

На правах рукописи



АЙДЕМИР ТИМУР

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ FeCo: ПОЛУЧЕНИЕ,
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Специальность

2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2022 г.

Работа выполнена на кафедре «Авиационные материалы и технологии в медицине» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель доктор химических наук, доцент
Кыдралиева Камиля Асылбековна

Официальные оппоненты **Шкинев Валерий Михайлович**, доктор химических наук, доцент, ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. Д.И. Вернадского РАН», ведущий научный сотрудник

Суясова Марина Вадимовна, кандидат физико-математических наук, ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт», и.о. заведующего лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва

Защита диссертации состоится «15» декабря 2022 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте: skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/af8/vg4hfhq6abphtbhi3wrccxdmtkuev7z5d/Dissertatsiya_AydemirT_.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время переход от изучения монометаллических наночастиц, в частности, металлов Fe и Co, к бинарным системам представляется наиболее перспективным благодаря возможности варьирования в широких пределах их химических и физических свойств за счет изменения состава и проявления синергетических эффектов. Биметаллические наночастицы FeCo обладают наибольшими значениями намагниченности насыщения и высокой температурой Кюри, что определяет обширную область их применений в современных технологиях в качестве магнитных материалов, в том числе, в качестве нанодисперсных магнитореологических жидкостей для магнитожидкостных демпферов.

Для получения биметаллических наночастиц в настоящее время используются различные методы, например, в растворе, в газовой фазе или термическое разложение предшественников, при этом некоторые из них аналогичны базовым методам синтеза монометаллических наночастиц. Одним из перспективных способов получения биметаллических наночастиц является разработанный в ИПХФ РАН¹ и использованный в представленной работе метод термолиза многокомпонентных соединений-предшественников, содержащих в своем составе оба необходимых металла (single-source precursor). Применительно к выбранным FeCo наночастицам такими предшественниками являлись акриламидные комплексы Fe(III) и Co(II), фронтальная сополимеризация которых и последующий термолиз в условиях сравнительно низких (400-500 °C) температур приводит к получению наночастиц Fe или Co в графитоподобной оболочке. Перспективным для изменения химических и электрофизических свойств углеродных наноматериалов является модифицирование углеродной структуры гетероатомом – азотом, влияющим на матричную стабилизацию металлических наночастиц и их электронное состояние и функциональные свойства. В настоящей работе для получения FeCo в углеродной матрице, допированной азотом, предлагается использовать подход, основанный на одновременном получении наночастиц FeCo и углеродной матрицы, допированной азотом, из азот-содержащего молекулярного предшественника – полиакриламидного комплекса металлов. В совокупности, с простотой синтеза биметаллических полимерных комплексов методом фронтальной полимеризации их мономерных прекурсоров и легко контролируемым процессом термолиза эта методика позволяет модифицировать углеродную структуру азотом.

Степень разработанности. Направление по разработке металлополимерных нанокompозитов непосредственно в ходе фронтальной полимеризации (ФП) металлосодержащих мономеров было сформировано и получило свое развитие в 80-90-х годах в Институте проблем химической физики РАН, ключевые результаты которых отражены в многочисленных работах А.Д. Помогайло и Г.И. Джардималиевой. Фронтальная полимеризация для твердофазного мономерного

¹ Джардималиева Г. И. (Co)полимеризация и термические превращения металлосодержащих мономеров как путь создания металлополимеров и нанокompозитов: Дисс. ... д.х.н. – 2009

