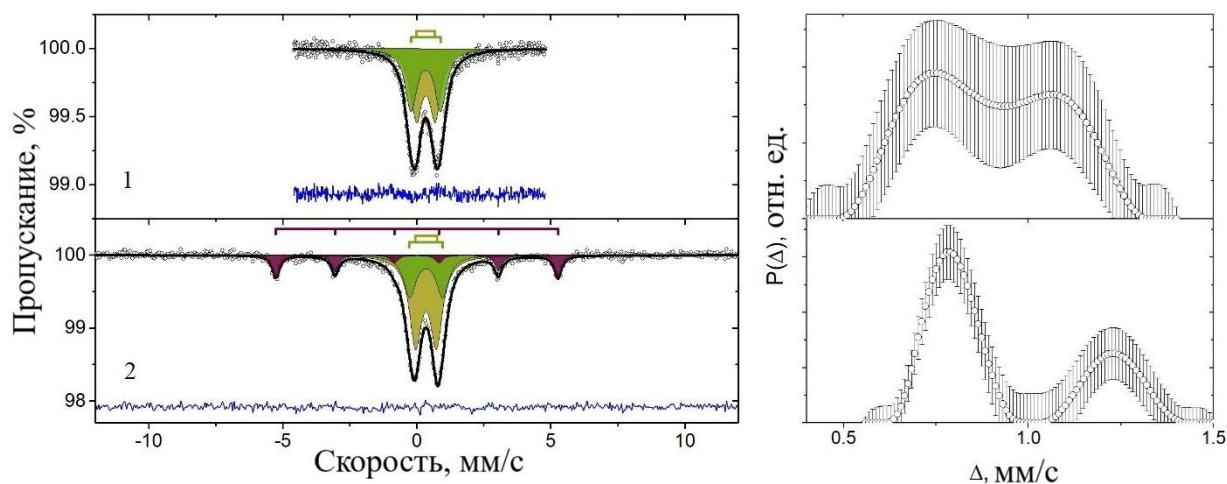


Рисунок 44 – Мессбауэровские спектры образцов ПЭНП+FeMn. Справа представлено распределение $P(\Delta)$ по квадрупольным расщеплениям

Спектр образца 1 состоит из двух дублетов, тогда как спектр образца 2 представляет суперпозицию двух дублетов и секстета. Параметры секстета совпадают с характеристиками $\alpha\text{-Fe}$, что указывает на присутствие металлического железа только во втором образце.

Таблица 10 – Параметры мессбауэровских спектров образцов 1 и 2

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 ($\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$)	D1	0,34	0,70		0,53	52
	D2	0,34	1,11		0,53	48
2 ($\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$)	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.

Изомерный сдвиг дублетов ($\delta = 0,34$ мм/с) соответствует трёхвалентному железу в наночастицах Fe_2O_3 , стабилизированных в ПЭНП [184, 186]. Квадрупольные расщепления ($D_1 = 0,70\text{--}0,81$ мм/с, $D_2 = 1,11\text{--}1,23$ мм/с) характерны для наночастиц диаметром до 10 нм; их близкие значения в обоих образцах свидетельствуют о схожих размерах частиц.

Количественный анализ показал, что в образце 1 фаза Fe_2O_3 составляет $\approx 100\%$, а в образце 2 – 83% Fe_2O_3 и 17% $\alpha\text{-Fe}$ (Таблица 10). Отсутствие секстета в спектре образца 1 указывает на практически полное окисление железа, вероятно из-за низкой концентрации марганца и недостаточной толщины защитного поверхностного слоя его оксида. Данные EXAFS подтверждают это: координационное число Fe–Fe в образце 1 в 4 раза меньше, чем в образце 2, что соответствует содержанию $\alpha\text{-Fe}$ менее 4% – уровня, не регистрируемого мессбауэровской спектроскопией при комнатной температуре.

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия подтвердила присутствие Fe_2O_3 в обоих образцах и $\alpha\text{-Fe}$ – только в образце 2, что согласуется с данными рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Марганец находится в окисленном состоянии, близком к Mn_2O_3 . Наличие 17% $\alpha\text{-Fe}$ в образце 2 позволяет предположить трёхслойную структуру наночастиц: ядро из $\alpha\text{-Fe}$, промежуточный слой Fe_2O_3 и поверхностный слой Mn_2O_3 . Повышенная устойчивость железа к окислению при увеличении содержания марганца согласуется с подходами, применяемыми в металлургии для раскисления металлов [187, 188, 189].

3.6.7 Вывод

Полученные результаты позволили детально определить электронное и атомное строение наночастиц FeMn, стабилизированных в объёме ПЭНП.

Результаты, полученные РФА, указывают на наличие только фазы полиэтилена и на отсутствие сформировавшихся фаз железа и марганца, т. е. на рентгеноаморфное состояние наночастиц.

Установлено, что атомы марганца в исследованных образцах 1 и 2, содержащих наночастицы FeMn имеют степень окисления близкую к +3, т.е. образуют фазу Mn_2O_3 .

При исследовании состава железосодержащий компоненты было установлено существенное различие в исследованных образцах. В наночастицах образца 1, практически все атомы железа находятся в окисленном состоянии, со степенью окисления железа +3, т.е. сформирована фаза Fe_2O_3 . В образце 2 концентрация марганца выше, атомы железа сохраняют часть металлической фазы ($\approx 17\%$) схожей по своей локальной атомной структуре с α -Fe, а оставшаяся часть атомов железа ($\approx 83\%$) окисляется и имеет локальную атомную структуру близкую к Fe_2O_3 .

Наличие в наночастицах образца 2 фазы α -Fe позволяет предположить, что синтезированные наночастицы имеют более сложное строение, чем в образце 1. В центре ядра локализуется металлическое ядро из α -Fe, покрытое окисленным слоем Fe_2O_3 , внешний поверхностный слой состоит из Mn_2O_3 . Данное предположение хорошо согласуется с термодинамическими представлениями: в биметаллических составах на поверхность выходят те атомы, теплота образования которых выше. Действительно для наночастиц состава Fe–Mn, теплота образования Mn_2O_3 – 957,7 кДж/моль, а Fe_2O_3 – 822,7 кДж/моль, поэтому атомы марганца будут выходить на поверхность и образовывать поверхностный окисленный слой Mn_2O_3 , а атомы железа будут образовывать ядро, количественная доля окисления которых будет зависеть от толщины поверхностного слоя Mn_2O_3 , препятствующего проникновению атомов кислорода к металлическому ядру наночастицы.

Результаты исследований представлены в работе [190].

3.7 Композиционные материалы, содержащие наночастицы CoFe

3.7.1 Методика синтеза

Синтез наночастиц состава CoFe на поверхности микрогранул политетрафторэтилена осуществлялся при одновременном термическом разложении карбониллов кобальта и железа, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез наночастиц проводили при температуре 280–290 °С в «кипящем» слое микрогранул УПТФЭ на поверхности разогретого углеводородного масла. В качестве исходных металлосодержащих соединений использованы растворы пентакарбонила железа и карбонила кобальта в гексане.

3.7.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Из полученных результатов ПЭМ (Рисунок 45) следует, что средний диаметр синтезированных CoFe наночастиц составляет 10,9 нм.

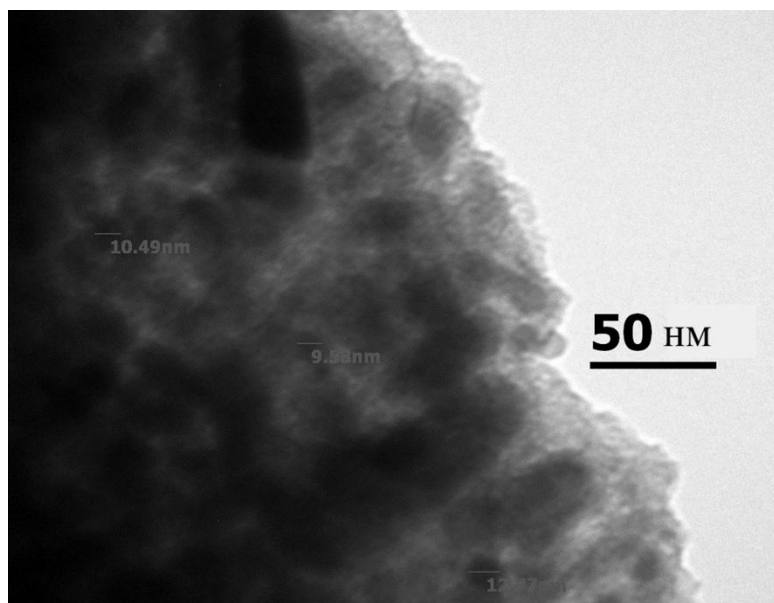


Рисунок 45 – Микрофотография нанокompозита УПТФЭ + CoFe

Рентгеновский микроанализ подтвердил элементный состав композиционного материала: С, О, F, Fe, Со (Рисунок 46).

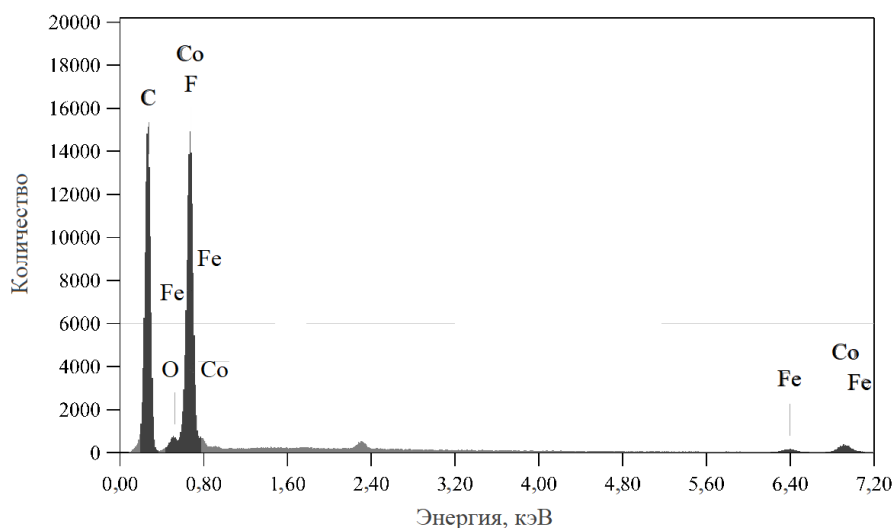


Рисунок 46 – Элементный анализ образца УПТФЭ + CoFe, полученный в результате рентгеновского микроанализа

Для выяснения природы наночастиц на поверхности микрогранул УПТФЭ методом ЭДС проанализированы две произвольно выбранные наночастицы. На микрофотографии микрогранулы (Рисунок 47а) отмечены области анализа 1 и 2, а на Рисунке 47б,в представлены результаты. В обеих областях обнаружены железо и кобальт, что указывает на формирование биметаллических частиц CoFe.

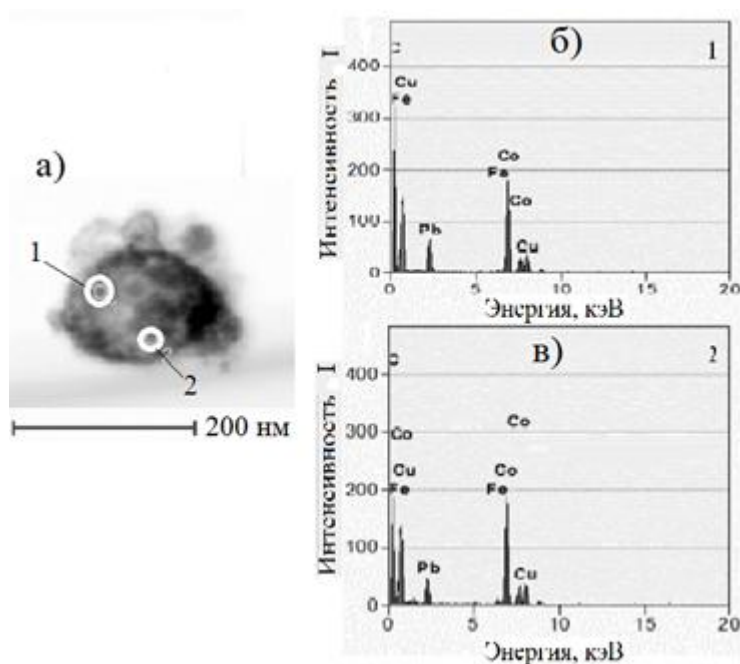


Рисунок 47 – Микрофотография нанокompозита УПТФЭ + CoFe (а) и ЭДС спектр наночастиц (б и в). 1–2 Области исследования

3.7.3 Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры исследуемого образца были получены при комнатной температуре и представлены на Рисунке 48. Анализ спектра показал присутствие двух дублетов и отсутствие секстетов. По результатам подгонки спектра на совокупность двух дублетов были получены их параметры, которые представлены в Таблице 11. Наблюдаемые дублеты по своим характеристикам могут быть отнесены к двухвалентному и трехвалентному железу, их площадь 79 % и 21 %. Согласно [191], по значениям параметров первого дублета, основной фазой (79 %) является дифторид железа, а по параметрам второго дублета фаза с содержанием 21 % соответствует трехвалентному оксиду железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

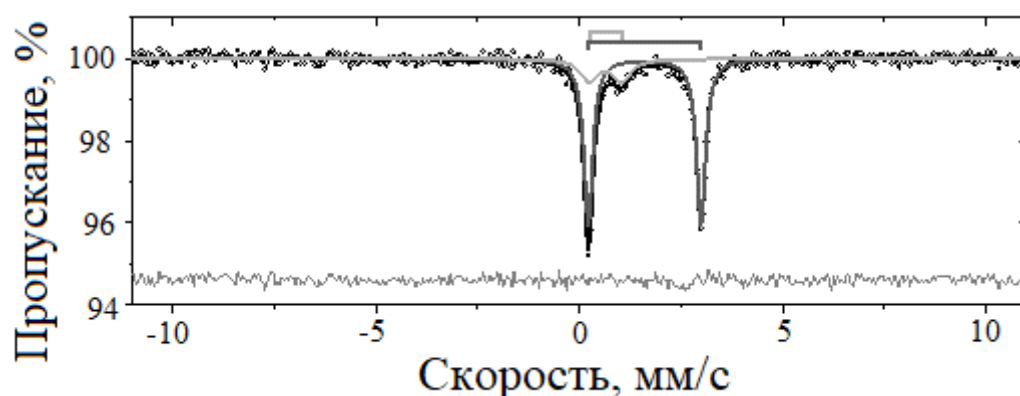


Рисунок 48– Мессбауэровский спектр нанокompозита УПТФЭ + CoFe

Таблица 11 – Параметры мессбауэровского спектра образца УПТФЭ + CoFe

Компонент	$\delta \pm 0,002$, мм/с	$\Delta \pm 0,002$, мм/с	$\Gamma \pm 0,005$, мм/с	$A \pm 2,0$ %
D1	1,601	2,772	0,266	79
D2	0,644	0,804	0,525	21

δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Γ – ширина линии, A – площадь компонент.

Отсутствие в спектре секстета характерного для $\alpha\text{-Fe}$ позволяет сделать вывод, что фаза металлического железа в биметаллических наночастицах CoFe не образуется.

3.7.4 Рентгеновская эмиссионная спектроскопия

Электронное строение наночастиц CoFe и характер химической связи атомов железа и кобальта с атомами окружения определены по рентгеновским эмиссионным спектрам $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{CoK}\beta_5$ (Рисунок 49).

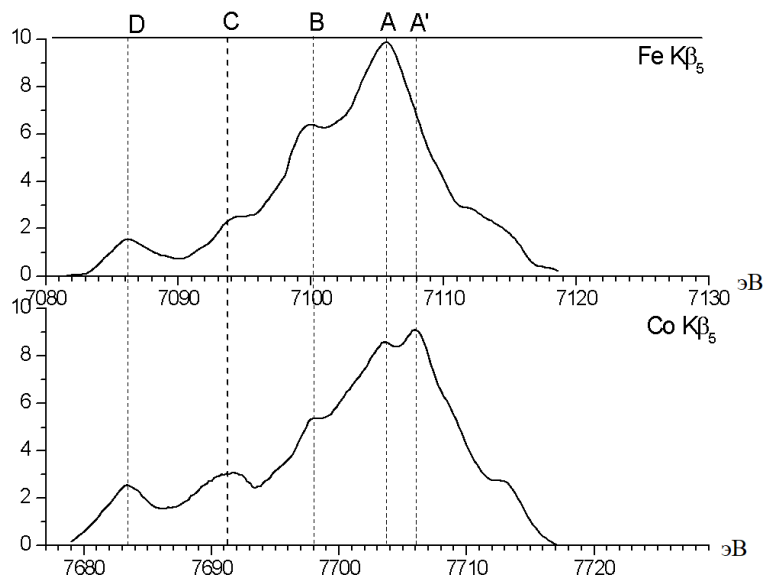


Рисунок 49 – $\text{FeK}\beta_5$ - и $\text{CoK}\beta_5$ -спектры нанокompозита УПТФЭ + CoFe

Энергетическое расстояние между компонентами «А» и «С» (≈ 14 эВ) соответствует разности потенциалов 2p- и 2s-орбиталей кислорода, как в $\text{FeK}\beta_5$ -спектре оксида железа или наночастиц оксида железа [192]. Расстояние между компонентами «А» и «D» (≈ 20 эВ) соответствует разности потенциалов 2p- и 2s-орбиталей фтора [191]. Компонента «А» отражает взаимодействие p-орбиталей металла с 2p-электронами кислорода и фтора, компоненты «С» и «D» – с 2s-электронами кислорода и фтора соответственно. Компонента «В» проявляется в $\text{FeK}\beta_5$ -спектре дифторида железа [191] и в спектре исследованных наночастиц CoFe.

$\text{FeK}\beta_5$ -спектр нанокompозита УПТФЭ + CoFe по энергетическому положению и форме совпадает со спектром дифторида железа [191]. Следовательно, железо в наночастицах образует преимущественно дифторид железа с примесью оксидной фазы, что согласуется с результатами мёссбауэровских исследований.

В $\text{CoK}\beta_5$ -спектре отчётливо проявляется максимум «А'», соответствующий взаимодействию валентных p- и 3d-орбиталей кобальта (металл–металл связь). Это указывает на образование атомами кобальта металлической фазы с примесью фторидной и оксидной фаз.

Рентгеновские эмиссионные спектры $\text{FeK}\beta_1\beta'$ и $\text{CoK}\beta_1\beta'$ соединений железа и кобальта, включая наночастицы железа [191, 192] состоят из высокоинтенсивного $\text{K}\beta_1$ -максимума и длинноволновой $\text{K}\beta'$ -компоненты, характерной для высокоспинового состояния атомов. Интенсивность компоненты $\text{K}\beta'$ и энергия максимума $\text{K}\beta_1$ возрастают с увеличением числа неспаренных 3d-электронов (n_e).

По графику [192] оценено значение n_e для атомов железа в наночастицах CoFe : $n_e \approx 4$, что совпадает со значением для дифторида железа и согласуется с мёссбауэровскими данными. $\text{CoK}\beta_1\beta'$ -спектр наночастиц соответствует спектрам высокоспиновых соединений кобальта с $n_e \approx 3$.

3.7.5 EXAFS-спектроскопия

Модули Фурье-преобразования EXAFS-спектров K-края Co и Fe наночастиц CoFe представлены на Рисунке 50 (спектры 1 и 2 соответственно).

Для кобальта наблюдаются максимумы, соответствующие ближайшим координационным сферам металлической фазы, что свидетельствует о её формировании. Одновременно присутствуют слабые пики в области малых r, указывающие на незначительную долю связи Co с лёгкими атомами (O, F).

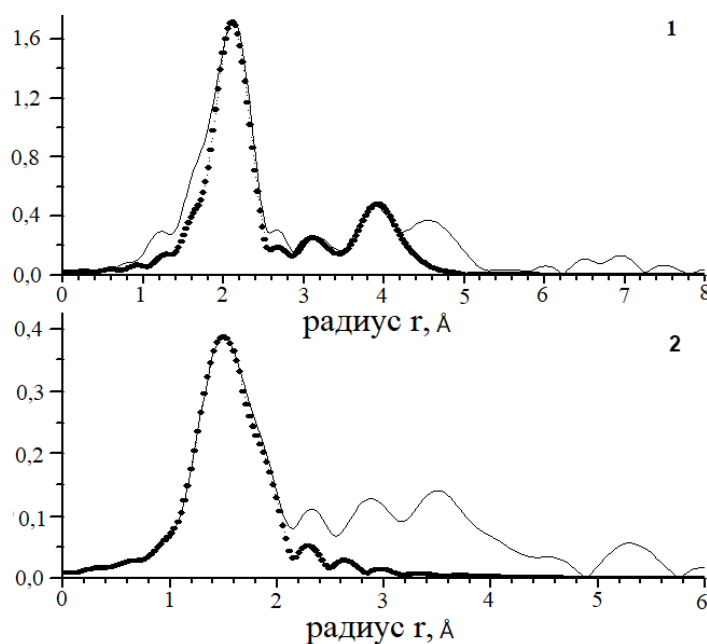


Рисунок 50 – МФП EXAFS-функций К-края Co (1) и К-края Fe (2) наночастиц CoFe

Многосферная подгонка $\chi(k)k^3$ для Co проведена в диапазонах $k = 3,2\text{--}13 \text{ \AA}^{-1}$ и $r = 1,5\text{--}4 \text{ \AA}$ с использованием структуры металлического кобальта (Таблица 12). Для железа на МФП чётко выделяется пик при $r \approx 1,4 \text{ \AA}$, характерный для связи с лёгкими атомами. Подгонка выполнена в диапазонах $k = 2,6\text{--}12 \text{ \AA}^{-1}$ и $r = 0,8\text{--}2,5 \text{ \AA}$ на основе структуры дифторида железа (FeF_2), что согласуется с данными эмиссионной спектроскопии $\text{FeK}\beta_5$ и Мессбауэровской спектроскопии.

Таблица 12 – Координационные числа (КЧ), межатомные расстояния (R) и амплитуды относительных среднеквадратичных смещений (σ^2) атомов в наночастицах CoFe

EXAFS Co К-края R-фактор 3,7 %			EXAFS Fe К-края R-фактор 2,3 %		
КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²
2,5 Co	2,50(1)	0,0091(9)	2 F	1,98(1)	0,0039(5)
2,5 Co	2,51(1)	0,0092(9)	4 F	2,10(1)	0,0040(5)
2,5 Co	3,54(2)	0,0108(10)	2 Fe	2,47(3)	0,0090(11)
1 Co	4,07(2)	0,0112(10)			
3 Co	4,34(4)	0,0114(10)			
3 Co	4,77(6)	0,0115(12)			

3.7.6 Вывод

Учитывая совокупность результатов исследования CoFe наночастиц методами ПЭМ, Мессбауровской, рентгеноэмиссионной и EXAFS спектроскопий, была предложена модель строения синтезированных наночастиц (Рисунок 51). В рамках предложенной модели строения наночастиц CoFe их ядро сформировано металлическим кобальтом дифторированным по поверхности и окруженное внешней сферической оболочкой из фторида железа (II) и оксида железа (III).

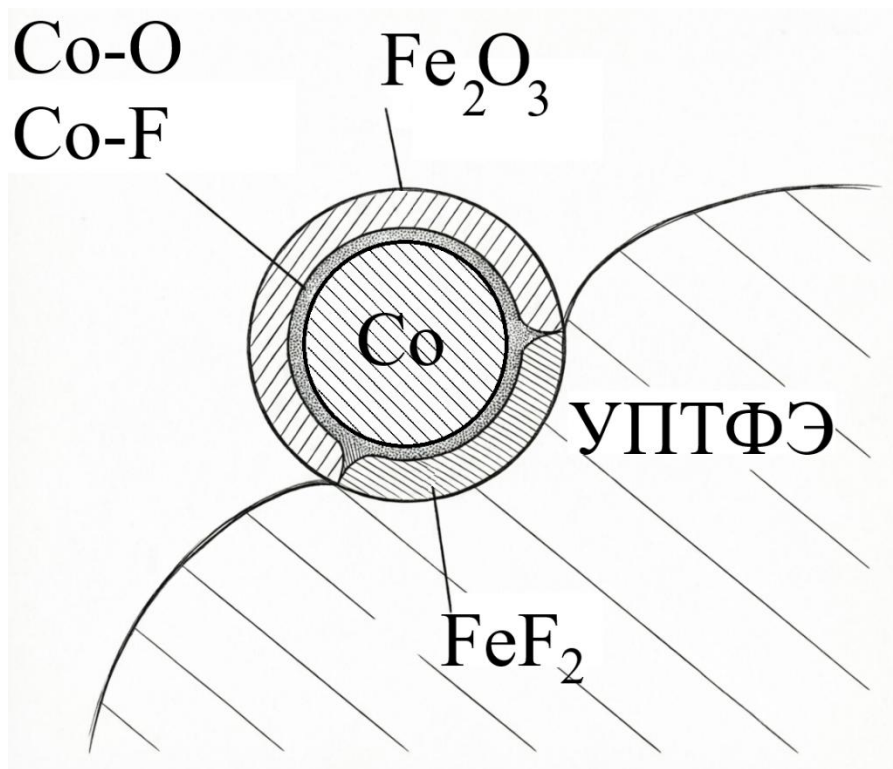


Рисунок 51 – Структурная модель композита УПТФЭ+CoFe

Полученные данные согласуются с результатами, описанными в более ранних работах, в которых говорится о том, что при образовании наночастиц железа на поверхности микрогранул политетрафторэтилена, образуются наночастицы сложного состава и строения, в том числе за счёт дефторирования блочного политетрафторэтилена атомами железа [179, 193], а при использовании кобальтовых прекурсоров – наночастицы металлического кобальта [180, 193].