комплекса впервые была описана в 1980 г. В.С. Савостьяновым, А.Д. Помогайло и др. и в 1993 г. J.A. Pojman, I.P. Nagy, C. Salter для акриламидных производных, твердофазными продуктами термических превращений которого являются металлические наночастицы. Позже в 2000-х Е. Maciejewska, E. Sówka, M. Leonowicz, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиевой были получены монометаллические Fe- и Co-содержащие наноконпозиты путем ФП полиакриламидных комплексов и последующего термолиза продуктов реакции. **Целью работы являлось** установление особенностей формирования наночастиц FeCo в N-допированной углеродной оболочке при термолизе полиакриламидных комплексов металлов и взаимосвязи между микроструктурой и физико-химическими свойствами наночастиц и наноматериалов на их основе и поиск перспективных приложений полученных материалов. Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1. Получение металлосодержащих наноконпозитов FeCo в полимерной матрице путем термолиза Fe(III)Co(II)-полиакриламидных комплексов FeCoPolyAAm и анализ их микроструктуры, морфологии и состава.
2. Получение композиционных материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД методом инъекционного формования и анализ их микроструктуры и состава.
3. Оценка влияния структурных характеристик наночастиц FeCo/C-N на физико-механические, термические и реологические свойства композиционных материалов.
4. Анализ функциональных (магнитных и трибологических) свойств композиционных материалов.
5. Разработка концепции демпфера, функционирующего на нанодисперсной магнитореологической жидкости на основе наночастиц FeCo/C-N.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые получены функциональные материалы на основе биметаллических наночастиц FeCo в углеродной матрице, допированной атомами азота, путем твердофазной термически инициированной фронтальной полимеризации сокристаллизатных полиакриламидных комплексов металлов Fe(III)Co(II) и последующего контролируемого термолиза полимерных продуктов.
2. Показано, что использование сокристаллизатов акриламидных комплексов нитратов Fe(III)Co(II) для получения полимерных материалов как молекулярных прекурсоров наночастиц FeCo/C-N является технологически выгодным, поскольку позволяет получать биметаллические наночастицы FeCo в углеродной оболочке, допированной азотом, без каких-либо внешних инициаторов или активаторов.
3. Показана термическая стабильность композиционных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N в ПЭВД матрице, подтвержденная индексом

термостойкости HRI, который увеличивается с ростом концентрации FeCo/C-N с 237 до 241 °С, а также данными ДСК и ТГА.

4. Показаны перспективные направления применения материалов на основе композитов FeCoPolyAAm/ПЭВД в качестве эффективных антифрикционных систем (снижение износа пары трения в 2,5 раза) и наночастиц FeCo/C-N в качестве функциональных магнитоактивных наполнителей для магнитореологических жидкостей.
5. Продемонстрирована демпфирующая способность полученных композиционных материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД (максимум достигается при концентрации 10 масс.%, температура от 0 до 130°С, демпфирование от 0,14 до 0,21 отн.ед.) и FeCo/C-N/ПЭВД (максимум достигается при концентрации 5 масс.%, температура от -150 до 130°С, демпфирование от 0,15 до 0,2 отн.ед.).
6. Разработана концепция демпфирующего устройства с нанодисперсной магнитореологической жидкостью на основе наночастиц FeCo/C-N.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные эффективные методы получения функциональных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N путем твердофазной термически инициированной фронтальной полимеризации сокристаллизатных полиакриламидных комплексов металлов и последующего контролируемого термолиза полимерных продуктов позволяют одновременно формировать высокодисперсные биметаллические наночастицы и стабилизирующую их C-N оболочку. Полученные композиты на основе ПЭВД матриц, наполненные частицами полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAm (прекурсорами наночастиц FeCo/C-N), проявляют повышенные антифрикционные показатели и могут быть пригодны к использованию в технических узлах трения-скольжения (акт внедрения от 04.10.2021 г). Полученные магнитореологические жидкости на основе наночастиц FeCo/C-N способны значительно повышать вязкость растворителя в диапазоне от 0,1 до 1 Гц, что позволяет их использовать для низкочастотных устройств.

Разработанная модель демпфирующего устройства на магнитореологической жидкости с управляемой демпфирующей способностью может позволить осуществлять эффективное гашение низкочастотных колебаний с возможностью механической подстройки демпфирования (патент RU 2 769 591 C1 от 04.04.2022 г.