Результаты исследований представлены в работе [166].

3.8 Композиционные материалы, содержащие наночастицы CuAg

3.8.1 Методика синтеза

Биметаллические наночастицы состава CuAg синтезированы полиольным методом. Нитраты меди и серебра, а также гидроксид натрия (мольное соотношение 1,0 : 0,2 : 3,0) растворяли в глицерине. Раствор нитрата меди смешивали с раствором гидроксида натрия, после чего смесь подвергали микроволновому облучению (300 Вт, ≈ 10 мин) до появления тёмно-коричневой окраски. После охлаждения к полученному коллоидному раствору меди медленно (50 мл) добавляли раствор нитрата серебра. Продукт центрифугировали, промывали этанолом и сушили при 60 °С.

Стабилизацию наночастиц осуществляли путём введения в расплав полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в одношнековом экструдере; концентрация наполнителя составляла 1–5 мас. %. Полученные нанокомпозиты ПЭНП + CuAg имели вид высокодисперсного порошка.

3.8.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенодифрактограмма нанокомпозита ПЭНП + CuAg (Рисунок 52) определяется преимущественно рефлексами полимерной матрицы. Дополнительный максимум при $2\theta = 38^\circ$ соответствует кристаллическому серебру.

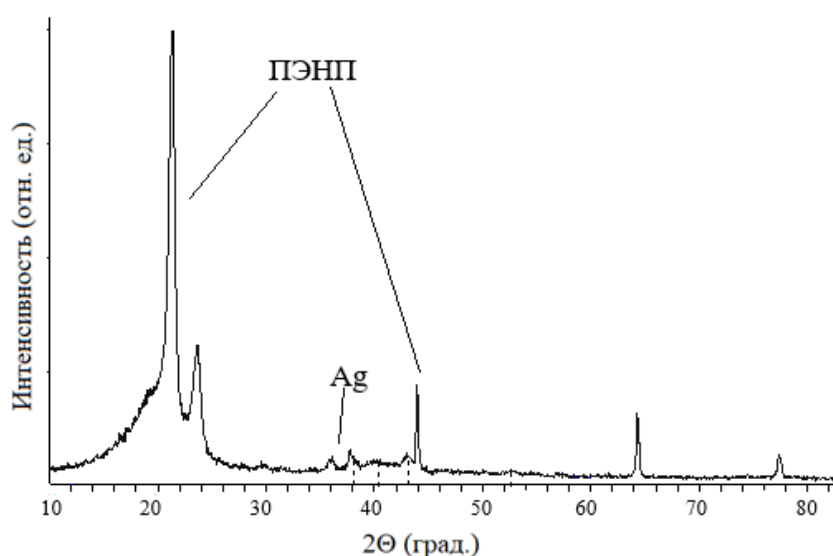


Рисунок 52 – Дифрактограмма нанокомпозита ПЭНП+CuAg

После исключения рефлексов характерных полимерной матрице (Рисунок 53) выявлены рефлексы, отнесённые к металлическому серебру и следам его оксидов.

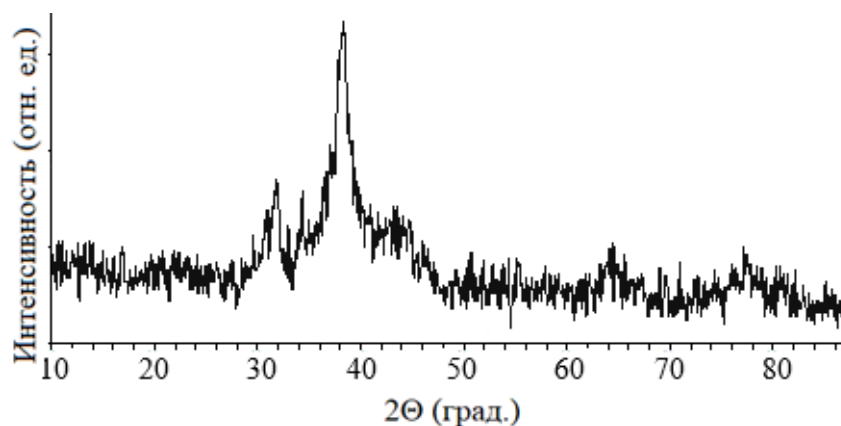


Рисунок 53 – Рентгенодифрактограмма наночастиц CuAg после исключения рефлексов характерных полимерной матрице

Низкое отношение сигнал/шум обусловлено рентгеноаморфностью материала и ограниченной степенью дальнего порядка. Отсутствие сигналов, характерных для меди может объясняться тем, что медь находится в ядре наночастицы, окруженная атомами серебра и поэтому не видна в РФА. Тем не менее, для однозначной верификации фазового состава требуется проведение дополнительных исследований.

3.8.3 Просвечивающая электронная микроскопия

На Рисунке 54 показана ПЭМ-микрофотография композита ПЭНП + CuAg. Из микрофотографии видно, что полученные наночастицы имеют строение «ядро–оболочка» (более темные области соответствуют ядрам меди, окружающий более светлый ореол – оболочка серебра). Размер наночастиц не превышает 20 нм.

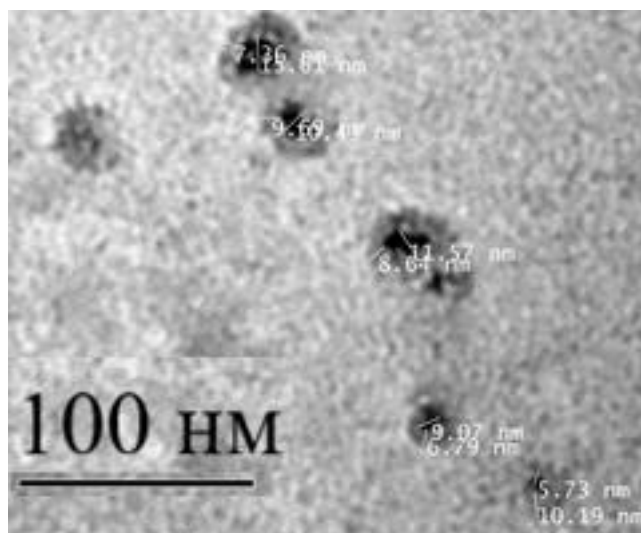


Рисунок 54 – Микрофотография нанокompозита ПЭНП + CuAg

ЭДС спектр данных наночастиц показан на Рисунке 55. В спектре образца зафиксированы характеристические сигналы углерода (компонент полимерной матрицы ПЭНП), серебра и меди (компоненты дисперсной фазы CuAg). Присутствие кислорода свидетельствует об окислении наночастиц CuAg, что объясняется двухстадийной процедурой синтеза: окислительные процессы протекали в интервале между получением наночастиц и их введением в полимерную матрицу.

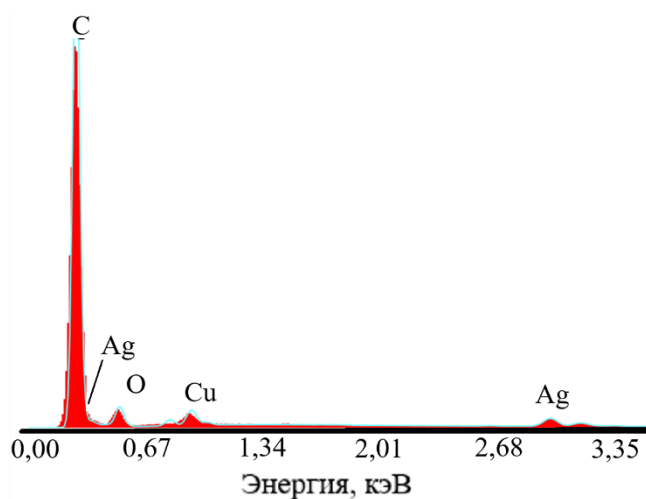


Рисунок 55 – Спектр ЭДС наночастицы CuAg в матрице ПЭНП

3.8.4 Вывод

Синтезированы биметаллические наночастицы CuAg со структурой «ядро–оболочка» и размером до 20 нм. РФА- и ПЭМ-анализы подтверждают формирование серебряной оболочки, экранирующей медное ядро, что объясняет отсутствие дифракционных пиков меди. Наличие кислорода в ЭДС-спектре указывает на частичное окисление поверхности наночастиц между стадиями синтеза. Полученные частицы успешно диспергированы в матрице ПЭНП концентрацией 1–5 мас. %, что создаёт основу для дальнейшего изучения функциональных свойств композита.

Результаты исследований представлены в работе [194].

4 Электромагнитные свойства нанокomпозиционных материалов

4.1 Общая методика исследования электромагнитных свойств

Для исследования электрофизических характеристик композиционных материалов с металлсодержащими наночастицами использован комплекс методов, эффективно зарекомендовавший себя ранее [165]. Образцы в виде таблеток (диаметр 26 мм, толщина 1,5 мм) изготавливали методом горячего прессования. Порошок в стальной пресс-форме нагревали в муфельной печи МИМП-3 (МИУС, Тула) до 250 °С (скорость 10 °С/мин) для перевода полимерной матрицы в вязкотекучее состояние, выдерживали 30 мин для температурной однородности, затем прессовали под усилием 6 кН и охлаждали под давлением до комнатной температуры. Получены однородные по плотности образцы с гладкой поверхностью. В качестве эталона использован ПЭНП без металлсодержащего прекурсора.

Диэлектрические параметры (ϵ , $\text{tg}\delta$) в диапазоне 1–1000 кГц и удельное объёмное сопротивление ρ_v измеряли в двухэлектродной ячейке: ёмкость и $\text{tg}\delta$ – цифровым LCR-метром E4980A (Agilent, США), сопротивление – электрометрическим вольтметром 4339В (Agilent, США) с экранированной камерой (диапазон 10^3 – 10^{18} Ом, напряжение 10–1000 В).

Магнитную восприимчивость определяли на установке с электромагнитом Bruker (Германия) (макс. напряжённость поля 6,5 кГс) и микровесами Sartorius (Германия); методика описана в [171].

Коэффициенты отражения и ослабления электромагнитного излучения измеряли квазиоптическим методом на частоте 30 ГГц с помощью измерителя КСВН и ослаблений Р2-65 (НПП «Элмика», диапазон 25,95–37,5 ГГц, волновод $7,2 \times 3,4$ мм²). Образец помещали между согласованными рупорами; КСВН тракта без образца не превышал 1,1. По измеренным коэффициентам ослабления A и отражения R рассчитывали коэффициент потерь материала.

4.2 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Pd

4.2.1 Определение плотности образцов

Из синтезированных порошков ПЭНП+Pd методом горячего прессования были изготовлены таблетки. Размеры и масса таблеток указаны в Таблице 13.

Таблица 13 – Размеры и масса таблеток, изготовленных методом горячего прессования

Состав	d, мм	h, мм	m, г	ρ , г/см ³
ПЭНП+Pd 10 мас. %	25,8	1,82	0,960	1,008
ПЭНП+Pd 20 мас. %	25,8	1,47	0,850	1,104

Значения рассчитаны по объемам и массам таблеток для плотностей образцов. Удельный вес композитов ПЭНП+Pd увеличивается с увеличением концентрации металла. Плотность ненаполненного полиэтилена после процесса реакции, измеренная гидростатическим методом, составляет 0,914 г/см³.

4.2.2 Исследование электрофизических свойств

Результаты измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) при частотах 1–1000 кГц приведены в Таблице 14. Также указаны удельные объемные электрические сопротивления.

Таблица 14 – Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь для композитов ПЭНП+Pd и исходного ПЭНП

Образец	ρ_v , Ом · м	ϵ и $\text{tg}\delta$ (в скобках) при $f_{\text{раб}}$:			
		1 кГц	10 кГц	100 кГц	1 МГц
ПЭНП+Pd 10 мас. %	$2,0 \cdot 10^{15}$	3,34 (0,180)	3,21 (0,180)	3,09 (0,178)	2,98 (0,146)
ПЭНП+Pd 20 мас. %	$3,2 \cdot 10^{12}$	4,62 (0,672)	4,07 (0,539)	3,65 (0,469)	3,32 (0,360)
ПЭНП	$1,7 \cdot 10^{16}$	2,36	—	—	2,25

Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь от частоты для композитов ПЭНП+Pd показана на Рисунке 56.

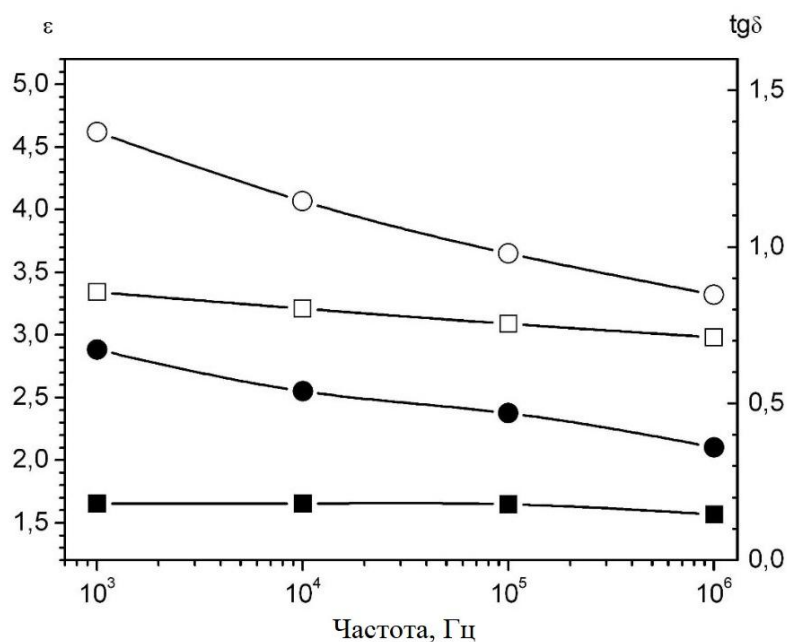


Рисунок 56 – Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь композитов ПЭНП+Pd. Черные символы – $\text{tg}\delta$. Белые символы – ϵ . Квадраты – ПЭНП+Pd 10 мас. %, кружки – ПЭНП+Pd 20 мас. %

Сильно выраженная частотная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ композитов ПЭНП+Pd свидетельствует о наличии механизмов медленной поляризации, которые могут быть обусловлены неоднородностью наночастиц строения ядро-оболочка.

Удельное объемное сопротивление при концентрации наночастиц от 10 до 20 мас. % уменьшается на три порядка, но остается высокой, характерной для полимерных диэлектриков. Такое снижение ρ_v может быть обусловлено туннельным и прыжковым механизмами электропроводности, возникающими в композитах на основе металлосодержащих наночастиц [195, 196, 197, 198]. Следует отметить, что выраженная зависимость диэлектрической проницаемости и относительного объемного сопротивления от концентрации металлов имела место для всех композитов ПЭНП+Pd.

4.2.3 Исследование образцов в микроволновом диапазоне

Коэффициенты отражения и затухания образцов ПЭНП+Pd измерялись квазиоптическим методом. Результаты измерений представлены в Таблице 15.

Таблица 15 – Коэффициенты прохождения (Т), отражения (R) и потерь (L) образцов

Образец	при $f_{\text{раб}} = 30 \text{ ГГц}$		
	T	R	L
ПЭНП	$0,933 \pm 0,010$	$0,120 \pm 0,005$	0
ПЭНП+Pd 10 мас. %	$0,785 \pm 0,013$	$0,115 \pm 0,015$	$0,099 \pm 0,002$
ПЭНП+Pd 20 мас. %	$0,776 \pm 0,025$	$0,190 \pm 0,034$	$0,034 \pm 0,009$

При увеличении концентрации происходит незначительное снижение коэффициента прохождения и увеличение коэффициента отражения. При этом коэффициент потерь находится в пределах 3–10 %.

4.2.4 Исследование магнитных свойств

Кривые намагничивания нанокompозитов ПЭНП+Pd представлены на Рисунке 57. Удельную магнитную восприимчивость рассчитывали по параметру C уравнения линейной регрессии (11) кривой намагничивания в полях 2,5–6,5 кГс:

$$M_s(B) = A + C \cdot B \quad (11)$$

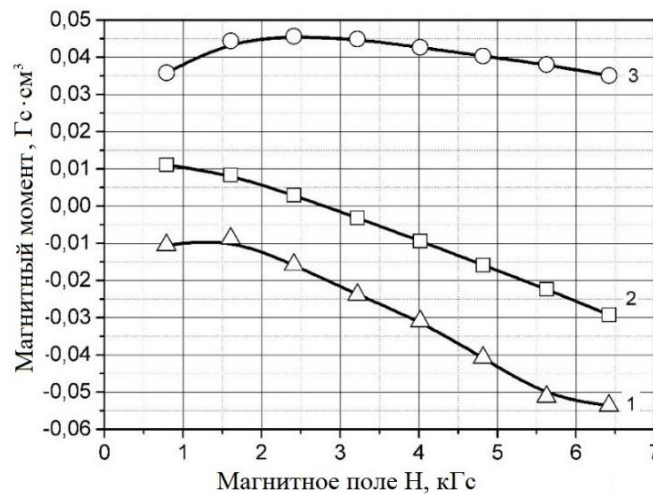


Рисунок 57 – Кривые намагничивания образцов. 1 – ПЭНП, 2 – образец ПЭНП+Pd 10 мас. %, 3 – образец ПЭНП+Pd 20 мас. %

Значения магнитной восприимчивости представлены в Таблице 16.

Таблица 16 – Параметры линейной регрессии C и магнитной восприимчивости $\chi_{уд}$

Образец	C , см ³ /Г	$\chi_{уд}$ (эксперимент), 10 ⁻⁹ м ³ /кг
ПЭНП	$(-9,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$	$-0,75 \pm 0,09$
ПЭНП+Pd 10 мас. %	$(-7,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$-0,63 \pm 0,02$
ПЭНП+Pd 20 мас. %	$(-2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$-0,23 \pm 0,03$

Из полученных данных следует, что введение наночастиц палладия в полиэтиленовую матрицу приводит к заметному снижению магнитной восприимчивости. Разница между чувствительностью матрицы и композита растет с увеличением концентрации наполнителя. Этот результат характерен для парамагнитного материала палладия $\chi_{уд} = 5,33 \cdot 10^{-9}$ м³/кг. [199].

4.2.5 Вывод

Введение наночастиц палладия в матрицу полиэтилена высокого давления приводит к повышению ϵ и $\operatorname{tg}\delta$, а также к снижению ρ_v и $\chi_{уд}$. Установлены концентрационные зависимости этих изменений. Сильно выраженная частотная зависимость ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ композитов ПЭНП+Pd свидетельствует о наличии медленных механизмов поляризации, которые могут быть обусловлены неоднородностью состава наночастиц по типу ядро–оболочка. При увеличении концентрации происходит незначительное снижение коэффициента прохождения и увеличение коэффициента отражения на частоте 30 ГГц. При этом коэффициент потерь находится в пределах 3–10 %.

Результаты исследований представлены в работе [165].

4.3 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Au

4.3.1 Определение плотности образцов

Из синтезированных порошков ПЭНП+Au методом горячего прессования были изготовлены таблетки. Размеры и масса таблеток приведены в Таблице 17.

Таблица 17 – Размеры таблеток композиционных материалов ПЭНП+Au

Образец	d, мм	h, мм	m, г	ρ , г/см ³
ПЭНП+Au 5 мас. %	25,7	1,41	0,707	0,967
ПЭНП+Au 10 мас. %	25,7	1,43	0,717	0,968

Величина плотности оценивалась по геометрическому объему и массе таблеток. Отмечено, что плотность композитов ПЭНП+Au возрастает при увеличении концентрации наночастиц. Плотность ненаполненного полиэтилена, прошедшего реакционную обработку, измеренная методом гидростатического взвешивания составила 0,914 г/см³.

4.3.2 Исследование электрофизических свойств

В Таблице 18 представлены результаты измерения относительной диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ на частотах 1–1000 кГц, а также удельного объемного электрического сопротивления ρ_v образцов ПЭНП+Au.

Таблица 18 – Результаты измерений электрофизических параметров

Образец	ρ_v , Ом·м	ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ (в скобках) при $f_{\text{раб}}$:			
		1 кГц	10 кГц	100 кГц	1 МГц
ПЭНП (образец сравнения)	$1,7 \cdot 10^{16}$	2,36 (0,000)	–	–	2,25 (0,000)
ПЭНП+Au 5 мас. %	$1,1 \cdot 10^{16}$	2,51 (0,010)	2,51 (0,014)	2,50 (0,011)	2,49 (0,008)
ПЭНП+Au 10 мас. %	$4,0 \cdot 10^{15}$	2,56 (0,007)	2,56 (0,015)	2,55 (0,009)	2,54 (0,007)

На Рисунке 58 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь композитов ПЭНП+Au.

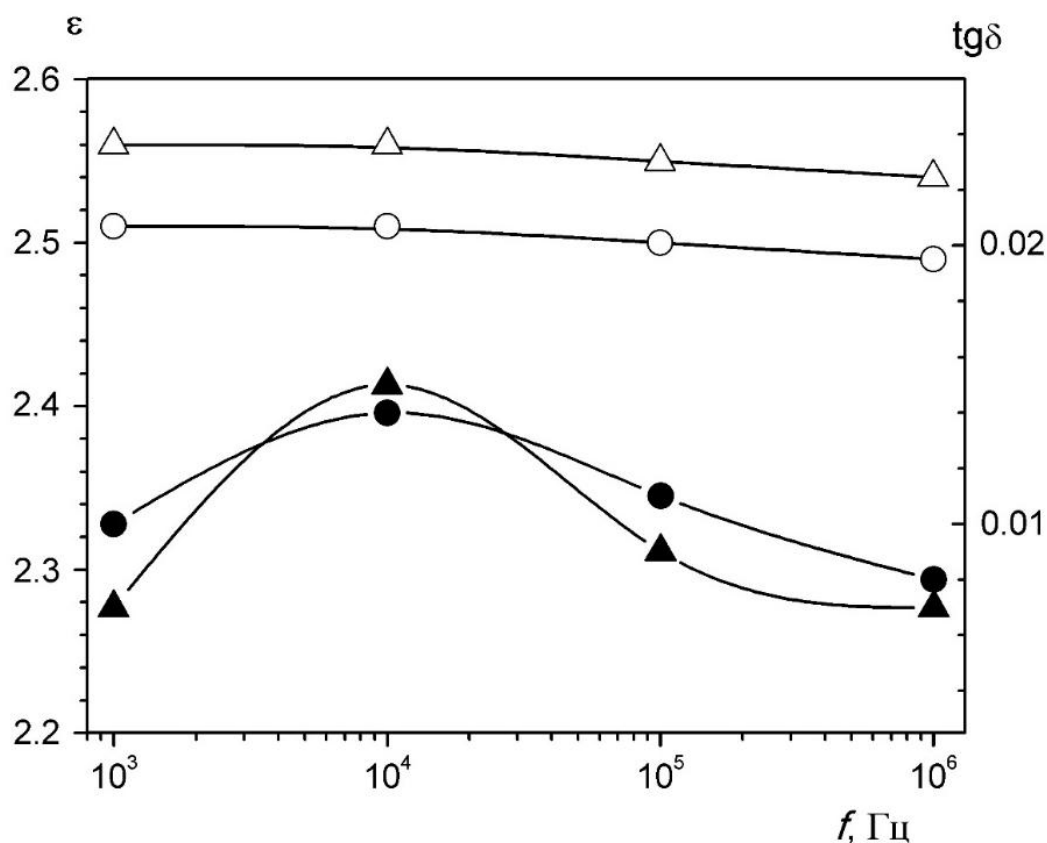


Рисунок 58 – Частотные зависимости композитов ПЭНП+Au (темные знаки – $\text{tg}\delta$, светлые – ϵ . Круги – 5 мас. % Au, треугольники – 10 мас. %)

Установлено, что зависимость ϵ от частоты слабо выражена, а зависимость $\text{tg}\delta$ имеет максимум при частоте 10^4 Гц. Удельное объемное сопротивление при исследованных концентрациях наночастиц незначительно уменьшается и сопоставимо со значениями ρ_v для ненаполненного полиэтилена, прошедшего все стадии синтеза без введения металлсодержащего соединения.

4.3.3 Исследование магнитных свойств

На Рисунке 59 представлены кривые намагничивания нанокомпозитов ПЭНП+Au. Удельная магнитная восприимчивость образцов была рассчитана по параметру C линейной регрессии кривой намагничивания в полях 2,5–6,5 кГс:

Полученные значения магнитной восприимчивости представлены в Таблице 19.

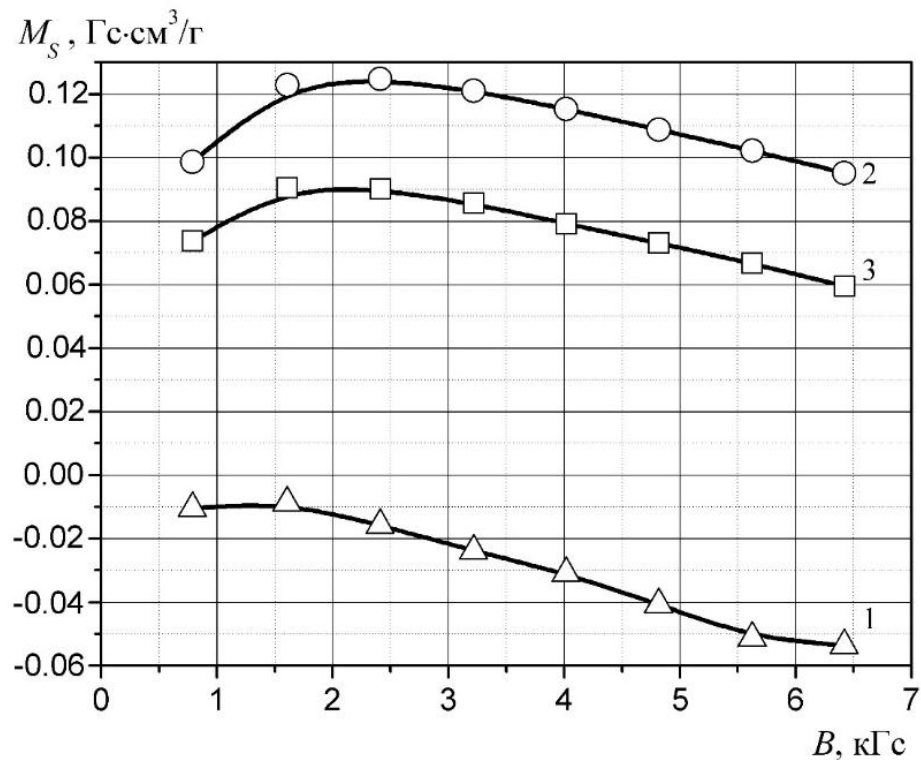


Рисунок 59 – Кривые намагниченности образцов: 1 – ПЭНП; 2 – ПЭНП+Au 5 мас. %; 3 – ПЭНП+Au 10 мас. %

Таблица 19 – Параметры линейной регрессии и магнитная восприимчивость нанокмпозитов ПЭНП+Au

Образец	A, Гс·см ³ /Г	C, см ³ /Г	$\chi_{уд}$ (эксп.), 10 ⁻⁹ м ³ /кг
ПЭНП (образец сравнения)	0	$(-9,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$	$-0,75 \pm 0,09$
ПЭНП+Au 5 мас. %	$(14,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(-7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$-0,59 \pm 0,04$
ПЭНП+Au 10 мас. %	$(11,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(-7,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$-0,62 \pm 0,04$

Эксперимент показал, что диамагнитная восприимчивость композитов на 20% ниже, чем у исходной полимерной матрицы. Этот результат нетривиален: объёмное золото диамагнитно ($\chi = -0,142 \cdot 10^{-9}$ м³/кг), однако при исследованных концентрациях параметр линейной регрессии A, характеризующий намагниченность в слабых полях, составил 0,11–0,14 Гс·см³/Г. Эффект обусловлен наноразмерным состоянием золота в полимерной матрице.

Известно, что наночастицы благородных металлов с функциональными оболочками могут проявлять магнитные свойства, несмотря на диамагнетизм в

объёмном виде. Первые данные о магнитных наночастицах Au и Pd с полимерным покрытием получены в работе [200] последующие исследования подтвердили возникновение магнитной поляризации у стабилизированных лигандами наночастиц золота и других диамагнитных металлов [201, 202, 203, 204, 205, 206, 207]. Таким образом, полученные результаты закономерны и впервые продемонстрированы для композитов на основе ПЭНП.

Теоретическое объяснение магнетизма немагнитных наноматериалов связывают с поверхностным орбитальным магнетизмом [208, 209, 210, 211]. Градиент потенциала на границе «наночастица–полимер» локализует электроны проводимости; их взаимное отталкивание выравнивает спины через обменное взаимодействие. Сильное спин-орбитальное взаимодействие на поверхности золота и увеличенный радиус орбит обуславливают гигантские орбитальные моменты. Внешние приложенные магнитные поля могут изменять орбитальный момент, но не могут вращать его: вращение этого момента означало бы, что электроны покидают поверхность. В зависимости от числа электронов на уровне Ферми (определяемого, в том числе, количеством лигандов) наночастицы могут проявлять диа- или парамагнетизм [212]. Полученные данные согласуются с данной моделью.

4.3.4 Исследование образцов в микроволновом диапазоне

Результаты измерений коэффициентов ослабления (A), отражения (R) и потерь (L) электромагнитного излучения представлены в Таблице 20.

Таблица 20 – Характеристики ослабления (A), отражения (R) и потерь (L) электромагнитного излучения нанокомпозитами ПЭНП+Au

Образец	при $f_{\text{раб}} = 30 \text{ ГГц}$		
	A , дБ	R	L
ПЭНП (образец сравнения)	0,30	0,12	0,0
ПЭНП+Au 5 мас. %	0,55	0,13	0,0
ПЭНП+Au 10 мас. %	0,70	0,13	0,02

Из полученных экспериментальных результатов следует, что при увеличении концентрации наночастиц в композитах ПЭНП+Au происходит незначительное

снижение коэффициента прохождения и увеличение коэффициента отражения электромагнитной волны. При этом коэффициент потерь не превышает 2 %.

4.3.5 Вывод

Экспериментальные исследования композиционных материалов на основе ПЭНП с наночастицами золота концентрацией 5 и 10 мас. % выявили комплексную картину изменения их физических свойств. Диэлектрическая проницаемость композитов увеличилась на 7–9 % относительно ненаполненного ПЭНП и слабо зависит от частоты в диапазоне 1–1000 кГц, тогда как тангенс угла диэлектрических потерь демонстрирует максимум при 10^4 Гц, что указывает на релаксационные процессы, связанные с поляризацией металла в переменном электрическом поле. Несмотря на снижение удельного объёмного сопротивления до $4,0 \cdot 10^{15}$ Ом·м при концентрации 10 мас. % золота, композиты сохраняют диэлектрические характеристики, а наблюдаемое уменьшение ρV объясняется реализацией слабо выраженного прыжкового механизма проводимости между наночастицами. Наиболее нетривиальным результатом стало обнаружение аномальных магнитных свойств: диамагнитная восприимчивость композитов оказалась на 20 % выше, чем у исходного полимера, а появление параметра $A \neq 0$ в слабых магнитных полях указывает на проявление поверхностного орбитального магнетизма наночастиц золота, что согласуется с современными представлениями о магнитной поляризации диамагнитных металлов в наноразмерном состоянии при наличии функциональной оболочки. В микроволновом диапазоне (30 ГГц) зафиксировано умеренное возрастание коэффициента ослабления до 0,70 дБ и незначительное увеличение отражения до 0,13 при концентрации 10 мас. % золота, при этом потери энергии остаются минимальными (не более 2 %).

Результаты исследований представлены в работе [178].

4.4 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Mn

4.4.1 Исследование магнитных свойств композитов на основе полиэтилена и наночастиц марганца

На Рисунке 60 показана температурная зависимость намагниченности FC (в магнитном поле 1 кЭ) для композитов ПЭНП+Mn, полученных при использовании различных окислителей.

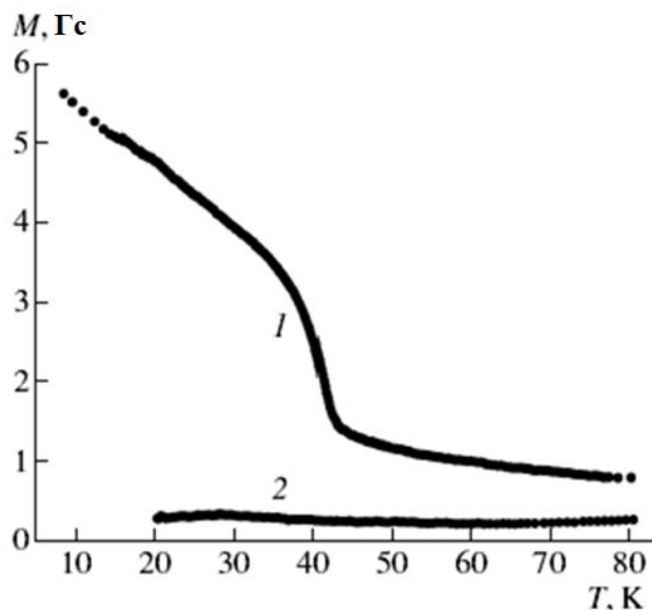


Рисунок 60 – Температурная зависимость намагниченности композитов ПЭНП+Mn в поле 1 кЭ (1 – образец, полученный при в присутствии KMnO_4 , 2 – образец, полученный при в присутствии H_2O_2)

Как видно из Рисунка 60, намагниченность образца, полученного при окислении KMnO_4 (кривая 1) выше, чем у образца, полученного в присутствии H_2O_2 (кривая 2). Также в диапазоне температур ниже 40 К наблюдается существенное увеличение намагниченности для образца 1.

Температурная зависимость намагниченности для образца 2, полученная в поле 2 кЭ, представлена на Рисунке 61. Как видно из графика, температурная зависимость имеет два максимума при температурах 100 и 40 К.

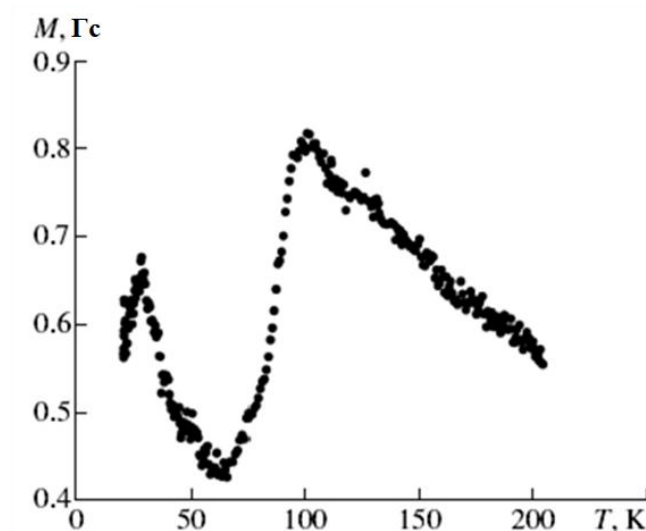


Рисунок 61 – Температурная зависимость намагниченности композита ПЭНП+Mn, полученного в присутствии H_2O_2 в поле 2 кЭ

Марганцу и его оксидам свойственно антиферромагнитное поведение: температура Нееля для них 100 К и 122 К, соответственно [213]. Следовательно, первый максимум (при температуре 100 К) на полученной кривой можно отнести к проявлению вышеназванных свойств, а второй максимум (при температуре 40 К), совпадает с ростом намагниченности образца 1 (Рисунок 60, кривая 1) и имеет ферромагнитный характер (т.е. монотонное повышение намагниченности с уменьшением температуры). Также известно, что ферромагнитные свойства $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ начинают проявляться при температурах ниже 40 К [214].

Соединения (кластеры) Mn_{12} имеют сложную магнитную структуру с признаками ферро-, и антиферромагнитных взаимодействий. Согласно данным EXAFS, синтезированные марганецсодержащие наночастицы имеют структуру близкую к Mn_{12} (раздел 3.3.4, Рисунок 28), следовательно, для них должно быть характерно, как ферро-, так и антиферромагнитное поведение, что наиболее сильно проявляется для образца 1.

На Рисунке 62 представлена зависимость намагниченности образца ПЭНП+Mn от величины магнитного поля, измеренная при температуре 32 К, в поле намагничивания 4,5 кЭ.

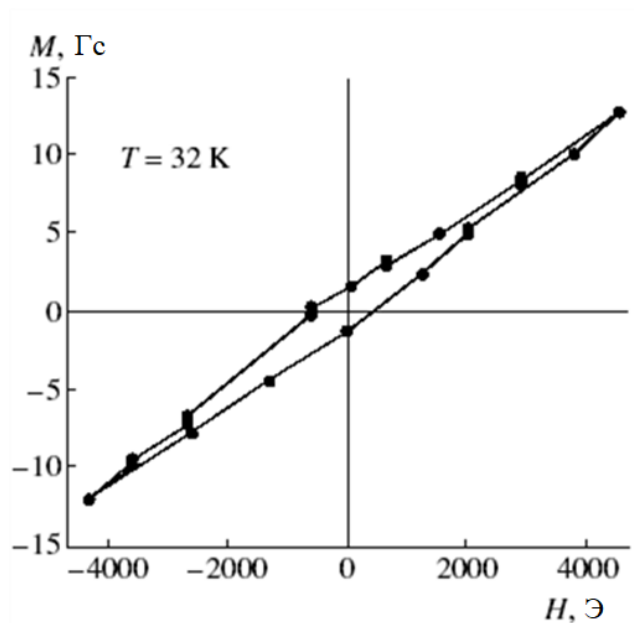


Рисунок 62 – Зависимость намагниченности от величины магнитного поля при температуре 32К для композита ПЭНП+Mn, полученного в присутствии KMnO_4

Как видно из Рисунка 62, зависимость намагниченности от поля имеет гистерезисный характер, что свойственно для ферромагнетиков. Из полученного гистерезиса была определена величина коэрцитивной силы исследованного образца, равная 600 Э. Такое значение коэрцитивной силы связано с магнитной анизотропией, являющейся результатом взаимодействия наночастиц с матрицей ПЭНП, в которой они локализованы. Расчет величины магнитной анизотропии показал, что при температуре 4,2 К и поле 4,5 кЭ образец имеет намагниченность 0,16 μ_B в пересчете на атом марганца. Низкое значение намагниченности образца по сравнению с кластерами Mn_{12} , может свидетельствовать о неполном окислении наночастиц в процессе синтеза.

4.4.2 Исследование магнитных свойств композитов на основе политетрафторэтилена и наночастиц марганца

На Рисунке 63 приведены полевые зависимости намагниченности для композитов УПТФЭ+Mn при разных температурах.

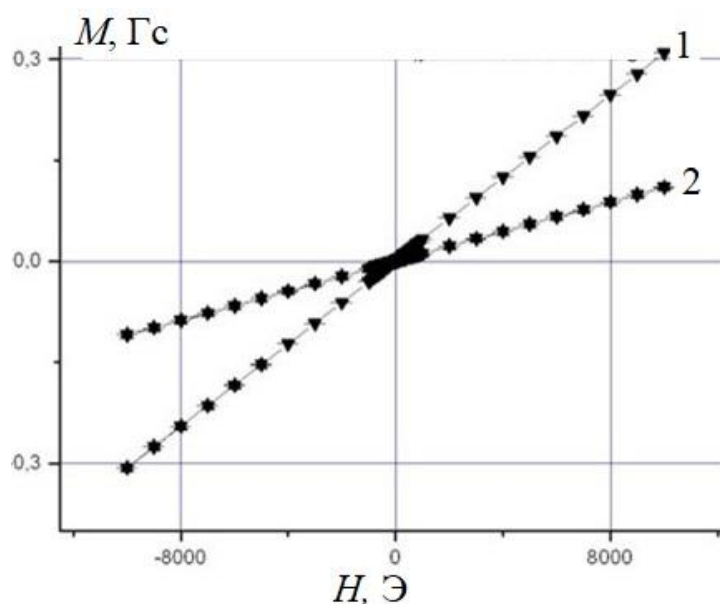


Рисунок 63 – Экспериментальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образца УПТФЭ+Мп при температуре 20 (кривая 1) и 300 К (кривая 2)

Характер хода кривой при комнатной температуре имеет вид, свойственный для суперпарамагнетиков.

На Рисунке 64 приведена температурная зависимость намагниченности для синтезированных марганецсодержащих образцов, полученная в магнитном поле 5 Э.

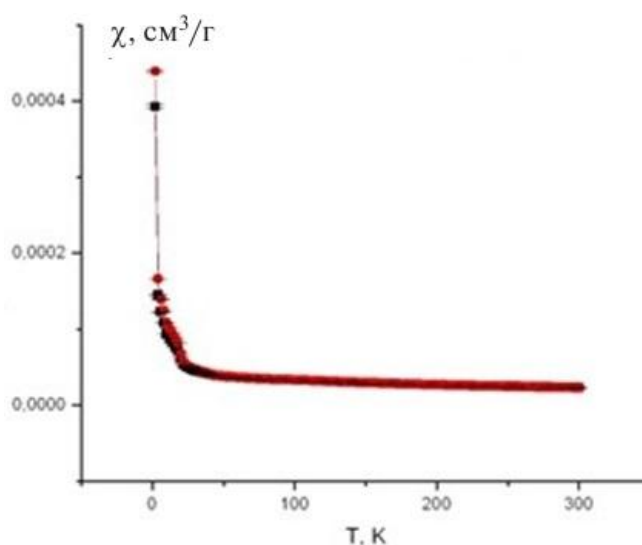


Рисунок 64 – Температурная зависимость намагниченности ($H = 5$ Э) образцов УПТФЭ+Мп

При низких температурах в районе 40 К наблюдается существенное увеличение намагниченности образцов, аналогичное поведению композита ПЭНП+Мп (Рисунок 60), что указывает на ферромагнитный характер кривой (т.е. происходит монотонное повышение намагниченности с уменьшением температуры). Как уже было отмечено ферромагнитные свойства M_{12} начинают проявляться также при температурах ниже 40 К [213], что наблюдается в исследованных композиционных материалах.

4.4.3 Вывод

Установлено, что выбор окислителя оказывает существенное влияние на магнитные свойства получаемых материалов: композит ПЭНП+Мп, синтезированный в присутствии $KMnO_4$, демонстрирует более высокую намагниченность по сравнению с образцом, полученным с применением H_2O_2 , а также проявляет выраженные ферромагнитные свойства при температурах ниже 40 К, что подтверждается гистерезисом с коэрцитивной силой 600 Э при 32 К. Структурный анализ методом EXAFS показал, что наночастицы в матрице ПЭНП обладают структурой, близкой к молекулярному кластеру $Mn_{12}O_{12}$, что объясняет наблюдаемое сочетание ферро- и антиферромагнитного поведения с максимумами намагниченности при 100 К (температура Нееля для оксидов марганца) и ниже 40 К (характерная температура проявления ферромагнетизма кластеров Mn_{12}). Размер таких наночастиц составляет $5,0 \pm 0,9$ нм. В композите УПТФЭ+Мп формируются более крупные наночастицы ($\approx 10\text{--}20$ нм) с кубической сингонией, соответствующие фазе MnO ; при комнатной температуре они проявляют суперпарамагнитные свойства, тогда как при охлаждении до 40 К также наблюдается переход к ферромагнитному поведению. Низкое значение намагниченности насыщения ($0,16 \mu_B$ на атом Мп при 4,2 К) по сравнению с идеальными кластерами Mn_{12} указывает на неполноту окисления наночастиц в ходе синтеза, что открывает возможности для оптимизации процесса с целью достижения более выраженных магнитных характеристик.

Результаты исследований представлены в работе [181].

4.5 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Ni

4.5.1 Исследование магнитных свойств композиционных материалов, полученных из аммиаката никеля

Зависимость намагниченности от магнитного поля (Рисунок 65) измерена при 10, 20 и 300 К. При 10 и 20 К кривые нелинейны и насыщаются лишь в поле 10 кЭ (в поле 5 кЭ насыщения нет); при 300 К насыщение достигается уже в поле 5 кЭ. Во всех случаях наблюдается слабый гистерезис: коэрцитивная сила составляет 425 Э при 10–20 К и 100 Э при 300 К, что указывает на ферромагнитное состояние системы никельсодержащих наночастиц при комнатной температуре.

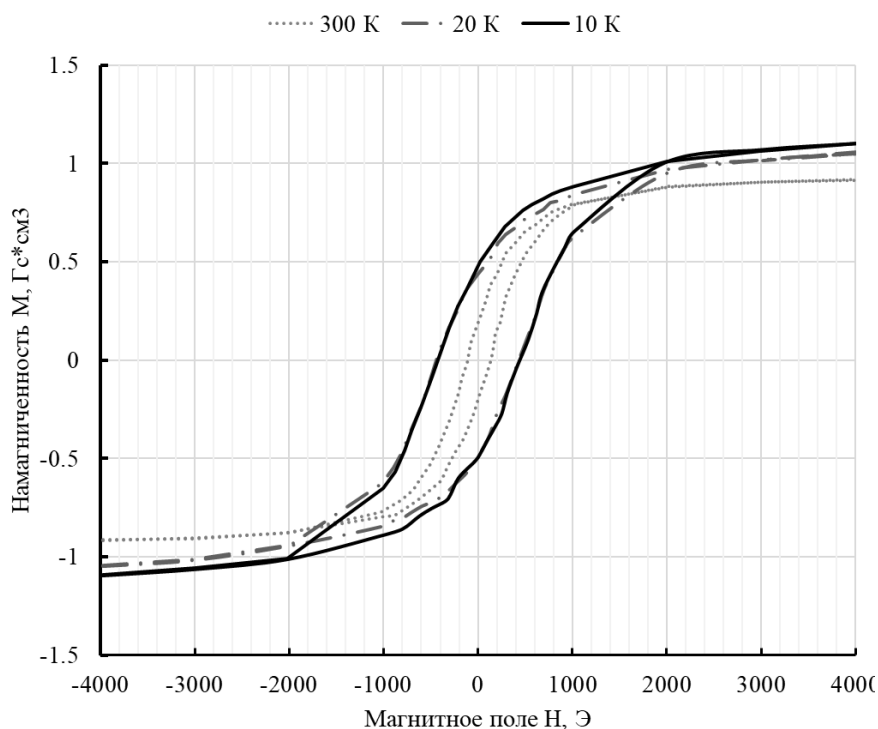


Рисунок 65 – Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов УПТФЭ+Ni, полученных из аммиаката никеля, при температуре 10 (линия), 20 (штрих-пунктир) и 300 К (точки)

По кривым ZFC–FC в поле 5 Э (Рисунок 66а) определена средняя температура блокировки наночастиц – около 350 К (температура исчезновения гистерезиса). Полученное значение подтверждено измерениями в поле 10 кЭ (FC, Рисунок 66б).

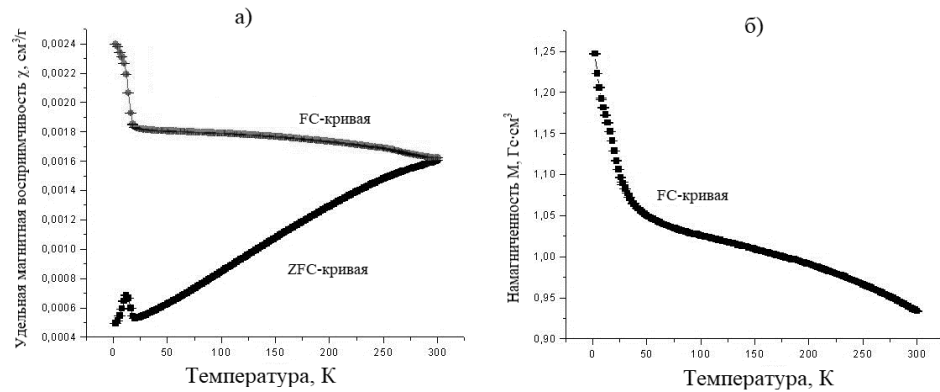


Рисунок 66 – Зависимость величины намагниченности от температуры для образца УПТФЭ+Ni, полученного из аммиаката никеля: ZFC–FC в поле 5 Э (а) и FC в поле 10 кЭ (б)

4.5.2 Исследование магнитных свойств композиционных материалов, полученных из ацетата никеля

Зависимость намагниченности от поля (Рисунок 67) измерена при 20 и 300 К. При 20 К кривая нелинейна и не достигает насыщения даже в поле 10 кЭ; при 300 К насыщение наблюдается уже в 5 кЭ. Гистерезис присутствует во всех случаях: коэрцитивная сила равна 400 Э при 20 К и 40 Э при 300 К, что свидетельствует о ферромагнитном состоянии системы никельсодержащих наночастиц при комнатной температуре.

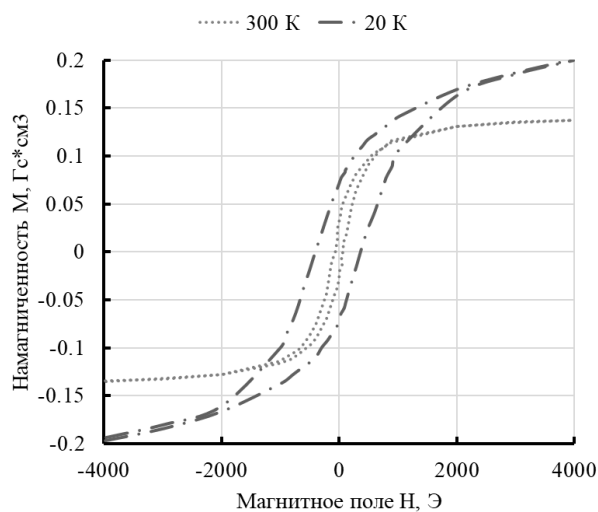


Рисунок 67 – Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов УПТФЭ+Ni, полученных из ацетата никеля, при температурах 20 (штрих-пунктир) и 300 К (точки)

По кривым ZFC–FC в поле 5 Э (Рисунок 68а) определена средняя температура блокировки наночастиц ≈ 340 К. Данные измерений в поле 10 кЭ (FC, Рисунок 68б) подтверждают этот результат: температура блокировки оценена как ≈ 360 К. Ниже 25 К намагниченность возрастает с понижением температуры, что характерно для FC-поведения суперпарамагнитных наночастиц.

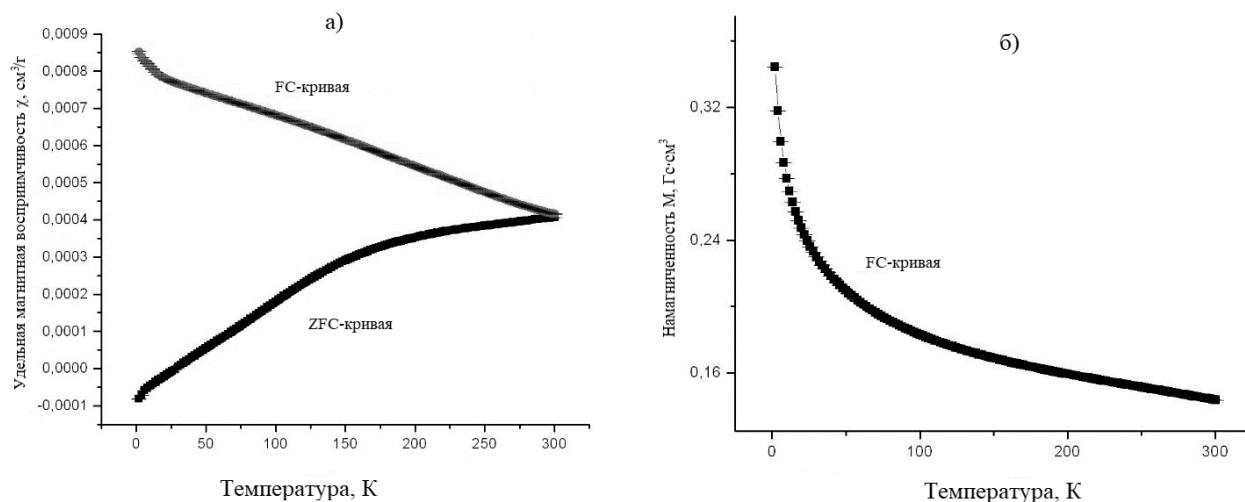


Рисунок 68 – Зависимость величины намагниченности от температуры для образца УПТФЭ+Ni, полученного из ацетата никеля: ZFC–FC в поле 5 Э (а) и FC в поле 10 кЭ (б)

4.5.3 Исследование магнитных свойств композиционных материалов, полученных из формиата никеля

Зависимость намагниченности от поля (Рисунок 69) измерена при 20 и 300 К. Насыщение достигается уже в поле 3 кЭ при обеих температурах. Наблюдается выраженный гистерезис: коэрцитивная сила составляет 360 Э при 20 К и 100 Э при 300 К, что подтверждает ферромагнитный характер системы никельсодержащих наночастиц при комнатной температуре.

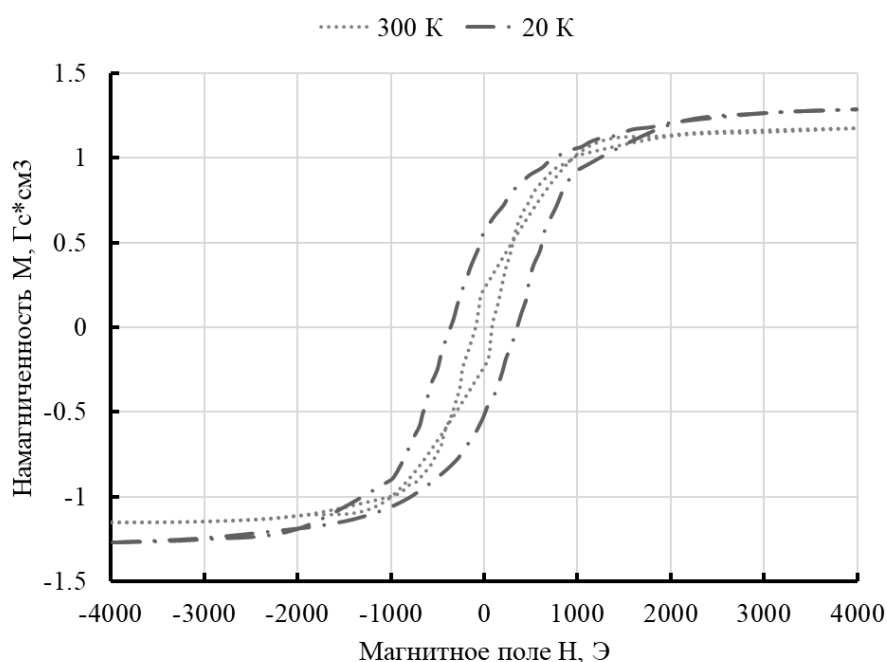


Рисунок 69 – Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов УПТФЭ+Ni, полученных из формиата никеля, при температуре 20 (штрих-пунктир) и 300 К (точки)

По кривым ZFC–FC в поле 5 Э (Рисунок 70) определена температура блокировки наночастиц – 340 К (точка пересечения ветвей ZFC и FC).

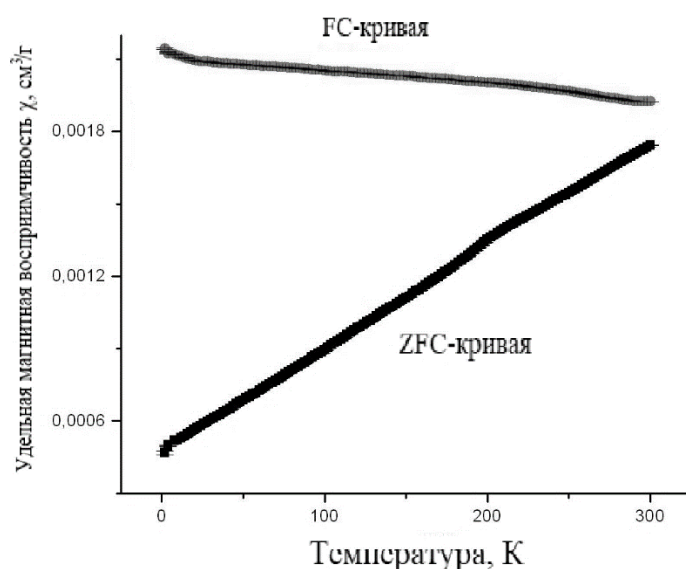


Рисунок 70 – Зависимость величины намагниченности от температуры $M(T)$ для образцов УПТФЭ+Ni, полученных из формиата никеля

4.5.4 Исследование магнитных свойств композиционных материалов, полученных из оксалата никеля

Магнитное поведение образца, синтезированного из оксалата никеля при 290 °С, отличается от предыдущих систем. Зависимость намагниченности от поля (Рисунок 71), измеренная при 10, 20 и 300 К, не демонстрирует насыщения даже в поле 10 кЭ.

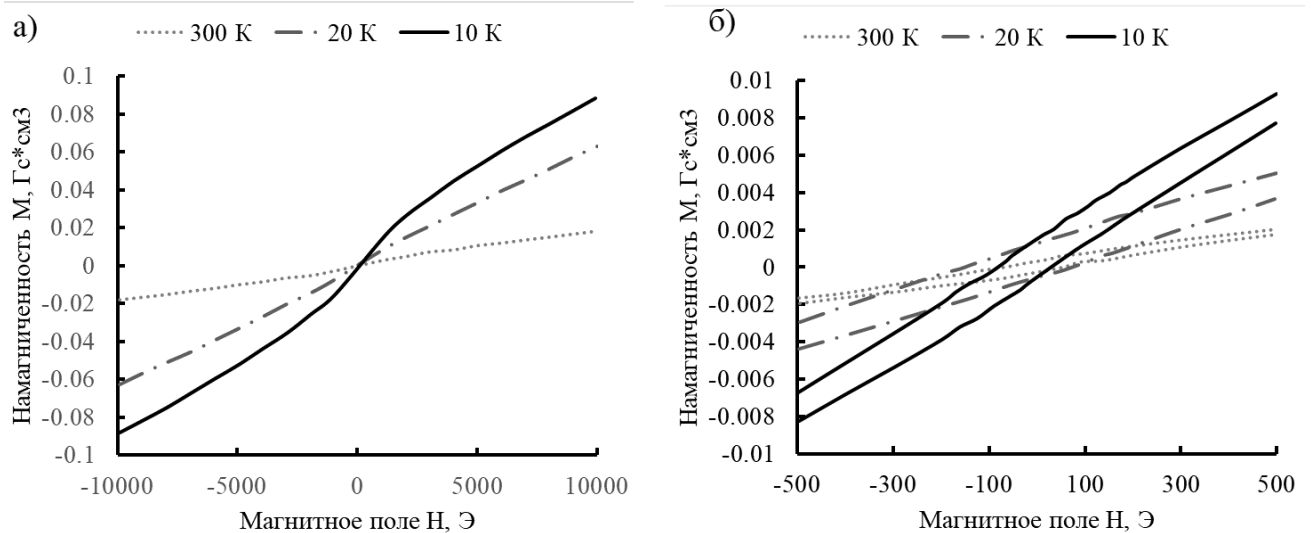


Рисунок 71 – Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов УПТФЭ+Ni, полученных из оксалата никеля, при температуре 10 (линия), 20 (штрих-пунктир) и 300 К (точки). Общий вид зависимости $M(H)$ (а) и центральная часть гистерезисов (б)

Наблюдается гистерезис с коэрцитивной силой 85 Э (10 К), 150 Э (20 К) и 70 Э (300 К). Наличие гистерезиса при комнатной температуре указывает на ферромагнитный характер, однако форма кривых и температурная зависимость намагниченности (Рисунок 72) свидетельствуют о преобладании суперпарамагнитного поведения.

По кривым ZFC–FC в поле 5 Э (Рисунок 72а) температура блокировки оценена в 240 К (точка пересечения ветвей). Однако данные FC-измерений в поле 10 кЭ (Рисунок 72б) указывают на температуру размагничивания ≈ 550 К, что создаёт расхождение между методами.

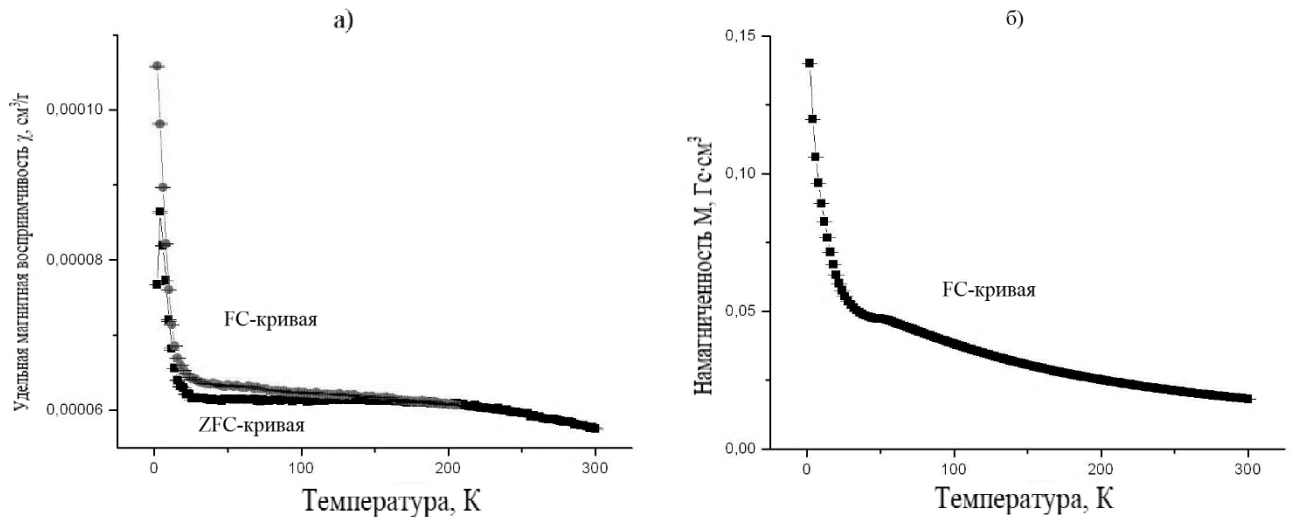


Рисунок 72 – Зависимость величины намагниченности от температуры для образца УПТФЭ+Ni, полученного из оксалата никеля: ZFC–FC в поле 5 Э (а) и FC в поле 10 кЭ (б)

При температурах ниже 100 К намагниченность возрастает с понижением температуры, что типично для наночастиц. В области 50 К наблюдается плато, исчезающее ниже 40 К, после чего намагниченность вновь растёт. Вероятные причины: магнитная перестройка оксидной фазы, вклад суперпарамагнитной компоненты или наличие нескомпенсированного антиферромагнетика (фторидная фаза).

4.5.5 Вывод

Магнитное поведение композиций зависит от состава частиц, который определяется природой используемого исходного соединения. При использовании в качестве исходного соединения оксалата никеля магнитное поведение частиц характерно для суперпарамагнетиков, а во всех остальных случаях – ферромагнетиков.

Результаты исследований представлены в работе [163].

4.6 Композиционные материалы, содержащие наночастицы CoFe

4.6.1 Исследование магнитных свойств

Температурная зависимость намагниченности в режиме ZFC (Рисунок 73) выше 25 К характерна для однодоменных наночастиц: намагниченность возрастает с ростом температуры. Максимум кривой соответствует средней температуре блокировки ≈ 200 К.

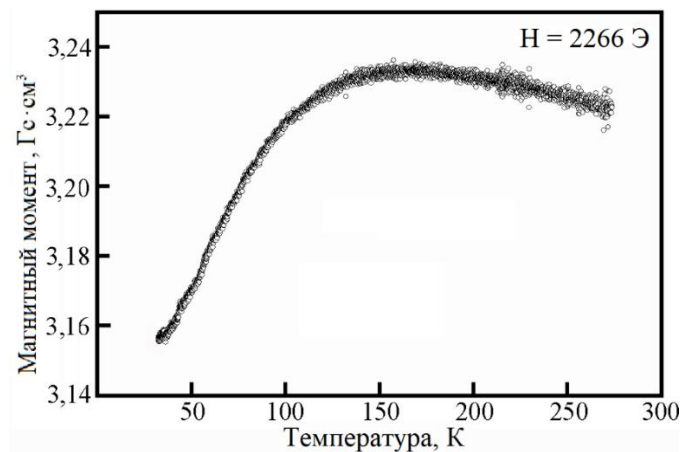


Рисунок 73 – Зависимость величины намагниченности от температуры для композита УПТФЭ + CoFe

На Рисунке 74 представлена зависимость намагниченности от магнитного поля для биметаллических наночастиц, которые, согласно результатам структурных исследований, имеют строение близкое к $\text{Co@Fe}_2\text{O}_3/\text{FeF}_2$. Содержание металлических частиц в образце составило 10 мас. %. Остаточная намагниченность наблюдается как при 4,2 К, так и при 300 К. Коэрцитивная сила $\mu_0 H_c$ полученных биметаллических наночастиц составляет при температуре 4,2 К = 0,06 Т, а при температуре 300 К = 0,03 Т. Величина намагниченности насыщения (M_s) образца при 300 К принимает значение 38 А·м²/кг в поле $\mu_0 H = 0,47$ Т, а при 4,2 К она равна 40 А·м²/кг.

Наличие гистерезиса во всём температурном диапазоне указывает, что наблюдаемая температура блокировки относится к наноразмерной оксидно-фторидной оболочке частиц, что согласуется с данными по наночастицам оксида железа(III) и кобальта в полиэтиленовой матрице [193, 215].

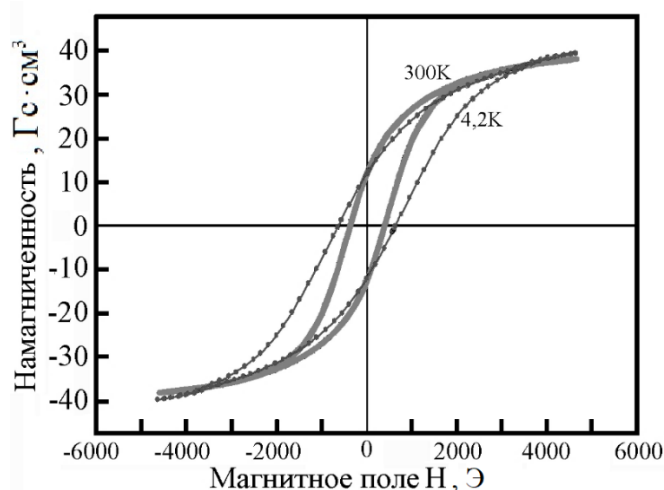


Рисунок 74 – Экспериментальная зависимость намагниченности (M) от магнитного поля (H) образца УПТФЭ + CoFe 10 мас. %. при температуре 300 К – сплошная линия и при температуре 4,2 К – точки

Наблюдаемый гистерезис, вероятно, является следствием взаимодействием наночастиц с размерами 10,9 нм, но расположенными на расстояниях меньших их радиуса.

Средний магнитный момент составляет $0,39 \mu_B/\text{атом}$ (300 К) и $0,42 \mu_B/\text{атом}$ (4,2К), что ниже значений для кобальт- [180] и железосодержащих [179] наночастиц на микрогранулах ПТФЭ. В то же время коэрцитивная сила при 300 К превышает таковую для железосодержащих образцов и сопоставима с кобальтсодержащими аналогами, что свидетельствует о доминирующем вкладе кобальтового ядра в коэрцитивную силу синтезированных композиционных материалов по сравнению с оксидно-фторидной оболочкой.

4.6.2 Вывод

Характерная особенность магнитного поведения синтезированного композиционного материала УПТФЭ + CoFe заключается в наличии максимума при 200 К на кривой зависимости намагниченности от температуры, которая является температурой блокировки оболочки наночастиц. Установлено, что в температурном диапазоне от 4,2 К до 300 К наночастицы имеют остаточную намагниченность, которая обусловлена сложным строением наночастиц.

Результаты исследований представлены в работе [166].

5 Бицидные свойства нанокмпозиционных материалов и полимерных волокон на их основе

5.1 Бицидные свойства композиционных материалов, содержащих наночастицы драгоценных металлов

5.1.1 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Pd

Результаты исследований бицидных свойств полученных композитов ПЭНП+Pd представлены в Таблице 21.

Таблица 21 – Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов композитом ПЭНП+Pd

Образец	Ингибирование, %		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
ПЭНП (образец сравнения)	39	46	41
ПЭНП+Pd 1 мас. %	68–74	91–97	90–94

Композиционные материалы ПЭНП+Pd проявляют выраженные бицидные свойства. Согласно экспериментальным данным, введение 1 мас. % палладия в полимерную матрицу приводит к значительному повышению ингибирующего действия: подавление роста *Escherichia coli* возрастает до 68–74 %, *Staphylococcus aureus* – до 91–97 %, а дрожжеподобных грибов *Candida albicans* – до 90–94 %. Для сравнения, чистый ПЭНП без наполнителя демонстрирует лишь умеренное ингибирование (39–46 %).

Экспериментально установленные зависимости коррелируют с результатами предшествующих исследований и укладываются в рамки общепринятых представлений о бицидности наночастиц палладия, что находит подтверждение в многочисленных публикациях [12, 216, 217, 218, 219, 220].

5.1.2 Композиционные материалы, содержащие наночастицы Au

Нетоксичность наночастиц золота была доказана экспериментально на животных [221], при этом они обладают антибактериальным действием на ряд грамположительных и грамотрицательных бактерий [222, 223]. Результаты исследований биоцидных свойств полученных композитов представлены в Таблице 22.

Таблица 22 – Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов композитами ПЭНП+Au

Материал	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, %		
	Escherichia coli	Staphylococcus aureus	Candida albicans
ПЭНП (образец сравнения)	39	46	41
ПЭНП+Au 1 мас. %	67	91	95

Синтезированные композиты ПЭНП+Au ингибируют рост микроскопических грибов, грамположительных и грамотрицательных бактерий. Наиболее примечательно подавление грамположительных бактерий, клеточные стенки которых содержат плотную пептидогликановую сетку и обычно проявляют повышенную устойчивость к антимикробным агентам по сравнению с грамотрицательными бактериями [224, 225]. Это делает разработку материалов, не вызывающих резистентности, особенно актуальной для борьбы с грамположительными штаммами.

В отличие от серебра, чьё антибактериальное действие обусловлено выделением ионов [226], золото из-за низкой химической активности не реализует подобный механизм, поэтому вопрос о природе его бактерицидности остаётся открытым. Известно, что функционализированные наночастицы золота обладают антимикробными свойствами [222, 227, 228, 229]. В работе [230] показано, что частицы размером 0,1–1 мкм подавляют рост различных бактериальных групп без выраженной селективности, что исключает механизм, основанный исключительно на повреждении клеточной стенки.

Механизм через генерацию активных форм кислорода также неприменим: золото слабо катализирует окисление адсорбированного кислорода [164, 229, 231, 232, 233], к тому же в полимерных композитах наночастицы изолированы от среды, что дополнительно снижает вероятность данного пути.

Предложен альтернативный механизм: при контакте с наночастицами золота пептидогликан клеточной стенки подвергается гиперполяризации [234], что снижает его модуль упругости и приводит к разрыву под действием тургорного давления с последующей утечкой цитоплазмы и гибелью клетки. Экспериментально подтверждено [235], что антимикробной активностью обладают именно наночастицы (а не массивное золото), поскольку их деформированная поверхностная решётка изменяет работу выхода электронов. Расчёты показали, что активность определяется электронными состояниями поверхности, а максимальная эффективность достигается у частиц размером ≤ 20 нм.

Таким образом, переупорядочение электронов у поверхности наночастиц создаёт локальное электрическое поле, вызывающее гиперполяризацию клеточной стенки. Данный механизм согласуется с результатами работ [234, 235], и объясняет наблюдаемую в настоящем исследовании антибактериальную активность композитов.

Подробные результаты и описание установленного механизма представлены в работе [178].

5.2 Полимерные волокна, модифицированные композиционными материалами, содержащими наночастицы Mn

5.2.1 Получение полимерных волокон на основе полипропилена и наночастиц марганца, стабилизированных в полиэтилене

Модифицированные полимерные смеси получали с использованием экструдера. путём введения в полипропилен (ПП) 5–15 мас. % полиэтилена (ПЭНП или ПЭВП) и 0,5–3,0 мас. % модификатора на основе системы ПЭ–наночастицы Mn (в пересчёте на наночастицы). На основе смесей методом формования из

расплава с последующим ориентационным вытягиванием изготавливали моноволокна. Процесс осуществляли на лабораторной установке, включающей стенд формования СФПВ-1 (с фильерой $\varnothing 0,4$ мм, 24 отверстия) и стенд вытягивания ОСВ-1 [106, 132]. Температурный режим: зона преднагрева – 120°C , зоны плавления, стабилизации и формовочной головки – 220°C . Скорость подачи расплава составляла 20 г/мин, намотки – 100 м/мин. Вытягивание проводили при $118\text{--}123^\circ\text{C}$ со скоростью 12–16 м/мин. В результате сложения 24 элементарных моноволокон (плотность $0,91\text{ г/см}^3$) получали комплексные текстильные нити диаметром 30–40 мкм на основе ПП/ПЭ и композиций с наночастицами марганца.

5.2.2 Дифференциально-сканирующая калориметрия

На Рисунке 75 представлены фрагменты температурных зависимостей удельной теплоёмкости неориентированных ПП нитей без наполнителя и с наполнителем на основе Mn-содержащих наночастиц в ПЭ-матрице (ПЭНП, ПЭВП), полученные методом ДСК в области плавления.

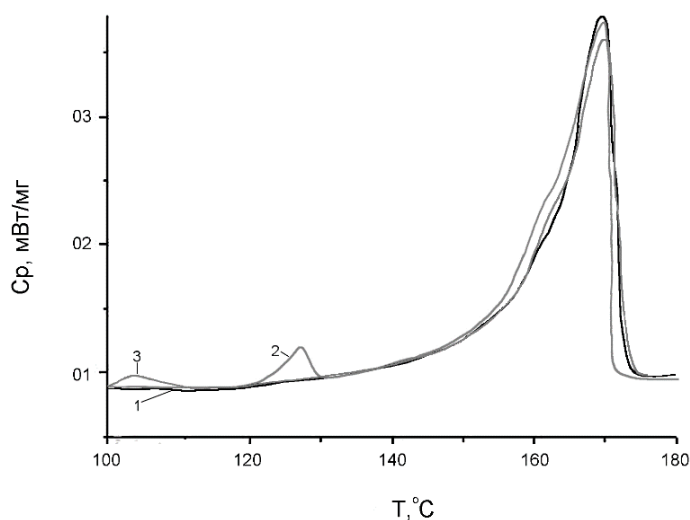


Рисунок 75 – Фрагменты зависимостей удельной теплоёмкости C_p неориентированных ПП нитей от температуры: без наполнителя (1); с наполнителем ПЭВП+Mn (2) и ПЭНП+Mn (3)

На термограммах, помимо основного пика плавления ПП ($\approx 169^\circ\text{C}$), наблюдаются дополнительные пики: $\approx 105^\circ\text{C}$ для ПЭНП и $\approx 128^\circ\text{C}$ для ПЭВП. Их наличие указывает на фазовое разделение – ПЭ кристаллизуется отдельно от ПП.

Анализ температур плавления показывает, что при формировании нити сначала кристаллизуется ПП, а полиэтилен заполняет межкристаллитные промежутки.

В процессе формования и ориентационной вытяжки происходит выравнивание молекулярных цепей и кристаллитов вдоль оси волокна: угол разориентации в аморфных областях уменьшается вдвое, ламеллярные кристаллиты трансформируются в фибриллярные структуры. Одновременно полиэтиленовые фазы также подвергаются ориентации. В результате формируется высокоориентированная фибриллярная структура, состоящая преимущественно из ПП с диспергированными включениями полиэтиленовых фибрилл.

5.2.3 Рентгенофазовый анализ и расчет степени кристалличности

Для выявления структурных причин различного влияния ПЭНП и ПЭВП на прочность ПП нитей проведён РФА (Рисунок 76).

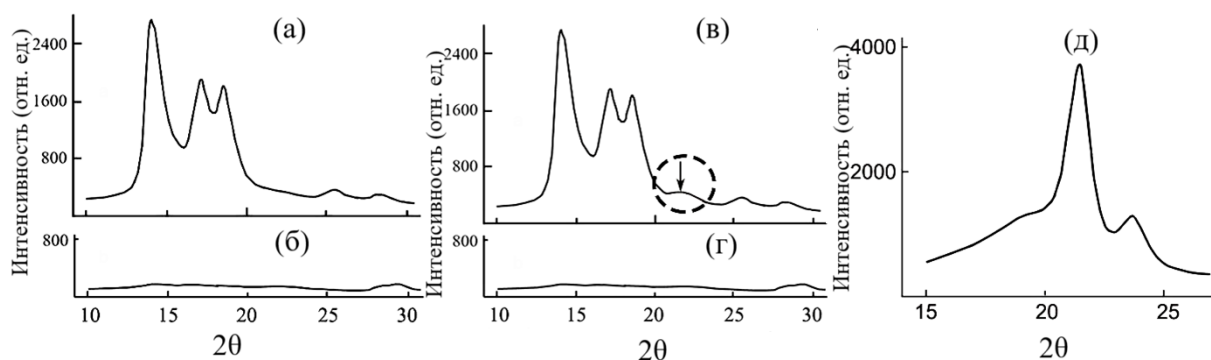


Рисунок 76 – Кривые экваториального (а) и меридионального (б) рассеяния для нитей без наполнителя; кривые экваториального (в) и меридионального (г) рассеяния для нитей с 7,5 мас. % наполнителя ПЭНП; Дифрактограмма исходного ПЭНП (д)

На дифрактограмме ПП нитей с 7,5 % ПЭНП в экваториальном сечении наблюдается рефлекс ПЭНП при $2\theta = 21,5^\circ$, подтверждающий несовместимость компонентов на кристаллическом уровне. В меридиональном сечении этот рефлекс отсутствует, что указывает на ориентацию фибрилл ПЭНП вдоль оси нити при вытягивании. На основании полученных дифрактограмм рассчитана степень кристалличности ПП после модифицирования ПП нитей ПЭНП и ПЭВП, результаты приведены в Таблице 23.

Таблица 23 – Структурные параметры ПП нитей

Содержание ПЭ, мас. %	Степень кристалличности	Размер кристаллитов, нм
0	0,590	7,84
Наполнитель ПЭНП		
0,5	0,682	6,89
7,5	0,745	6,70
15,0	0,623	7,49
Наполнитель ПЭВП		
1,0	0,647	7,83
$k_{\text{вар}}$, %	1,5	2,0

Анализ методом Дебая–Шеррера показал, что ПЭНП способствует кристаллизации ПП и одновременно уменьшает средние поперечные размеры его кристаллитов. Эффект обусловлен более низкой температурой плавления ПЭНП. В композиции он выполняет роль пластификатора, обеспечивая более полную релаксацию напряжений в ПП нитях при переходе ламелярных складчатых кристаллитов в фибриллярные структуры из вытянутых цепей на стадии термического вытягивания.

Максимальное влияние на кристаллизацию ПП наблюдается при низком содержании ПЭНП (0,5–7,5 мас. %). Дальнейшее повышение концентрации снижает степень кристаллизации, вероятно, из-за стерических препятствий, затрудняющих образование кристаллитов. Таким образом, рост кристалличности сопровождается уменьшением размеров кристаллитов.

Эти изменения субмолекулярной структуры повышают равномерность свойств нитей и улучшают их физико-механические характеристики. Экспериментальные данные подтверждают, что при концентрации 1 мас. % ПЭВП способствует кристаллизации ПП и формированию более мелких кристаллитов (Таблица 23).

5.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Для получения нити высокого качества критично равномерное распределение наноразмерного модификатора. По данным ПЭМ (Рисунок 77), Мп-содержащие частицы в полипропиленовой нити распределены равномерно, не агрегируют и сохраняют исходный размер: $20,0 \pm 0,9$ нм.).

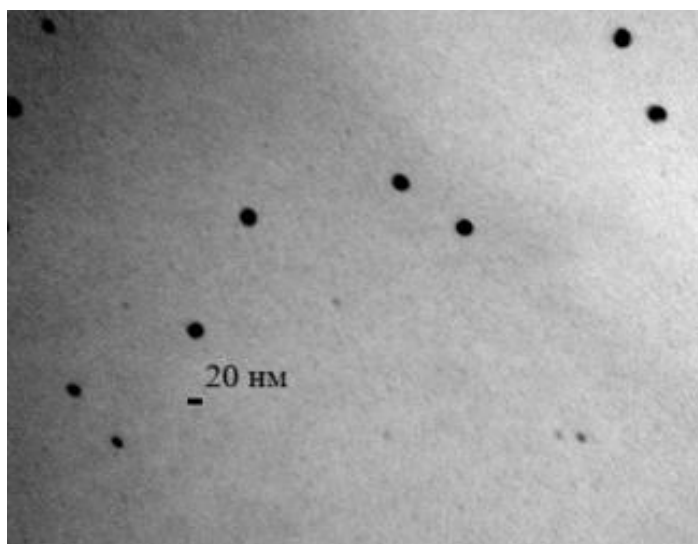


Рисунок 77 – Микрофотография ПП нити, модифицированной нанокomпозитом ПЭНП+Mn

5.2.5 Сканирующая электронная микроскопия

С помощью СЭМ с ЭДС установлено, что Mn-содержащие наночастицы равномерно распределены по объёму и поверхности волокна (Рисунок 78). Это распределение обусловлено локализацией частиц в полиэтиленовой фазе композита, с которой они прочно связаны [228,229]. Равномерное диспергирование достигается при введении стабилизированных металлсодержащих нанонаполнителей в полипропилен на стадии формования из расплава [230].

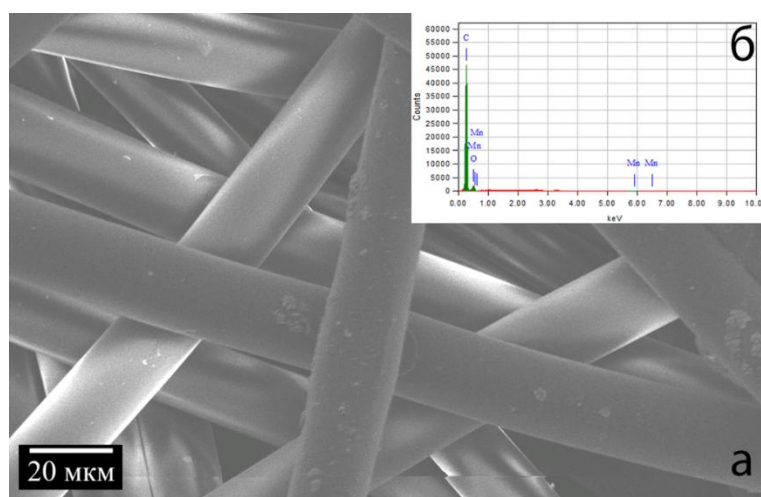


Рисунок 78 – Микрофотография (а) и спектр ЭДС (б) поверхности ПП нити, модифицированной нанокomпозитом ПЭНП+Mn

5.2.6 Исследование прочностных свойств волокон

Результаты исследования влияния Mn-содержащего композитного материала на механические свойства волокон ПП представлены на Рисунке 79.

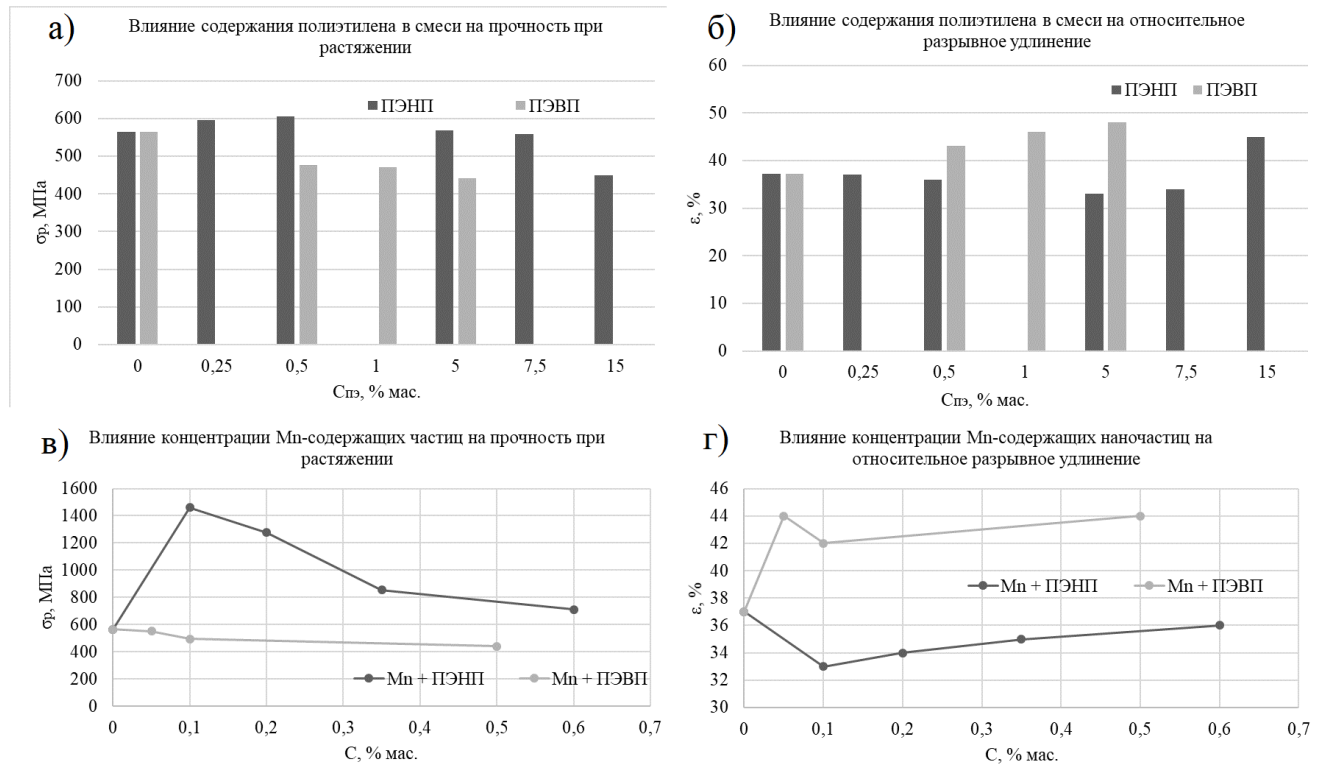


Рисунок 79 – а) Влияние содержания ПЭ в смеси на прочность при растяжении; б) Влияние содержания ПЭ в смеси на относительное разрывное удлинение; в) Влияние концентрации Mn-содержащих частиц на прочность при растяжении; г) Влияние концентрации Mn-содержащих наночастиц на относительное разрывное удлинение

Введение нанокompозита на основе ПЭНП повышает удельную разрывную нагрузку волокна, тогда как композит на основе ПЭВП снижает прочность и увеличивает разрывное удлинение (Рисунок 79а, б). Это подтверждает, что свойства модифицированных волокон определяются не только наночастицами, но и типом полиэтиленовой матрицы.

Добавка ПЭНП до 7,5 мас. % не ухудшает прочность; при 0,25–0,5 мас. % наблюдается её незначительный рост при практически неизменном удлинении. Напротив, даже малые количества ПЭВП снижают разрывную нагрузку и увеличивают удлинение.

Использование ПЭНП-стабилизированных наночастиц обеспечивает стабильное формование и ориентационное вытягивание. Рост прочности обусловлен ориентацией ПЭНП-микрофазы вдоль оси волокна в зоне частиц ПЭНП/Mn, о чём косвенно свидетельствует неизменность предельного удлинения после вытяжки (Рисунок 79г). В случае ПЭВП наблюдается высокая обрывность на стадии вытягивания, что делает такие композиции технологически непригодными.

Нити, наполненные Mn-содержащими нанокompозитами на основе ПЭНП, визуально не отличаются от ненаполненных ПП нитей (Рисунок 80), что указывает на равномерное распределение наполнителя. Их ключевое отличие – способность к «стеканию» электрического заряда, наблюдаемая на микрофотографиях.

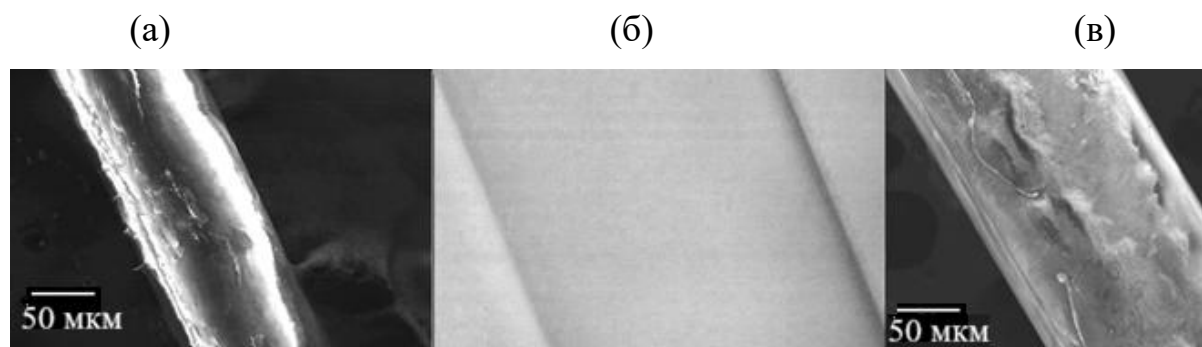


Рисунок 80 – Внешний вид ПП моноволокна без наполнителя (а) и наполненного нанокompозитом ПЭНП+Mn: б) оптическая микроскопия (увеличение в 400 раз); в) СЭМ.

В нитях с нанокompозитами на основе ПЭВП обнаружены включения – гель-частицы (Рисунок 81а), деформирующиеся при ориентационном вытягивании (Рисунок 81б), в отличие от нитей с ПЭНП (Рисунок 80б).

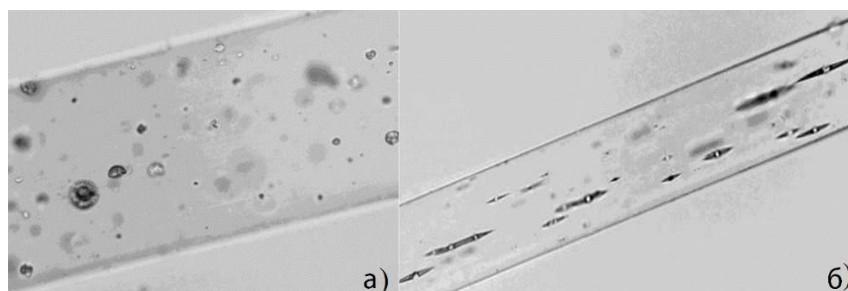


Рисунок 81 – Внешний вид ПП моноволокна, наполненного 0,5 мас. % ПЭВП+Mn: а) невытянутая нить, б) после ориентационного вытягивания. Оптическая микроскопия (увеличение в 400 раз).

Гель-частицы – визуально регистрируемые дефекты в полимерных материалах [236], лимитирующие кратность и скорость вытяжки, а также ухудшающие физико-механические свойства изделий [237]. Наблюдаемые частицы размером 1–2 мкм, вероятно, являются остатками нерасплавленной матрицы ПЭВП-порошков. Их включение в ПП-нить повышает структурную неоднородность моноволокон из-за различий в плотности и кристалличности ПЭВП и ПП, что затрудняет ориентационное вытягивание.

Таким образом, наибольший практический интерес представляют нити, модифицированные Mn-содержащими нанокompозитами на основе ПЭНП.

5.2.7 Исследование электрофизических свойств волокон

Поверхностное электрическое сопротивление – ключевой параметр, определяющий область применения композитных нитей. Согласно Таблице 24, наполнение Mn-содержащим композитом на основе ПЭНП снизило сопротивление нитей в 10^6 раз, тогда как промышленные антистатиканы дают снижение лишь в 10^4 раз. Микроскопия показала, что частицы марганца изолированы и не формируют сплошной проводящий кластер. Следовательно, эффект обусловлен туннелированием носителей заряда между наночастицами.

Таблица 24 – Влияние наполнения марганецсодержащим композитом на основе ПЭНП 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/Mn с концентрацией Mn 0,35 мас. %	$3,6 \cdot 10^9$
Промышленный антистатический препарат	$1,0 \cdot 10^{11}$

5.2.8 Исследование биоцидных свойств волокон

Практический интерес представляет антимикробная активность ПП нитей, модифицированных Mn-содержащими наночастицами. Хотя такие наночастицы известны своей антимикробной активностью [238, 239], вопрос, сохраняется ли

этот эффект после введения в полимерную матрицу, оставался открытым. Данные Таблицы 25 демонстрируют, что ПП-нити, наполненные Mn-содержащими композитами на основе ПЭНП, проявляют селективное антимикробное действие против грамположительного *Staphylococcus aureus* (устойчивого к стандартным биоцидам) и грибка *Candida albicans*.

Таблица 25 – Влияние концентрации Mn-содержащих наночастиц на ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов

Концентрация Mn-содержащих наночастиц, мас. %	Ингибирование жизнедеятельности, %		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
0	39	46	41
0,35	51	96	91
0,5	49	96	92
0,6	51	97	94

5.2.9 Вывод

Введение небольших количеств (до 7,5 мас. %) Mn-содержащих нанокompозитов на основе ПЭНП в расплав полипропилена (ПП) повышает прочность получаемых нитей. ПЭНП улучшает кристаллизацию ПП: увеличивает степень кристалличности и уменьшает размер кристаллитов, не ухудшая физико-механические свойства. Структура таких нитей отличается высокой равномерностью.

В отличие от ПЭНП, нанокompозиты с матрицей ПЭВП снижают прочность нитей из-за образования в расплаве гель-частиц – непроплавленных фрагментов ПЭВП. Это вызывает структурную неоднородность и повышает обрывность при вытягивании.

Нити на основе ПП с ПЭНП-нанокompозитами демонстрируют комплекс улучшенных свойств: прочность при разрыве возрастает в 2,5 раза; поверхностное электрическое сопротивление снижается в 10^6 раз; нити проявляют антимикробную активность против грамположительных бактерий и патогенных грибов.

Результаты исследований представлены в работе [164].

5.3 Полимерные волокна, модифицированные композиционными материалами, содержащими наночастицы ZnS

5.3.1 Получение полимерных волокон на основе полипропилена и наночастиц сульфида цинка, стабилизированных на поверхности микрогранул политетрафторэтилена

Приготовление формовочной композиции

Суспензию готовили путём смешивания фторопласта СФ-4Д (10 мас. %), нанокompозита УПТФЭ/ZnS, стеарата натрия (0,2 мас. %) и дистиллированной воды с нагреванием и перемешиванием 2–3 ч до получения гомогенной суспензии. Часть образцов подвергали дополнительной ультразвуковой обработке.

Формование нитей и нанесение покрытия

Формование проводили на лабораторном стенде СФПВ-1 при следующих режимах:

- температура зон экструдера: $T_1 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3 = T_4 = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- скорость подачи расплава – 20 г/мин;
- фильера – 24 отверстия ($\varnothing = 0,4\text{ мм}$);
- скорость формовочных дисков – 100 м/мин.

Композицию наносили методом замасливания на горячую нить (температура поверхности $\approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$) через фарфоровые шайбы на первом и втором формовочных дисках. Контакт с нагретой поверхностью обеспечивал адгезию покрытия к полипропилену.

Ориентационное вытягивание и термостабилизация

Процесс осуществляли на стенде ОСВ-1 при скорости 3–20 м/мин:

- для немодифицированных нитей: $T_1 = 118\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 120\text{--}122\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 123\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- для нитей с покрытием: $T_1 = 120\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 123\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 125\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При вытягивании покрытие за счёт псевдотекучести фторопласта и высокого коэффициента теплового расширения приобретало равномерность и ориентированную структуру.

В результате получены комплексные нити из 24 моноволокон диаметром ≈ 15 мкм. Модифицированные волокна имели белый цвет (в отличие от бесцветных чистых ПП нитей). Всего подготовлено 4 партии волокон, включая образцы с УЗ-обработкой покрытия и объёмно модифицированный вариант для сравнения. Состав нитей приведен в Таблице 26.

Таблица 26 – Состав исходных и модифицированных ПП нитей

№ партии	Технология введения МСН	СФ-4Д	StNa	УПТФЭ /ZnS(5мас. %)	Обработка УЗ
1	без покрытия	—	—	—	нет
2	в расплав	—	—	0,25	нет
3	в покрытие	10	0,2	0,2	нет
4	в покрытие	10	0,2	0,2	да

5.3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Поверхность исходных и модифицированных полипропиленовых нитей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 82). Исходная нить имеет шероховатую поверхность с микродефектами, обусловленными свойствами полипропилена и условиями формования (Рисунок 82а). После нанесения полимера-модификатора краевые дефекты становятся менее выраженными (Рисунок 82б), что позволяет ожидать повышения механических свойств волокна.

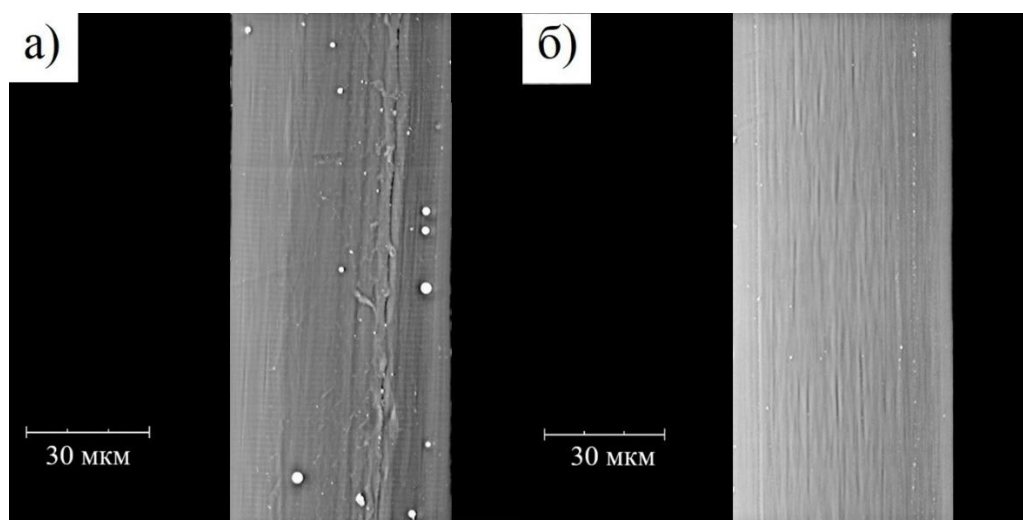


Рисунок 82 – Микрофотографии поверхности исходного ПП волокна (а) и волокна, модифицированного наноккомпозитом УПТФЭ+ZnS (б)

5.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Для анализа размеров и морфологии наночастиц методом ПЭМ моноволокно, модифицированное наноккомпозитом УПТФЭ/ZnS, было измельчено и диспергировано в ультразвуке. Согласно ПЭМ-микрофотографии (Рисунок 83), частицы преимущественно сферические, размером 10–40 нм (средний – 25 нм), и равномерно распределены по волокну.

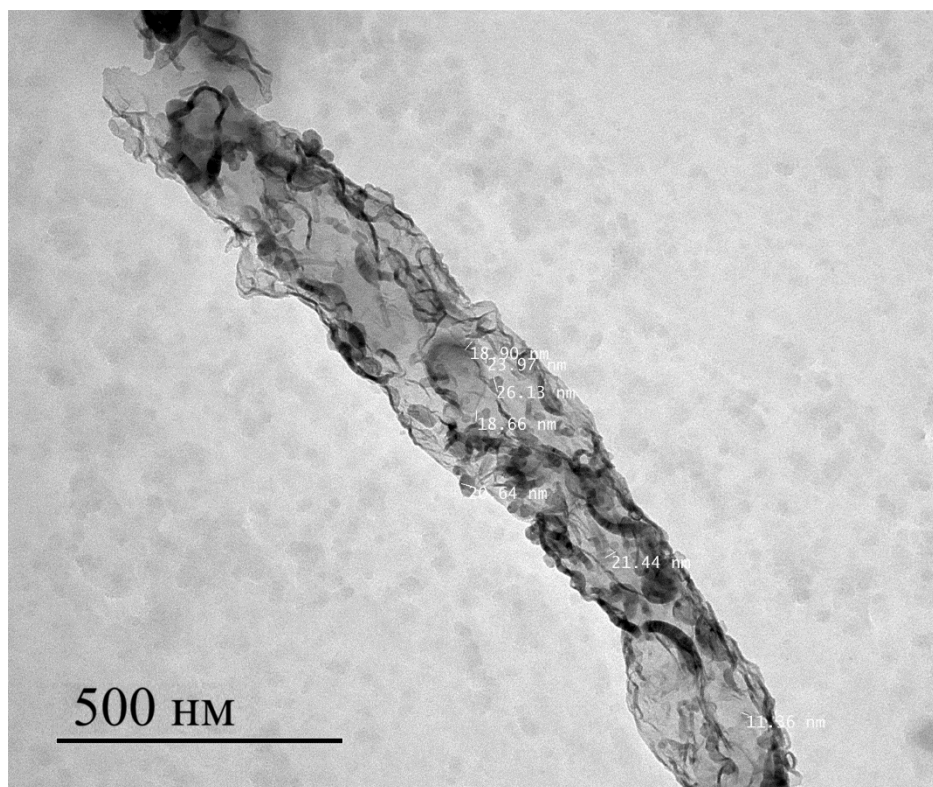


Рисунок 83 – Микрофотография измельченных и диспергированных в ультразвуке ПП нитей, модифицированных наноккомпозитом УПТФЭ+ZnS

5.3.4 Исследование прочностных свойств

Для каждого полученного образца модифицированных волокон определены прочность σ_p , модуль упругости E , предельное удлинение $\epsilon_{\max}$ и диаметр d . Данные приведены в Таблице 27.

Таблица 27 – Механические характеристики ненаполненных и модифицированных волокон

Вид нити	$\varepsilon_{\max}$, %	σ_p , МПа	d, мкм	E, ГПа
Без модифицирования	23 ± 2	572 ± 50	44 ± 7	$6,6 \pm 0,7$
Объемное модифицирование 0,25 мас. % УПТФЭ/ZnS	25 ± 1	553 ± 40	44 ± 6	$6,8 \pm 0,5$
Покрытие, содержащее 0,2 мас. % УПТФЭ/ZnS	24 ± 3	581 ± 62	44 ± 6	$7,3 \pm 0,9$
Покрытие, содержащее 0,2 мас. % УПТФЭ/ZnS, сформированное после УЗ обработки композиции	21 ± 2	620 ± 57	43 ± 7	$7,7 \pm 0,7$

Предельное удлинение $\varepsilon_{\max}$ при разрыве для исходных и модифицированных волокон остается практически неизменным. Это указывает на то, что покрытие, наносимое на нить, не ухудшает механических свойств ПП волокон.

Величина модуля E для модифицированных образцов возрастает на 17 % по сравнению с исходной ПП нитью. Помимо этого, тенденция к росту наблюдается также для прочности σ_p . Данный эффект можно объяснить устранением дефектности на поверхности волокон, что подтверждается данными, полученными в результате СЭМ (Рисунок 82).

Измерение диаметра волокон d показало, что все изменения находятся в пределах погрешности. Это подтверждает предположение о том, что политетрафторэтилен распределяется по поверхности полипропиленовой нити сверхтонким слоем.

Следует отметить, что объемно модифицированные образцы не обнаруживают значимого изменения механических свойств, поскольку модифицирующая композиция распределяется равномерно по объему волокна и не вносит вклад в величину модуля упругости.

5.3.5 Дифференциально-сканирующая калориметрия

На Рисунке 84 показаны кривые ДСК образцов исходных и модифицированных ПП волокон.

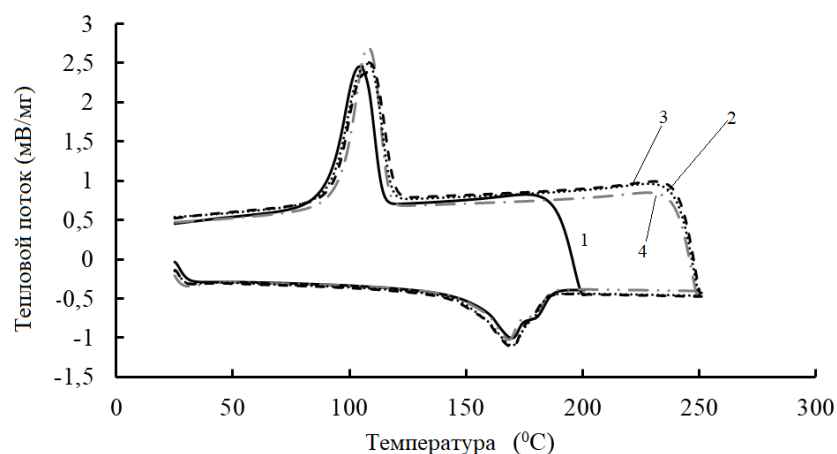


Рисунок 84 – Кривые ДСК для образцов ПП волокон. Номера образцов соответствуют Таблице 26

Температуры кристаллизации ($T_{кр}$), кажущаяся температура плавления ($T_{пл}$) и соответствующие энтальпии для исследованных образцов полимерных волокон представлены в Таблице 28.

Таблица 28 – Результаты ДСК для образцов исходных и модифицированных образцов ПП нитей

Образец	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	кристалличность, %
Без модифицирования	104	85	174	85	51
Объемное модифицирование 0,25 мас. % УПТФЭ/ZnS	108	86	172	89	52
Покрытие, содержащее 0,2 мас. % УПТФЭ/ZnS	108	91	172	92	55
Покрытие, содержащее 0,2 мас. % УПТФЭ/ZnS, сформированное после УЗ обработки композиции	108	90	171	89	55

Температуры и энтальпии плавления и кристаллизации для ненаполненных и модифицированных волокон остаются практически неизменными. Это указывает на то, что покрытие, наносимое на нить, не оказывает влияния на степень кристалличности полипропиленовых волокон, значение которой рассчитывается на основе приведенных выше показателей.

5.3.6 Исследование биоцидных свойств

Полученные нити исследовали на способность подавлять жизнедеятельность патогенных микроорганизмов. Полученные результаты представлены в Таблице 29.

Таблица 29 – Влияние введения в покрытие ПП нити нанокompозита УПТФЭ/ZnS на ингибирование модифицированными ПП нитями жизнедеятельности патогенных микроорганизмов

Содержание нанокompозита УПТФЭ/ZnS в формовочной композиции, мас. %	Ингибирование жизнедеятельности (%) микроорганизмов		
	Escherichia coli	Staphylococcus aureus	Candida albicans
0	39	46	41
0,2	49	71	77

Из данных Таблицы 29 следует, что введение в покрытие нанокompозита УПТФЭ/ZnS приводит к некоторому возрастанию антимикробных свойств модифицированной нити. Способность нитей ингибировать жизнедеятельность 71 % грамположительных бактерий и 77 % условно патогенных микрогрибов, определенная по изменению коэффициента пропускания раствора, свидетельствует о приобретении модифицированными нитями бактериостатических свойств.

5.3.7 Вывод

Модификация полипропиленовых волокон нанокompозитом УПТФЭ/ZnS не ухудшает их механические свойства и кристалличность, но повышает модуль упругости и прочность на разрыв за счёт устранения краевых дефектов поверхности. Оптимальный способ – нанесение покрытия на поверхность волокна, а не объёмная модификация. Дополнительно улучшаются противомикробные свойства, а само покрытие выполняет защитную функцию, снижая повреждаемость нитей при переработке.

Результаты исследований представлены в работе [182].

5.4 Полимерные волокна, модифицированные композиционными материалами, содержащими наночастицы CuAg

5.4.1 Методика получения волокон

Модифицированные ПП нити формовали на лабораторном стенде СФПВ-1, имитирующем промышленные условия получения волокон из расплава. Для этого 200 г гранул ПП (Бален 01030) обрабатывали 2 г парафинового масла (1 мас. %), вводили нанокомпозит ПЭНП+CuAg (до 2,5 мас. %), перемешивали и загружали в экструдер. Температурный режим: 120 °С (зона загрузки), 220 °С (плавление и стабилизация), 200 °С (фильера); скорость формования – 100 м/мин.

Полученные нити с рыхлой ламеллярной структурой и высоким удлинением (400–1000 %) подвергали ориентационному вытягиванию на стенде ОСВ-1 при температурах 120 °С (первый диск), 140 °С (второй диск) и 155 °С (термоэлектропластификатор), скорости 15 м/мин и кратности 3,5–5,0. В результате получены комплексные нити из 24 моноволокон.

5.4.2 Микроскопия

Равномерность распределения композиционного наполнителя в нитях оценивали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Моноволокно с 5 мас. % нанокомпозита ПЭНП+CuAg (Рисунок 85) оказалось полностью прозрачным без видимых включений.

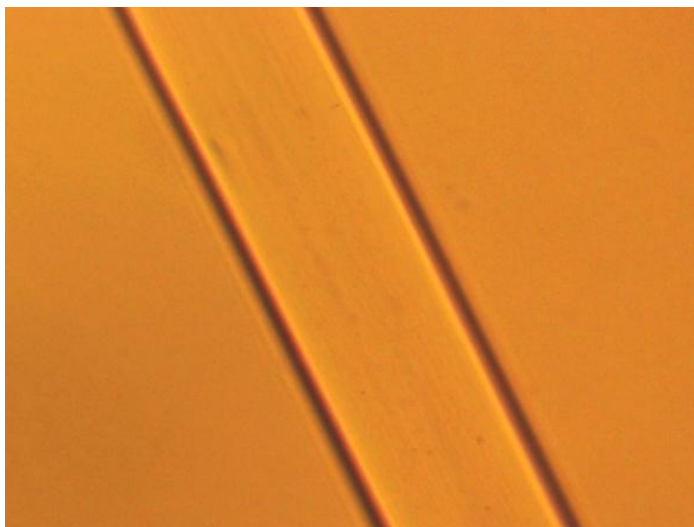


Рисунок 85 – Микрофотография ПП моноволокна, содержащего 5 мас. % нанокомпозита ПЭНП+CuAg. Оптическая микроскопия (увеличение в 400 раз)

Учитывая тёмно-серый цвет порошка наполнителя, агрегаты были бы легко различимы; их отсутствие свидетельствует о хорошей дисперсии модификатора в ПП матрице.

Морфология поверхности моноволокон исследована методом СЭМ (Рисунок 86). Немодифицированное моноволокно имеет гладкую поверхность (Рисунок 86а), тогда как у модифицированного образца наблюдаются микронеровности – чередование выпуклостей и впадин (Рисунок 86б), что указывает на присутствие модификатора в приповерхностном слое.

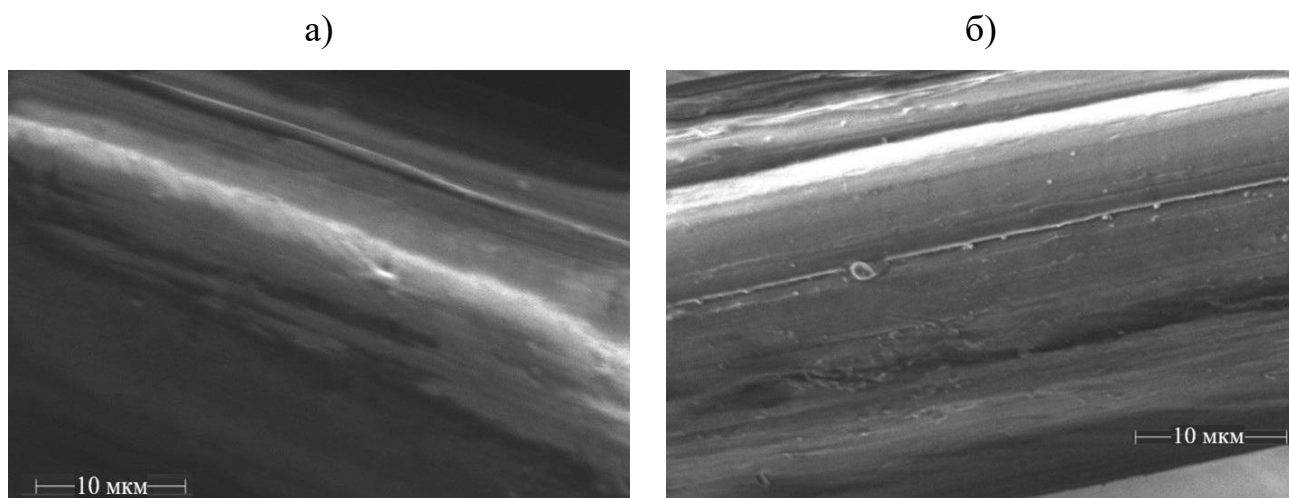


Рисунок 86 – Микрофотография поверхности ПП моноволокон: а) немодифицированного; б) содержащего 5 мас. % нанокompозита ПЭНП+CuAg. Увеличение в 10 000 раз

Присутствие наполнителя в приповерхностном слое моноволокон подтверждается спектрами комбинационного рассеяния (Рисунок 87): в области $370\text{--}590\text{ см}^{-1}$ появляются четыре характерные полосы, соответствующие наночастицам серебра и меди [240, 241].

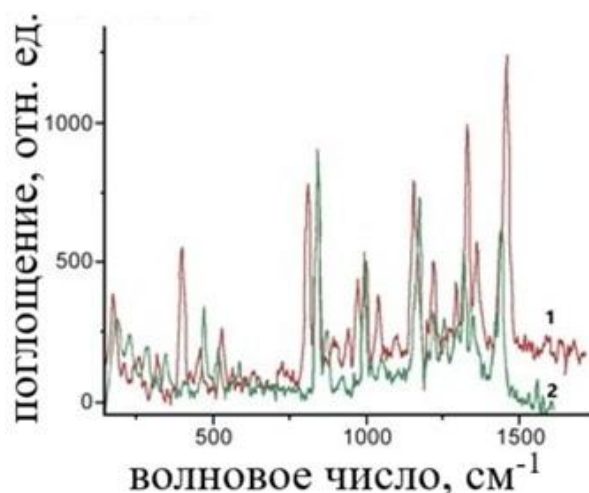


Рисунок 87 – Спектры комбинационного рассеяния ПП моноволокон: 1 – без наполнителя ; 2 – с наполнителем ПЭНП+CuAg 5 мас. %

Таким образом, по данным оптической микроскопии композит ПЭНП+CuAg равномерно распределён в объёме ПП нити, а результаты СЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на частичную (до 10 %) локализацию наполнителя в приповерхностной области моноволокон.

Введение стабилизированных наночастиц не нарушает процесс формования: нити с содержанием ПЭНП+CuAg до 5 % формируются равномерно, без увеличения обрывности.

5.4.3 Исследование прочностных свойств

Была проведена оценка разрывной нагрузки и удлинения комплексных текстильных полипропиленовых нитей, сформованных с использованием нанокompозита ПЭНП+CuAg. Результаты представлены в Таблице 30.

Введение небольших количеств ПЭНП+CuAg (особенно 0,5 %) повышает прочность нитей за счёт усиления межфазного взаимодействия, обусловленного высокой поверхностной энергией наночастиц [242, 243]. При этом изменение содержания наночастиц в полиэтиленовой матрице от 1 до 5 % существенно не влияет на физико-механические характеристики нитей.

Таблица 30 – Разрывные полуцикловые характеристики исходных и модифицированных ПП нитей

Содержание ПЭНП+CuAg в нити	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное разрывное удлинение, %	Линейная плотность, текс
0	$64,8 \pm 1,9$	$41,3 \pm 1,8$	30
Содержание наночастиц в матрице – 1 мас. %			
0,25	$76,8 \pm 5,3$	$42,7 \pm 1,0$	28
0,50	$71,8 \pm 1,6$	$39,3 \pm 1,5$	26
1,00	$62,1 \pm 1,9$	$46,2 \pm 3,3$	36
2,50	$52,3 \pm 4,5$	$48,8 \pm 3,0$	32
Содержание наночастиц в матрице – 2 мас. %			
0,25	$78,6 \pm 2,3$	$36,7 \pm 2,7$	30
0,50	$77,6 \pm 2,1$	$36,7 \pm 0,7$	34
1,00	$68,5 \pm 1,2$	$45,1 \pm 1,6$	31
2,50	$66,5 \pm 1,5$	$50,3 \pm 3,4$	31
Содержание наночастиц в матрице – 5 мас. %			
0,25	$68,3 \pm 1,3$	$36,5 \pm 1,5$	24
0,50	$83,3 \pm 2,5$	$37,6 \pm 2,5$	26
1,00	$73,6 \pm 2,1$	$36,5 \pm 2,9$	30
2,50	$70,6 \pm 2,0$	$38,1 \pm 3,3$	27

5.4.4 Исследование биоцидных свойств

Модифицированная ПП нить проявляет высокую антимикробную активность в отношении грамположительных бактерий и умеренное ингибирование условно-патогенных микрогрибов (Таблица 31). Несмотря на низкое содержание наночастиц, их биологическая активность сохраняется, что указывает на эффективность иммобилизации в объеме нити [127, 244]. Ингибирование микроорганизмов реализуется при непосредственном контакте с нитью, что обеспечивает барьерный характер антимикробной защиты. Прочная фиксация наночастиц исключает их миграцию в окружающую среду и на кожу, гарантируя безопасность материала для применения в инфекционной профилактике.

Таблица 31 – Ингибирование патогенных микроорганизмов в присутствии ПП нитей, модифицированных композитом ПЭНП+CuAg

Содержание ПЭНП+CuAg, %	Степень ингибирования роста патогенных культур		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
0	24	43	37
0,5	37	79	55
5,0	41	81	55

5.4.5 Вывод

Получены ПП нити, модифицированные биметаллическими наночастицами медь-серебро, стабилизированными ПЭНП. Введение наночастиц не ухудшает формирование моноволокон. Микроскопия подтвердила равномерное распределение наночастиц в объеме нити (до 10% локализовано в приповерхностном слое). Добавка 0,25–0,5 мас. % композита ПЭНП+CuAg увеличивает прочность на 21,3%. Нити обладают антимикробной активностью против *Staphylococcus aureus* и *Candida Albicans*, но не действуют на *Escherichia coli*. Материал перспективен для изготовления медицинской одежды.

Результаты исследований представлены в работе [194].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы полимерные композиционные материалы с металлсодержащими наночастицами одностадийным методом термического разложения прекурсоров при температурах 290–300 °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 мёссбауэровской спектроскопии. Впервые экспериментально подтверждено формирование трехслойной модели строения в биметаллических частицах Fe–Mn и моделей «ядро-оболочка» для систем Ni и Co–Fe 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.%).

6. Установлены корреляции 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 волоконных материалов нового поколения с регулируемыми свойствами. Разработанные технологические подходы научно обоснованы, экологически безопасны и совместимы с существующими промышленными процессами, что открывает широкие перспективы для их внедрения в наноэлектронике, биомедицине, производстве защитного текстиля и систем экранирования.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

BDPA – α,γ -bisdiphenylene- β -phenylallyl (1,3-Бис(дифенилен)-2-фенилаллил)

EXAFS – extended X-ray absorption of fine structure

FC – field cooling (режим охлаждения в магнитном поле)

SQUID – superconducting quantum interference device

XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure

ZFC – zero field cooling (режим охлаждения в нулевом магнитном поле)

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

КСВН – коэффициент стоячей волны напряжения

КЧ – координационное число

МСС – металлсодержащее соединение

МФП – модуль Фурье преобразования

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПКМ – полимерный композиционный материал

ПП – полипропилен

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПЭ – полиэтилен

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

РФА – рентгенофазовый анализ

СВЧ – сверхвысокочастотный

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УЗ – ультразвук

УПТФЭ – ультрадисперсный политетрафторэтилен

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ЭМ – электромагнитный

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯГР – ядерный гамма-резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Godwin M. A. Nanoparticles and their applications – a mini review / M. A. Godwin, K. M. Shri, M. Balaji // International journal of Research in Engineering and Bioscience – 2015. – Vol. 3, № 5. – P. 11.
2. Hota G. Characterization of nano-sized CdS–Ag₂S core-shell nanoparticles using XPS technique / G. Hota, S. B. Idage, K. C. Khilar // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Vol. 293, № 1–3. – P. 5.
3. Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities / I. Khan, K. Saeed, I. Khan // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, № 7. – P. 908.
4. Barhoum A. Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations / A. Barhoum, M. L. García-Betancourt, J. Jeevanandam et al. // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 2. – P. 177.
5. Bonini M. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with a uniform silica shell / M. Bonini, A. Wiedenmann, P. Baglioni // Materials Science and Engineering: C. – 2006. – Vol. 26, № 5–7. – P. 745.
6. Nayak B.B. Ni and Ni–nickel oxide nanoparticles with different shapes and a core–shell structure / B. B. Nayak, S. Vitta, A. K. Nigam, D. Bahadur // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 505, № 1–2. – P. 109.
7. Kumar A. Photophysics and charge dynamics of Q-PbS based mixed ZnS/PbS and PbS/ZnS semiconductor nanoparticles / A. Kumar, A. Jakhmola // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 297, № 2. – P. 607.
8. Chakravorty D. Novel properties of glass–metal nanocomposites / D. Chakravorty, S. Basu, P. K. Mukherjee et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352, № 6–7. – P. 601.
9. Basu S. Optical properties of nanocomposites with iron core–iron oxide shell structure / S. Basu, D. Chakravorty // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352, № 5. – P. 380.

10. Jiang H.-L. A one-pot protocol for synthesis of non-noble metal-based core-shell nanoparticles under ambient conditions: toward highly active and cost-effective catalysts for hydrolytic dehydrogenation of NH_3BH_3 / H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, № 39. – P. 10999.
11. Chen D.-H. Protective agent-free synthesis of Ni–Ag core-shell nanoparticles / D.-H. Chen, S.-R. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 100, № 2–3. – P. 468.
12. Chlumsky O. Antimicrobial Properties of Palladium and Platinum Nanoparticles: A New Tool for Combating Food-Borne Pathogens / O. Chlumsky, S. Purkrtova, H. Michova et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22, № 15. – P. 7892.
13. Li L. Aqueous synthesis of CdTe@FeOOH and CdTe@Ni(OH)_2 composited nanoparticles / L. Li, J. Ren // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179, № 6. – P. 1814.
14. Sreekumaran Nair A. AuxAg@ZrO_2 core-shell nanoparticles: synthesis, characterization, reactivity and optical limiting / A. Sreekumaran Nair, V. Suryanarayanan, T. Pradeep et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – Vol. 117, № 2. – P. 173.
15. Lee H. B. Characteristic optical properties and synthesis of gold-silica core-shell colloids / H. B. Lee, Y. M. Yoo, Y.-H. Han // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55, № 12. – P. 1127.
16. Zhu M. Fabrication of nanoscaled silica layer on the surfaces of submicron SiO_2 -Ag core-shell spheres / M. Zhu, G. Qian, Z. Wang, M. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 100, № 2–3. – P. 333.
17. Ghosh Chaudhuri R. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications / R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, № 4. – P. 2373.
18. Chen X. Fabrication of Ag/ZnO hollow nanospheres and cubic TiO_2/ZnO heterojunction photocatalysts for RhB degradation / X. Chen, Z.-T. Yang, N. Wang et al. // *Nanotechnology Reviews*. – 2021. – Vol. 10, № 1. – P. 1349.

19. Li B. Renovation and Reuse of Reactive Dyeing Effluent by a Novel Heterogeneous Fenton System Based on Metal Modified PTFE Fibrous Catalyst/H₂O₂ / B. Li, Y. Dong, Z. Ding et al. // International Journal of Photoenergy. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1.
20. Biswas M. C. Applications, drawbacks and future scope of nanoparticles-based polymer composites / M. C. Biswas, A. Chowdhury, M. M. Hossain, M. K. Hossain. – Amsterdam: Elsevier, 2022.
21. Ivanova O.S. Core–Shell Fe₃O₄@C Nanoparticles for the Organic Dye Adsorption and Targeted Magneto-Mechanical Destruction of Ehrlich Ascites Carcinoma Cells / O. S. Ivanova, I. S. Edelman, C.-R. Lin et al. // Materials. – 2022. – Vol. 16, № 1. – P. 23.
22. Aga K. W. Effects of Sulfur Doping and Temperature on the Energy Bandgap of ZnO Nanoparticles and Their Antibacterial Activities / K. W. Aga, M. T. Efa, T. T. Beyene // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, № 12. – P. 10796.
23. Pham V. L. Oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline by Cu@Fe₃O₄ core-shell nanoparticles / V. L. Pham, D.-G. Kim, S.-O. Ko // Science of The Total Environment. – 2018. – Vols. 631–632. – P. 608.
24. Fu W. Preparation and characteristics of core–shell structure cobalt/silica nanoparticles / W. Fu, H. Yang, Hari-Bala et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 100, № 2–3. – P. 246.
25. Cao H. Synthesis and characterization of carbon-coated iron core/shell nanostructures / H. Cao, G. Huang, S. Xuan et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 448, № 1–2. – P. 272.
26. Yan S. A study on the optical absorption properties of dielectric-mediated gold nanoshells / S. Yan, Y. Wang, T. Wen, J. Zhu // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2006. – Vol. 33, № 1. – P. 139.
27. Yong K.-T. Synthesis and plasmonic properties of silver and gold nanoshells on polystyrene cores of different size and of gold–silver core–shell nanostructures / K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 290, № 1–3. – P. 89.

28. Zhou X. Photoluminescence of CdSe and CdSe/CdO·nH₂O core/shell nanoparticles prepared in aqueous solution / X. Zhou, Z. Shao, Y. Kobayashi et al. // Optical Materials. – 2007. – Vol. 29, № 8. – P. 1048.
29. Yang Y. Influences of Titania Concentration on the Structure and the Three-order Nonlinear Optical Properties of Core-shell Ag/TiO₂ Nanocomposites / Y. Yang, C. Gong, S. Xiao et al. // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2006. – Vol. 22, № 7. – P. 791.
30. Kicheeva A.G. Functionalized Magnetite Nanoparticles: Characterization, Bioeffects, and Role of Reactive Oxygen Species in Unicellular and Enzymatic Systems / A. G. Kicheeva, E. S. Sushko, L. S. Bondarenko et al. // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, № 2. – P. 1133.
31. Wang J. Construction of 1D Heterostructure NiCo@C/ZnO Nanorod with Enhanced Microwave Absorption / J. Wang, Z. Jia, X. Liu et al. // Nano-Micro Letters. – 2021. – Vol. 13, № 1. – P. 175.
32. Liu X. The synthesis and magnetic properties of monodispersed single-domain nickel nanospheres and highly globular nanostructures of Ni@NiO shell / X. Liu, U. Meridor, P. Zhao et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 301, № 1. – P. 13.
33. Zhang Z. A Review on Metal–Organic Framework-Derived Porous Carbon-Based Novel Microwave Absorption Materials / Z. Zhang, Z. Cai, Z. Wang et al. // Nano-Micro Letters. – 2021. – Vol. 13, № 1. – P. 56.
34. Arief I. FeCo-Anchored Reduced Graphene Oxide Framework-Based Soft Composites Containing Carbon Nanotubes as Highly Efficient Microwave Absorbers with Excellent Heat Dissipation Ability / I. Arief, S. Biswas, S. Bose // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9, № 22. – P. 19202.
35. Lu X. Ferromagnetic Co/SiO₂ core/shell structured nanoparticles prepared by a novel aqueous solution method / X. Lu, G. Liang, Z. Sun, W. Zhang // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – Vol. 117, № 2. – P. 147.
36. Deng D.-W. Water-soluble CdSe and CdSe/CdS nanocrystals: A greener synthetic route / D.-W. Deng, J.-S. Yu, Y. Pan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 299, № 1. – P. 225.

37. Srinoi P. Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications / P. Srinoi, Y.-T. Chen, V. Vittur et al. // *Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 8, № 7. – P. 1106.

38. Ferrando R. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108, № 3. – P. 845

39. Arora N. Bimetallic Nanoparticles for Antimicrobial Applications / N. Arora, K. Thangavelu, G. N. Karanikolos // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol. 8. – P. 412.

40. Rahsepar M. Microwave-assisted synthesis and characterization of bimetallic PtRu alloy nanoparticles supported on carbon nanotubes / M. Rahsepar, H. Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 649. – P. 1323.

41. Teragundi A. A. Literature Review on Synthesis of ZnO Nano Particles Using Natural and Synthetic Methods / A. A. Teragundi. D. Nanjundeswaraswamy – 2018. – Vol. 5. – P. 67.

42. Lu Z. Effects of the concentration of tetramethylammonium hydroxide peptizer on the synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles / Z. Lu, G. Wang, J. Zhuang, W. Yang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol. 278, № 1–3. – P. 140.

43. Mandal M. Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell / M. Mandal, S. Kundu, S. K. Ghosh et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 286, № 1. – P. 187.

44. Qian L. Simple and convenient preparation of Au–Pt core-shell nanoparticles on surface via a seed growth method / L. Qian, Y. Sha, X. Yang // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515, № 4. – P. 1349.

45. Chou K.-S. Fabrication and characterization of silver core and porous silica shell nanocomposite particles / K.-S. Chou, C.-C. Chen // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – Vol. 98, № 1–3. – P. 208.

46. Li Y. Glycerol-mediated synthesis of Ni and Ni/NiO core-shell nanoparticles / Y. Li, M. Cai, J. Rogers et al. // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60, № 6. – P. 750.

47. Tzitzios V.K. Synthesis and characterization of L10 FePt nanoparticles from Pt–Fe₃O₄ core-shell nanoparticles / V. K. Tzitzios, D. Petridis, I. Zafiropoulou et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 294, № 2. – P. e95.

48. Hu Y. Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles / Y. Hu, C. Li, F. Gu, Y. Zhao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 432, № 1–2. – P. L5.

49. Toshima N. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // *New Journal of Chemistry*. – 1998. – Vol. 22, № 11. – P. 1179.

50. Turkevich J. Palladium: Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size / J. Turkevich, G. Kim // *Science*. – 1970. – Vol. 169, № 3948. – P. 873.

51. Baaziz W. Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition toward Core–Shell Co_xFe_{1–x}O@Co_yFe_{3–y}O₄ and CoFe₂O₄ Nanoparticles with Spherical and Cubic Shapes / W. Baaziz, B. P. Pichon, Y. Liu et al. // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Vol. 26, № 17. – P. 5063.

52. Crisan O. Structure effects on the magnetism of AgCo nanoparticles / O. Crisan, M. Angelakeris, K. Simeonidis et al. // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, № 19. – P. 5251.

53. Gubin S.P. Metallcontaining Nanoparticles in Carbochain Polymeric Matrixes / S. P. Gubin, V. M. Buznik, G. Yu. Yurkov et al. // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* / eds. T. N. Veziroglu et al.. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2005. – P. 299.

54. Li Y. Enhanced Microwave Absorption and Electromagnetic Properties of Si-Modified rGO@Fe₃O₄/PVDF-co-HFP Composites / Y. Li, Y. Duan, C. Wang // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, № 4. – P. 933.

55. Hsu C.-H. Colloidal CdSe–ZnS core-shell nanoparticles: Dependence of physical properties on initial Cd to Se concentration / B. Bhattacharjee, C.-H. Hsu, C.-H. Lu, W. H. Chang // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2006. – Vol. 33, № 2. – P. 388.

56. Liao M.-H. Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles / M.-H. Liao, C.-H. Hsu, D.-H. Chen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179, № 7. – P. 2020.
57. Tatarchuk T. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Zn-Doped CoFe₂O₄ Nanoparticles / T. Tatarchuk, M. Bououdina, W. Macyk et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12, № 1. – P. 141.
58. Ayyappan S. Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel CoFe₂O₄ Nanoparticles / S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, № 2. – P. 590.
59. Rai A. Synthesis of triangular Au core–Ag shell nanoparticles / A. Rai, M. Chaudhary, A. Ahmad et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – Vol. 42, № 7. – P. 1212.
60. Xu X.Q. The colloidal stability and core-shell structure of magnetite nanoparticles coated with alginate / X. Q. Xu, H. Shen, J. R. Xu et al. // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253, № 4. – P. 2158.
61. Jia H. TiO₂@CdS core–shell nanorods films: Fabrication and dramatically enhanced photoelectrochemical properties / H. Jia, H. Xu, Y. Hu et al. // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9, № 3. – P. 354.
62. Grasset F. Synthesis of CeO₂@SiO₂ core–shell nanoparticles by water-in-oil microemulsion. Preparation of functional thin film / F. Grasset, R. Marchand, A.-M. Marie et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 299, № 2. – P. 726.
63. Tie S.-L. Monodisperse Fe₃O₄/Fe@SiO₂ core/shell nanoparticles with enhanced magnetic property / S.-L. Tie, H.-C. Lee, Y.-S. Bae et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 293, № 1–3. – P. 278.
64. Guskos N. Magnetic study of Fe₂O₃/ZnO nanocomposites / N. Guskos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405, № 18. – P. 4054.

65. Fu W. Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ nanocomposites with core-shell structure / W. Fu, H. Yang, Q. Yu et al. // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61, № 11–12. – P. 2187.
66. Lu Q.H. Synthesis and characterization of composite nanoparticles comprised of gold shell and magnetic core/cores / Q. H. Lu, K. L. Yao, D. Xi et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 301, № 1. – P. 44.
67. Badr Y. Effect of PbS shell on the optical and electrical properties of PbSe core nanoparticles doped in PVA / Y. Badr, M. A. Mahmoud // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 388, № 1–2. – P. 134.
68. Joshi S. Influence of Co²⁺ Substitution on Cation Distribution and on Different Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles / S. Joshi, M. Kumar // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2016. – Vol. 29, № 6. – P. 1561.
69. Lin C.-R. Magnetic behavior of core-shell particles / C.-R. Lin, C.-C. Wang, I.-H. Chen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 304, № 1. – P. e34.
70. Ayub S. Preparation Methods for Graphene Metal and Polymer Based Composites for EMI Shielding Materials: State of the Art Review of the Conventional and Machine Learning Methods / S. Ayub, B. H. Guan, F. Ahmad et al. // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, № 8. – P. 1164.
71. Liu C. Fabrication strategies of polymer-based electromagnetic interference shielding materials / C. Liu, L. Wang, S. Liu et al. // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. – Vol. 3, № 4. – P. 149.
72. Sharma A. K. Polymer Nanocomposite Matrices: Classification, Synthesis Methods, and Applications / A. K. Sharma, Priya, B. S. Kaith // *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology* / eds. C. M. Hussain, S. Thomas. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – P. 1.
73. El-Ghoul Y. Recent Advances in Functional Polymer Materials for Energy, Water, and Biomedical Applications: A Review / Y. El-Ghoul, F. M. Alminderej, F. M. Alsubaie et al. // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 24. – P. 4327.

74. Acevedo-Del-Castillo A. A Brief Review on the High-Energy Electromagnetic Radiation-Shielding Materials Based on Polymer Nanocomposites / A. Acevedo-Del-Castillo, E. Águila-Toledo, S. Maldonado-Magnere, H. Aguilar-Bolados // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22, № 16. – P. 9079.

75. Zhang X. Carbon-Based MOF Derivatives: Emerging Efficient Electromagnetic Wave Absorption Agents / X. Zhang, J. Qiao, Y. Jiang et al. // *Nano-Micro Letters*. – 2021. – Vol. 13, № 1. – P. 135.

76. Singh R. P. Introduction to Composite Materials: Nanocomposites and their Potential Applications // *Introduction to Composite Materials*. – CRC Press, 2021. – 280 p.

77. de Oliveira Barros A. Magnetic properties of PDMS embedded with strontium ferrite particles cured under different magnetic field configurations / A. de Oliveira Barros, M. N. Hasan Kashem, D. Luna et al. // *AIP Advances*. – 2022. – Vol. 12, № 3. – P. 035121.

78. Anandhan S. Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications / S. Anandhan, S. Bandyopadhyay // *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods* / ed. J. Cuppoletti. – InTech, 2011. – 418 p.

79. Parvej M. S. Preparation of Nanoparticles-Based Polymer Composites / M. S. Parvej, M. I. Khan, M. K. Hossain. – Amsterdam: Elsevier, 2022.

80. Bakeeva I.V. Magnetosensitive organic-inorganic hybrid hydrogels / I. V. Bakeeva, E. A. Egorova, N. S. Perov et al. // *Polymer Science Series B*. – 2014. – Vol. 56, № 3. – P. 384.

81. Hu C.G. Sonochemical synthesis of ferromagnetic core-shell Fe₃O₄-FeP nanoparticles and FeP nanoshells / C. G. Hu, Y. Li, J. P. Liu et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – Vol. 428, № 4–6. – P. 343.

82. Clemons C. A Review of Wet Compounding of Cellulose Nanocomposites / C. Clemons, R. Sabo // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 6. – P. 911.

83. Fedullo N. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives: *Coatings Science International* 2006 / N. Fedullo, E. Sorlier, M. Sclavons et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2007. – Vol. 58, № 2. – P. 87.

84. Sanes J. Extrusion of Polymer Nanocomposites with Graphene and Graphene Derivative Nanofillers: An Overview of Recent Developments / J. Sanes, C. Sánchez, R. Pamies et al. // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, № 3. – P. 549.

85. Wang L. Improved polyvinylpyrrolidone (PVP)/graphite nanocomposites by solution compounding and spray drying / L. Wang, L. Zhang, M. Tian // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2012. – Vol. 23, № 3. – P. 652.

86. Hellrup J. Inhibition of Recrystallization of Amorphous Lactose in Nanocomposites Formed by Spray-Drying / J. Hellrup, G. Alderborn, D. Mahlin // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2015. – Vol. 104, № 11. – P. 3760.

87. Yun S.I. Spray-dried microspheres as a route to clay/polymer nanocomposites / S. I. Yun, D. Attard, V. Lo et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 108, № 3. – P. 1550.

88. Radoń A. Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties / A. Radoń, D. Łukowiec, P. Włodarczyk // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 193. – P. 108860.

89. Khan S.A. Synthesis and Characterization of Composites with Y-Hexaferrites for Electromagnetic Interference Shielding Applications / S. A. Khan, I. Ali, A. Hussain et al. // *Magnetochemistry*. – 2022. – Vol. 8, № 12. – P. 186.

90. Shakir H.F. In-situ polymerization and EMI shielding property of barium hexaferrite/pyrrole nanocomposite / H. F. Shakir, M. Shahzad, H. R. Aziz et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 902. – P. 163847.

91. Soares B. G. Conducting Polymeric Composites Based on Intrinsically Conducting Polymers as Electromagnetic Interference Shielding/Microwave Absorbing Materials—A Review / B. G. Soares, G. M. O. Barra, T. Indrusiak // *Journal of Composites Science*. – 2021. – Vol. 5, № 7. – P. 173.

92. Liu P. Facile preparation of monodispersed core/shell zinc oxide@polystyrene (ZnO@PS) nanoparticles via soapless seeded microemulsion polymerization / P. Liu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol. 291, № 1–3. – P. 155.

93. Zhang K. Silica-PMMA core-shell and hollow nanospheres / K. Zhang, L. Zheng, X. Zhang et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol. 277, № 1–3. – P. 145.

94. Xiao H.-M. Synthesis, magnetic and microwave absorbing properties of core-shell structured MnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposites / H.-M. Xiao, X.-M. Liu, S.-Y. Fu // *Composites Science and Technology*. – 2006. – Vol. 66, № 13. – P. 2003.

95. Goli K.K. Generation and Properties of Antibacterial Coatings Based on Electrostatic Attachment of Silver Nanoparticles to Protein-Coated Polypropylene Fibers / K. K. Goli, N. Gera, X. Liu et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5, № 11. – P. 5298.

96. Berber E. Solution electrospinning of polypropylene-based fibers and their application in catalysis / E. Berber, N. Horzum, B. Hazer, M. M. Demir // *Fibers and Polymers*. – 2016. – Vol. 17, № 5. – P. 760.

97. Alsharief H.H. Immobilization of strontium aluminate nanoparticles onto plasma-pretreated nonwoven polypropylene fibers by screen-printing toward photochromic textiles / H. H. Alsharief, G. A. A. Al-Hazmi, S. O. Alzahrani et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 20. – P. 3146.

98. Esthappan S. K. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers / S. K. Esthappan, S. K. Kuttappan, R. Joseph // *Materials & Design*. – 2012. – Vol. 37. – P. 537.

99. Ruhov A.S. Photoinduced Bactericidal Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles Attached to the Surface of Polypropylene Fibers / A. S. Ruhov, T. D. Malinovskaya, V. Sachkov, M. A. Mishchenko // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 880. – P. 229.

100. Marković D. Novel antimicrobial nanocomposite based on polypropylene non-woven fabric, biopolymer alginate and copper oxides nanoparticles / D. Marković, H.-H. Tseng, T. Nunney et al. // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 527. – P. 146829.

101. Rasib S. Z. M. Effect of waste fillers addition on properties of high-density polyethylene composites: mechanical properties, burning rate, and water absorption / S.

Z. M. Rasib, M. Mariatti, H. Y. Atay // Polymer Bulletin. – 2021. – Vol. 78, № 12. – P. 6777.

102. Tseng C.-H. Polypropylene Fibers Modified by Plasma Treatment for Preparation of Ag Nanoparticles / C.-H. Tseng, C.-C. Wang, C.-Y. Chen // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, № 9. – P. 4020.

103. Zhang G. Ultraviolet Light-degradation Behavior and Antibacterial Activity of Polypropylene/ZnO Nanoparticles Fibers / G. Zhang, Y. Xiao, J. Yan et al. // Polymers. – 2019. – Vol. 11, № 11. – P. 1841.

104. Kord B. Effect of nanoparticles loading on properties of polymeric composite based on Hemp Fiber/Polypropylene / B. Kord // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2012. – Vol. 25, № 7. – P. 793.

105. Tutak M. Development of bio-active polypropylene fiber containing QA-POSS nanoparticles / M. Tutak, M. Dogan // Fibers and Polymers. – 2015. – Vol. 16, № 11. – P. 2337.

106. Prorokova N.P. Modification of polypropylene filaments with metal-containing nanoparticles immobilized in a polyethylene matrix / N. P. Prorokova, S. Yu. Vavilova, M. I. Biryukova et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2014. – Vol. 9, № 9–10. – P. 533.

107. Lange L. E. Effect of Plasma Etching on Destructive Adsorption Properties of Polypropylene Fibers Containing Magnesium Oxide Nanoparticles / L. E. Lange, S. K. Obendorf // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2012. – Vol. 62, № 2. – P. 185.

108. Nechifor A.C. Removing of the Sulfur Compounds by Impregnated Polypropylene Fibers with Silver Nanoparticles-Cellulose Derivatives for Air Odor Correction / A. C. Nechifor, S. Cotorcea, C. Bungău et al. // Membranes. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 256.

109. Dastjerdi R. A new method to stabilize nanoparticles on textile surfaces / R. Dastjerdi, M. Montazer, S. Shahsavan // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol. 345, № 1–3. – P. 202.

110. Castro B.T. Antimicrobial activity of biogenic hop-based silver nanoparticles for application in sugar and alcohol industries / B. T. Castro, G.-C. Tais, B.-J. Natalia et al. // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2019. – Т. 12, № 3. – С. 277.

111. Palza H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles / H. Palza // International Journal of Molecular Sciences. – 2015. – Vol. 16, № 1. – P. 2099.

112. Prabhu S. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects / S. Prabhu, E. K. Poullose // International Nano Letters. – 2012. – Vol. 2, № 1. – P. 32.

113. Lemire J. A. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications / J. A. Lemire, J. J. Harrison, R. J. Turner // Nature Reviews Microbiology. – 2013. – Vol. 11, № 6. – P. 371.

114. Pal S. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli / S. Pal, Y. K. Tak, J. M. Song // Applied and Environmental Microbiology. – 2007. – Vol. 73, № 6. – P. 1712.

115. Morones J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho et al. // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16, № 10. – P. 2346.

116. Крутяков Ю. А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242.

117. Radetić M. Functionalization of textile materials with silver nanoparticles / M. Radetić // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol. 48, № 1. – P. 95.

118. Pavasupree S. Surface modification of polypropylene non-woven fibers with TiO₂ nanoparticles via layer-by-layer self assembly method: Preparation and photocatalytic activity / S. Pavasupree, S. T. Dubas, R. Rangkupan // Journal of Environmental Sciences. – 2015. – Vol. 37. – P. 59.

119. Tiwari A. Stabilization of ZnS nanoparticles by polymeric matrices: syntheses, optical properties and recent applications / A. Tiwari, S. J. Dhoble // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, № 69. – P. 64400.

120. Lv S. ZFP+PU/PVDF composite fibers based on ZnS:Cu phosphors for low temperature lighting monitoring sensor devices / S. Lv, Y. Han, L. Shuai et al. // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 239. – P. 118303.

121. Wang L. ZnS nanoparticles anchored on porous carbon nanofibers as anode materials for lithium ion batteries / L. Wang, J. Ju, N. Deng et al. // Electrochemistry Communications. – 2018. – Vol. 96. – P. 1.

122. Ali H. Structural, Morphological, and Enhanced Dye Sorption Properties of Mesoporous TiO₂/ZnS Nanocomposite Synthesized by SILAR Method / H. Ali, A. M. Ismail // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2022. – Vol. 32, № 1. – P. 326.

123. Zhao F. Hybrid effect of ZnS sub-micrometer particles and reinforcing fibers on tribological performance of polyimide under oil lubrication conditions / F. Zhao, G. Li, G. Zhang et al. // Wear. – 2017. – Vols. 380–381. – P. 86.

124. Noor H. ZnS nanoparticles-tailored electric, magnetic and mechanical properties of nanocomposites / H. Noor, S. M. Faraz, M. W. Hanif et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – Vol. 650. – P. 414572.

125. Xin Y. Preparation and characterization of in situ electrospun ZnS nanoparticles/PPV nanofibers / Y. Xin, Z. Jiang, W. Li et al. // Pigment & Resin Technology. – 2015. – Vol. 44, № 2. – P. 74.

126. Prorokova N. Properties of Polypropylene Yarns with a Polytetrafluoroethylene Coating Containing Stabilized Magnetite Particles / N. Prorokova, S. Vavilova // Coatings. – 2021. – Vol. 11, № 7. – P. 830.

127. Tchaikovskaya O.N. Giving Improved and New Properties to Fibrous Materials by Surface Modification / O. N. Tchaikovskaya, E. N. Bocharnikova, I. A. Lysak et al. // Coatings. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 139.

128. Fujiyama-Novak J. H. Nanoparticle-Induced Radial Structural Gradients in Melt-Spun Polypropylene/PPgMA Fibers / J. H. Fujiyama-Novak, M. Cakmak // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41, № 17. – P. 6444.
129. Szabová R. Coating of TiO₂ nanoparticles on the plasma activated polypropylene fibers / R. Szabová, Ľ. Černáková, M. Wolfová, M. Černák // *Acta Chimica Slovaca*. – 2009 – Vol. 2, № 1. – P. 70
130. Tchaikovskaya O.N. Functional Materials Based on Nanoparticle Modified Polypropylene Fibers / O. N. Tchaikovskaya, E. N. Bocharnikova, I. A. Lysak et al. // *Micro and Nanosystems*. – 2021. – Vol. 13, № 4. – P. 393.
131. Prorokova N.P. Antimicrobial properties of polypropylene yarn modified by metal nanoparticles stabilized by polyethylene / N. P. Prorokova, S. Yu. Vavilova, O. Yu. Kuznetsov, V. M. Buznik // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – Vol. 10, № 9–10. – P. 732.
132. Prorokova N. P. A novel technique for coating polypropylene yarns with polytetrafluoroethylene / N. P. Prorokova, S. Y. Vavilova, V. M. Bouznik // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2017. – Vol. 204. – P. 50.
133. Hayat M. A. Basic Techniques For Transmission Electron Microscopy / M. A. Hayat. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 440 p.
134. Wang Z. I. New Developments in Transmission Electron Microscopy for Nanotechnology / Z. I. Wang // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15, № 18. – P. 1497.
135. Sharma R. X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials / R. Sharma, D. P. Bisen, U. Shukla, B. G. Sharma // *Recent Research in Science and Technology*. – 2012. – Vol. 4, № 8. – P. 77.
136. Warren B. E. X-ray Diffraction / B. E. Warren. – New York: Courier Corporation, 1990. – 402 p.
137. Holder C. F. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials / C. F. Holder, R. E. Schaak // *ACS Nano*. – 2019. – Vol. 13, № 7. – P. 7359.
138. Bhattacharjee R. Application of x-ray diffraction for biomedical nanotechnologies: current insights and perspectives / R. Bhattacharjee, P. Mitra, S.

Chakrabarty et al. // Analytical Techniques for Biomedical Nanotechnology. – Bristol: IOP Publishing, 2023. – 530 p.

139. Kuzmin A. EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale / A. Kuzmin, J. Chaboy // Journal of International Union of Crystallography. – 2014. – Vol. 1, № 6. – P. 571.

140. Шарков М. Д. Новый метод обработки данных спектроскопии EXAFS и его применение / М. Д. Шарков, К. Ю. Погребницкий, М. Е. Бойко // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 134.

141. Александрович О. О. Применение EXAFS-спектроскопии для исследования высокотемпературной сорбции фторидов на поверхности циркония / О. О. Александрович, Ф. А. Сергеевич, М. Н. Константинович // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 79.

142. Teo B. K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis / B. K. Teo. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. – 359 p.

143. Sharma V. K. Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology / V. K. Sharma, G. Klingelhofer, T. Nishida. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. – 751 p.

144. Alenkina I.V. Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution in the Studies of Nanomaterials / I. V. Alenkina, M. V. Ushakov, P. C. Morais et al. // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 21. – P. 3748.

145. Batoo K.M. Hyperfine interaction and tuning of magnetic anisotropy of Cu doped CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles / K. M. Batoo, D. Salah, G. Kumar et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 411. – P. 91.

146. Oshtrakh M. I. Applications of Mössbauer Spectroscopy in Biomedical Research / M. I. Oshtrakh // Cell Biochemistry and Biophysics. – 2019. – Vol. 77, № 1. – P. 15.

147. Kumar C. Magnetic Nanomaterials / C. Kumar. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. – 673 p.

148. Barrera G. Magnetic Properties of Nanocomposites / G. Barrera, P. Tiberto, P. Allia et al. // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9, № 2. – P. 212.

149. Xu Y. H. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications / Y. H. Xu, J. Bai, J.-P. Wang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 311, № 1. – P. 131.

150. Gaffoor A. Synthesis of nano-NiXFe₂O₄ (X = Mg/Co) by citrate-gel method: structural, morphological and low-temperature magnetic properties / A. Gaffoor, K. C. B. Naidu, D. Ravinder et al. // *Applied Physics A*. – 2020. – Vol. 126, № 1. – P. 39.

151. Перов Н.С. Вибрационный магнитометр. Специальный физический практикум / Н. С. Перов, В. В. Родионова, М. В. Прудникова и др. – М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 44 с.

152. Lavorato G.C. Size effects in bimagnetic CoO/CoFe₂O₄ core/shell nanoparticles / G. C. Lavorato, E. Lima Jr, D. Tobia et al. // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25, № 35. – P. 355704.

153. Rivas J. Magnetic properties of Co/Ag core/shell nanoparticles prepared by successive reactions in microemulsions / J. Rivas, A. J. Garcia-Bastida, M. A. Lopez-Quintela, C. Ramos // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 300, № 1. – P. 185.

154. Zhao Y. A Novel Strategy in Electromagnetic Wave Absorbing and Shielding Materials Design: Multi-Responsive Field Effect / Y. Zhao, L. Hao, X. Zhang et al. // *Small Science*. – 2022. – Vol. 2, № 2. – P. 2100077.

155. Chartoff R. P. Thermal Analysis of Polymers / R. P. Chartoff, A. K. Sircar. // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 784 p.

156. Ситникова В. Е. Методы термического анализа. Практикум / В. Е. Ситникова, А. А. Пономарева, М. В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 152 с.

157. Tjong S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites / S. C. Tjong // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2006. – Vol. 53, № 3. – P. 73.

158. Hu H. Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation / H. Hu, L. Onyebueke, A. Abatan // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2010. – Vol. 9, № 4. – P. 275.
159. Qin M. Dielectric Loss Mechanism in Electromagnetic Wave Absorbing Materials / M. Qin, L. Zhang, H. Wu // Advanced Science. – 2022. – Vol. 9, № 10. – P. 2105553.
160. Prokopchuk A. Dielectric Permittivity Model for Polymer-Filler Composite Materials by the Example of Ni- and Graphite-Filled Composites for High-Frequency Absorbing Coatings / A. Prokopchuk, I. Zozulia, Y. Didenko et al. // Coatings. – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 172.
161. Hong J. Electromagnetic shielding of Optically-Transparent and Electrically-Insulating ionic solutions / J. Hong, J. Kwon, A. Iqbal et al. // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 438. – P. 135564.
162. Ляпков А. Физико-химические методы исследования полимеров / А. Ляпков, В. М. Сутягин. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 130 с.
163. Kirillov V.E. Composite Materials Based on Polytetrafluoroethylene Microgranules and Nickel-Containing Nanoparticles: Synthesis, Composition, and Magnetic Properties / V. E. Kirillov, G. Y. Yurkov, M. S. Korobov et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – Vol. 17, № 6. – P. 1346.
164. Yurkov G.Y. Polypropylene Filaments Modified with Manganese-Containing Nanoparticles / G. Y. Yurkov, N. P. Prorokova, A. V. Kozinkin et al. // Mechanics of Composite Materials. – 2022. – Vol. 58, № 5. – P. 705.
165. Yurkov G. Polymer Nanocomposite Containing Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Properties / G. Yurkov, Y. Koksharov, A. Fionov et al. // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 18. – P. 3795.
166. Yurkov G.Y. One-step synthesis of composite materials based on polytetrafluoroethylene microgranules and Co@Fe₂O₃-FeF₂ nanoparticles / G. Yu.

Yurkov, A. V. Kozinkin, O. V. Shvachko et al. // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – Vol. 139, № 37. – P. e52890.

167. Tomaszewski P. E. The uncertainty in the grain size calculation from X-ray diffraction data / P. E. Tomaszewski // Phase Transitions. – 2013. – Vol. 86, № 2–3. – P. 260.

168. Кочубей Д.И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замараев и др. – Новосибирск: Наука, 1988. – 302 с.

169. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT / M. Newville // Journal of Synchrotron Radiation. – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 96.

170. Zabinsky S.I. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra / S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov et al. // Physical Review B. – 1995. – Vol. 52, № 4. – P. 2995.

171. Фионов А. С. Исследование композитов на основе металлосодержащих наночастиц в полиэтиленовой матрице методом Фарадея / А. С. Фионов, Г. Ю. Юрков, В. В. Колесов // Перспективные Материалы. – 2011. – № 11. – С. 480.

172. ASTM E2149-10 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. – Conshohocken: ASTM International, 2010. – 4 p.

173. Gates-Rector S. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database / S. Gates-Rector, T. Blanton // Powder Diffraction. – 2019. – Vol. 34. – P. 1.

174. Glyzdova D.V. Effect of pretreatment with hydrogen on the structure and properties of carbon-supported Pd-Ag-nanoalloys for ethylene production by acetylene hydrogenation / D. V. Glyzdova, T. N. Afonassenko, E. V. Khramov et al. // Molecular Catalysis. – 2021. – Vol. 511. – P. 111717.

175. Panin R.V. Ordering of Pd²⁺ and Pd⁴⁺ in the Mixed-Valent Palladate KPd₂O₃ / R. V. Panin, N. R. Khasanova, C. Bougerol et al. // Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 49, № 4. – P. 1295.

176. Brustolon M. Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit / M. Brustolon, E. Giamello. – John Wiley & Sons, 2009. – 568 p.
177. Eaton S. S. Electron paramagnetic resonance / S. S. Eaton, G. R. Eaton // Analytical instrumentation handbook. – CRC Press, 2004. – P. 375.
178. Kirillov V.E. Gold-Containing Nanocomposites: A Comprehensive Study of Physical Properties and Biological Activity / V. E. Kirillov, A. S. Fionov, Yu. A. Koksharov et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2025. – Vol. 19, № 5. – P. 1138.
179. Korobov M.S. Metal-Containing Poly(tetrafluoroethylene): A Novel Material / M. S. Korobov, G. Yu. Yurkov, A. V. Kozinkin et al. // Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 40, № 1. – P. 26.
180. Yurkov G.Yu. Cobalt-containing core-shell nanoparticles on the surface of poly(tetrafluoroethylene) microgranules / G. Yu. Yurkov, D. A. Baranov, A. V. Kozinkin et al. // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42, № 9. – P. 1012.
181. Кириллов В.Е. Синтез и магнитные свойства полимерных композитов, содержащих наночастицы марганца / В.Е. Кириллов, Г.Ю. Юрков, А.В. Максимова и др. // Химическая физика. – 2025. – Т. 44. – С. 57.
182. Кириллов В.Е. Влияние поверхностной обработки композиционных полипропиленовых волокон на их свойства / В.Е. Кириллов, Г.Ю. Юрков, Н. П. Пророкова и др. // Химическая физика. – 2025. – Т. 44. – С. 99.
183. Zhukov A.M. The Effect of the Structure of Iron-Containing Nanoparticles on the Functional Properties of Composite Materials Based on High-density Polyethylene / A. M. Zhukov, V. I. Solodilov, I. V. Tretyakov et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Vol. 16, № 5. – P. 926.
184. Yurkov G.Y. Synthesis and physicochemical properties of composites for electromagnetic shielding applications: a polymeric matrix impregnated with iron- or cobalt-containing nanoparticles / G. Y. Yurkov, A. S. Fionov, A. V. Kozinkin et al. // Journal of Nanophotonics. – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 061717.
185. Юрков Г.Ю. Синтез и структура композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц состава Pt@Fe₂O₃ / Г. Ю. Юрков, М.

И. Бирюкова, Ю. А. Кокшаров и др. // Перспективные Материалы. – 2013. – № 6. – С. 51.

186. Yurkov G.Y. Iron(III) Oxide Nanoparticles in a Polyethylene Matrix / G. Yu. Yurkov, S. P. Gubin, D. A. Pankratov et al. // Inorganic Materials. – 2002. – Vol. 38, № 2. – P. 137.

187. Song T. Effect of Silicon–Manganese Deoxidation on Oxygen Content and Inclusions in Molten Steel / T. Song, Z. Wang, Y. Bao et al. // Processes. – 2024. – Vol. 12, № 4. – P. 767.

188. Jackson P. R. S. High temperature oxidation of iron-manganese-aluminum based alloys / P. R. S. Jackson, G. R. Wallwork // Oxidation of Metals. – 1984. – Vol. 21, № 3. – P. 135.

189. Craddock P. T. The Many and Various Roles of Manganese in Iron and Steel Production / P. T. Craddock // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 983. – P. 57.

190. Yurkov G.Y. Preparation and Characterization of Polyethylene-Based Composites with Iron-Manganese "Core-Shell" Nanoparticles / G. Y. Yurkov, A. V. Kozinkin, A. V. Maksimova et al. // Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 9, № 12. – P. 666.

191. Kozinkin A.V. Clusters in a Polymeric Matrix I. Investigation of the Composition and Structure of Iron-Containing Clusters in a Fluorinated Polymeric Matrix / A. V. Kozinkin, O. V. Sever, S. P. Gubin et al. // Inorganic Materials. – 1994. – Vol. 30, № 5. – P. 634.

192. Kozinkin A.V. Clusters in a Polymer Matrix II. Investigation of the Composition and Structure of Iron-Containing Clusters in a Polyethylene Matrix / A. V. Kozinkin, V. G. Vlasenko, A. T. Shuvaev et al. // Inorganic Materials. – 1996. – Vol. 32, № 4. – P. 376.

193. Gubin S.P. Immobilization of metal-containing nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanogranules / S. P. Gubin, G. Yu. Yurkov, M. S. Korobov et al. // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53, № 5. – P. 1407.

194. Пророкова Н.П. Полипропиленовые нити, модифицированные при формировании из расплава стабилизированными биметаллическими наночастицами

медь-серебро / Н. П. Пророкова, С. Ю. Вавилова, В. Е. Кириллов и др. // Российский химический журнал. – 2025. – Т. 69, № 4. – С. 69.

195. Balberg I. Percolation and tunneling in composite materials / I. Balberg, D. Azulay, D. Toker, O. Millo // International Journal of Modern Physics B. – 2004. – Vol. 18, № 15. – P. 2091.

196. Grimaldi C. Tunneling and Nonuniversality in Continuum Percolation Systems / C. Grimaldi, I. Balberg // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96, № 6. – P. 066602.

197. Fionov A.S. Composite material based on iron-containing nanoparticles for applications in the problems of electromagnetic compatibility / A. S. Fionov, G. Yu. Yurkov, V. V. Kolesov et al. // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2012. – Vol. 57, № 5. – P. 543.

198. Elbayoumy E. Dielectric Permittivity, AC Electrical Conductivity and Conduction Mechanism of High Crosslinked-Vinyl Polymers and Their Pd(OAc)₂ Composites / E. Elbayoumy, N. A. El-Ghamaz, F. S. Mohamed et al. // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 17. – P. 3005.

199. Sundaresan A. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles / A. Sundaresan, C. N. R. Rao // Nano Today. – 2009. – Vol. 4, № 1. – P. 96.

200. Hori Anomalous magnetic polarization effect of Pd and Au nano-particles / H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae et al. // Physics Letters A. – 1999. – Vol. 263, № 4. – P. 406.

201. Hori H. Magnetic properties of nano-particles of Au, Pd and Pd/Ni alloys: Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2000) / H. Hori, T. Teranishi, M. Taki et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – Vols. 226–230. – P. 1910.

202. Тихонов Н. И. Роль органических матриц в формировании парамагнитных металлсодержащих нанокмполитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04 / Н. И. Тихонов. – Иркутск, 2019. – 23 с.

203. Антонова Л. В. Парамагнитные комплексы серебра (II), золота (II) и палладия (I) с элементарноорганическими лигандами / Л. В. Антонова, Т. Е. Бусыгина // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 5. – С. 5.

204. Crespo P. Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles / P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas et al. // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93, № 8. – P. 087204.

205. Gonzalez C. Chemisorption-Induced Spin Symmetry Breaking in Gold Clusters and the Onset of Paramagnetism in Capped Gold Nanoparticles / C. Gonzalez, Y. Simón-Manso, M. Marquez, V. Mujica // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, № 2. – P. 687.

206. Yamamoto Y. Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles / Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki et al. // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93, № 11. – P. 116801.

207. Garitaonandia J.S. Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques / J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea et al. // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 661–667.

208. Vager Z. Bosons as the Origin for Giant Magnetic Properties of Organic Monolayers / Z. Vager, R. Naaman // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 92, № 8. – P. 087205.

209. Hernando A. Giant magnetic anisotropy at the nanoscale: Overcoming the superparamagnetic limit / A. Hernando, P. Crespo, M. A. García et al. // Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, № 5. – P. 052403.

210. Hernando A. Origin of Orbital Ferromagnetism and Giant Magnetic Anisotropy at the Nanoscale / A. Hernando, P. Crespo, M. A. García // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96, № 5. – P. 057206.

211. Guerrero E. Electronic structure, magnetic properties, and microstructural analysis of thiol-functionalized Au nanoparticles: role of chemical and structural parameters in the ferromagnetic behaviour / E. Guerrero, M. A. Muñoz-Márquez, E.

Fernández-Pinel et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2008. – Vol. 10, № 1. – P. 179.

212. Nealon G.L. Magnetism in gold nanoparticles / G. L. Nealon, B. Donnio, R. Greget et al. // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4, № 17. – P. 5244.

213. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения / С. Тикадзуми. – М: Мир, 1987. – 420 с.

214. Sessoli R. High-spin molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ / R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115, № 5. – P. 1804.

215. Gubin S. P. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers / S. P. Gubin, G. Yu. Yurkov, I. D. Kosobudsky // *International Journal of Materials and Product Technology*. – 2005. – Vol. 23, № 1/2. – P. 2.

216. Alaqarbeh M. Recent Progress in the Application of Palladium Nanoparticles: A Review / M. Alaqarbeh, F. Syed, T. Ghrear et al. // *Catalysts*. – 2023. – Vol. 13, № 8. – P. 1343.

217. Chlumsky O. The effect of gold and silver nanoparticles, chitosan and their combinations on bacterial biofilms of food-borne pathogens / O. Chlumsky, S. Purkrtova, H. Michova (Turonova) et al. // *Biofouling*. – 2020. – Vol. 36, № 2. – P. 222.

218. Joshi N.C. A mini review on the synthesis, antimicrobial, and anticancer activities of Pd NPs / N. C. Joshi, P. Semwal, D. Mitra, P. Gururani // *Discover Chemistry*. – 2025. – Vol. 2, № 1. – P. 22.

219. Tiri R.N.E. Environmental Energy Production and Wastewater Treatment Using Synthesized Pd Nanoparticles with Biological and Photocatalytic Activity / R. N. E. Tiri, A. Aygun, M. Bekmezci et al. // *Topics in Catalysis*. – 2024. – Vol. 67, № 9. – P. 714.

220. Vikal S. Bioinspired palladium-doped manganese oxide nanocorns: a remarkable antimicrobial agent targeting phyto/animal pathogens / S. Vikal, Y. K. Gautam, A. Kumar et al. // *Scientific Reports*. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 14039.

221. Park J.-H. Micellar Hybrid Nanoparticles for Simultaneous Magnetofluorescent Imaging and Drug Delivery / J.-H. Park, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti et al. // *Angewandte Chemie* – 2008. – Vol. 120, № 38. – P. 7394.

222. Saha B. In Vitro Structural and Functional Evaluation of Gold Nanoparticles Conjugated Antibiotics / B. Saha, J. Bhattacharya, A. Mukherjee et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2007. – Vol. 2, № 12. – P. 614.

223. Nirmala Grace A. Antibacterial efficacy of aminoglycosidic antibiotics protected gold nanoparticles—A brief study / A. Nirmala Grace, K. Pandian // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 297, № 1. – P. 63.

224. Гусев М. В. Микробиология: учебник для студентов вузов / М. В. Гусев, Л. А. Минеева. – 4-е изд. – М.: Академия, 2003. – 420 с.

225. Нетрусов А. И. Микробиология: учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки бакалавра «Биология» и биологическим специальностям / А. И. Нетрусов, И. Б. Котова. – 3-е изд., испр. – М: Академия, 2009. – 349 с.

226. Zhao G. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion / G. Zhao, S. E. Stevens // *Biometals*. – 1998. – Vol. 11, № 1. – P. 27.

227. Кутузова Г. А. Обоснование использования наноматериалов в антисептической практике: дис. ... канд. биол. наук: 06.02.03 / Г. А. Кутузова. – Саратов, 2013. – 161 с.

228. Bhattacharya D. Gold Nanoparticles Conjugated Antibiotics: Stability and Functional Evaluation / D. Bhattacharya, B. Saha, A. Mukherjee et al. // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 2, № 2. – P. 14.

229. Мацакова (Черкашина) Е. Г. Наночастицы, проявляющие антибактериальные эффекты: свойства, получение, механизм действия, применение / Е. Г. Мацакова (Черкашина), Д. И. Симакова // *Российские нанотехнологии*. – 2020. – Т. 15, № 2. – С. 238.

230. Смотровин С.М. Антибактериальный и противогрибковый эффект бинта медицинского марлевого, содержащего наночастицы золота / С. М. Смотровин, Р. И. Довнар, А. Ю. Васильков и др. // Медицинские новости. – 2011. – № 6. – С. 73.

231. Tolordava E.R. Antibacterial Activity of Metal Nanoparticles in an Ex Vivo Wound Infection Model / E. R. Tolordava, A. A. Nastulyavichus, E. V. Ulturgasheva et al. // Molecular Genetics, Microbiology and Virology. – 2024. – Vol. 39, № 3. – P. 268.

232. Жуков А.М. Влияние состава железосодержащих наночастиц на функциональные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления / А. М. Жуков, В. И. Солодилов, И. В. Третьяков и др. // Химическая физика. – 2022. – Т. 41, № 9. – С. 64.

233. Galeano B. Inactivation of Vegetative Cells, but Not Spores, of *Bacillus anthracis*, *B. cereus*, and *B. subtilis* on Stainless Steel Surfaces Coated with an Antimicrobial Silver- and Zinc-Containing Zeolite Formulation / B. Galeano, E. Korff, W. L. Nicholson // Applied and Environmental Microbiology. – 2003. – Vol. 69, № 7. – P. 4329.

234. Miyazawa N. Antimicrobial mechanisms due to hyperpolarisation induced by nanoporous Au / N. Miyazawa, M. Hakamada, M. Mabuchi // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 3870.

235. Miyazawa N. Electronic origin of antimicrobial activity owing to surface effect / N. Miyazawa, S. Sakakibara, M. Hakamada, M. Mabuchi // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 1091.

236. Spalding M. Troubleshooting and mitigating gels in polyethylene film products / M. Spalding, E. Garcia, S. Kodjie et al. // Journal of Plastic Film & Sheeting. – 2017. – Vol. 34, № 1. – P. 87.

237. Waller P. Stop Those Gels! / P. Waller // Plastics Additives and Compounding. – 2003. – Vol. 5, № 3. – P. 36.

238. Sobha K. Emerging trends in nanobiotechnology / K. Sobha, K. Surendranath, V. Meena et al. // Journal of Biotechnology and Molecular Biology Reviews. – 2010. – Vol. 5, № 1. – P. 1.

239. Belkhedkar M. R. Physical properties of nanostructured Mn_3O_4 thin films synthesized by SILAR method at room temperature for antibacterial application / M. R. Belkhedkar, A. U. Ubale // Journal of Molecular Structure. – 2014. – Vol. 1068. – P. 94.

240. Sidorov A.I. Formation of Nano- and Microstructured Layers of Silver during Thermal Destruction of Polyvinyl Alcohol with Silver Nitrate / A. I. Sidorov, P. A. Bezrukov, A. V. Nashchekin, N. V. Nikonorov // Technical Physics. – 2023. – Vol. 68, № 1. – P. S120.

241. Potapov A. L. Silver Nanoparticles Formed in a Colloidal System and a Polymer Matrix / A. L. Potapov, V. E. Agabekov, V. N. Belyi // Journal of Applied Spectroscopy. – 2018. – Vol. 85, № 2. – P. 287.

242. Козлов Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г. В. Козлов // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185, № 1. – С. 35.

243. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений / под ред. М. Л. Кербер, А. А. Берлин. – СПб: Профессия, 2008. – 557 с.

244. Kumar B. Textiles for Functional Applications / B. Kumar. – Delhi: Indian Institute of Technology, 2021. – 302 p.