Методология и методы исследования. Для получения композитов на основе наночастиц FeCo в N-допированной углеродной матрице использован полимеропосредованный синтез металлосодержащих наночастиц, заключающийся в одновременном формировании высокодисперсных частиц и стабилизирующей полимерной матрицы в ходе твердофазной полимеризации металлосодержащих мономеров с последующим контролируемым термолизом. Структуру и состав нанокompозитов изучали методами инфракрасной спектроскопии (Specord 75 IR) и элементного анализа (AAS3 VEB Feinmesszeug fabrik, Zeiss). Для

термического исследования и изучения условия твердофазной термической полимеризации использовали методы термогравиметрического анализа (TGA Q500 V6.7 Build 20) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Mettler DSC 30). Фазовый состав и микроструктуру образцов нанокomпозиционных материалов изучали с использованием методов рентгенофазового анализа (ARL X'TRA, Cu-K α) и просвечивающей электронной микроскопии (НИЦ «Курчатовский институт», институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Исследование физико-механических свойств композитов проводили на универсальной машине UTS 10, Noske-Kaeser и Zwick/Roel Z010 TC-FR010TH согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012), динамический механический анализ – на приборе DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH) и DMA Q800 (TA Instr.). Образцы для испытаний готовили на двухшнековом мини-экструдере HAAKE Minilab в атмосфере азота с последующим литьем под давлением в прессформу. Трибологические свойства композитов исследовали на торцевой машине трения УМТ 200, реологические - на роторном реовискозиметре Rheostress RS150 (HAAKE). Температура образцов контролировалась термоконтроллером HAAKE DC50. Магнитные свойства изучали с использованием вибрационного магнитометра VSM M4500.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод получения наночастиц FeCo в N-допированной углеродной оболочке путем термолиза полиакриамидных комплексов металлов.
2. Результаты исследования микроструктуры и состава наночастиц FeCo/C-N, образующихся при термолизе полиакриламидных комплексов металлов, и наноматериалов на его основе, полученные методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, ИК-спектроскопии.
3. Результаты исследования теплофизических, физико-механических, магнитных и реологических свойств нанокomпозитов, полученные методами ДСК, ТГА, СМА, ДМА, вибрационной магнитометрии и ротационной вискозиметрии.
4. Моделирование демпфера с нанодисперсной магнитореологической жидкостью на основе наночастиц FeCo/C-N.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается высоким теоретическим уровнем исследований и использованием комплекса современных физико-химических методов анализа. Материалы диссертации были доложены в форме устных или стендовых докладов на 8-ой, 9-ой, 10-ой Всероссийских научных конференциях с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» (Москва, 2018, 2019, 2020); XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2019); 12-th International Conference on Composite Science and Technology (Италия, 2019), 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-18, Russia, 2019); Международной научной

конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Россия, 2021).

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-38-90138, Аспиранты).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликованы 12 работ, из них 1 в издании, входящем в перечень ВАК и 4 статьи в научных журналах, включенных в международные системы цитирования (Scopus, Web of Science), а также 7 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в постановке цели и задач исследования, получении образцов композитов и магнитореологических жидкостей и их анализа. Автор лично принимал участие в испытаниях образцов, обработке полученных экспериментальных данных, разработке концепции демпфирующего устройства, систематизации полученных результатов и формулировании выводов диссертационной работы.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 164 наименований и приложений. Работа изложена на 157 страницах и включает 105 рисунков и 10 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, изложены научная новизна, практическая ценность работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (обзор литературы) содержит описание проблемы получения физическими и химическими методами и применения материалов, включающих наночастицы FeCo, получения функциональных магнитоактивных наночастиц FeCo в карбонизированной оболочке, допированной атомами азота. Показаны достоинства и перспективы способа синтеза металлосодержащих нанокompозитов путем термолиза полимерных металлосодержащих комплексов. Представлены современные исследования в области получения и применения углеродных наноматериалов, допированных азотом, и роль азота в улучшении химических и электрофизических свойств углеродных нанокompозитов. Приведены методы анализа магнитореологических суспензий и проанализированы математические подходы к оценке внутреннего (вязкостного) трения материалов, которые в дальнейшем применялись в выполненном диссертационном исследовании.

В главе 2 Материалы и методы содержатся описание используемых препаратов, а также методики подготовки образцов нанокompозитов и проведения экспериментов (рисунок 1). Наночастицы FeCo получены реакцией твердофазной полимеризации металлосодержащих мономеров FeAAm и CoAAm – $[(\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2)]$ и $[(\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2)]$ при атмосферном давлении в самогенерируемой атмосфере путем кратковременного инициирования тепловым импульсным воздействием подвижного фронта

полимеризации в режиме 453 К на заготовку в течение 10-12 сек с последующим контролируемым термолизом формирующихся металлополимеров.

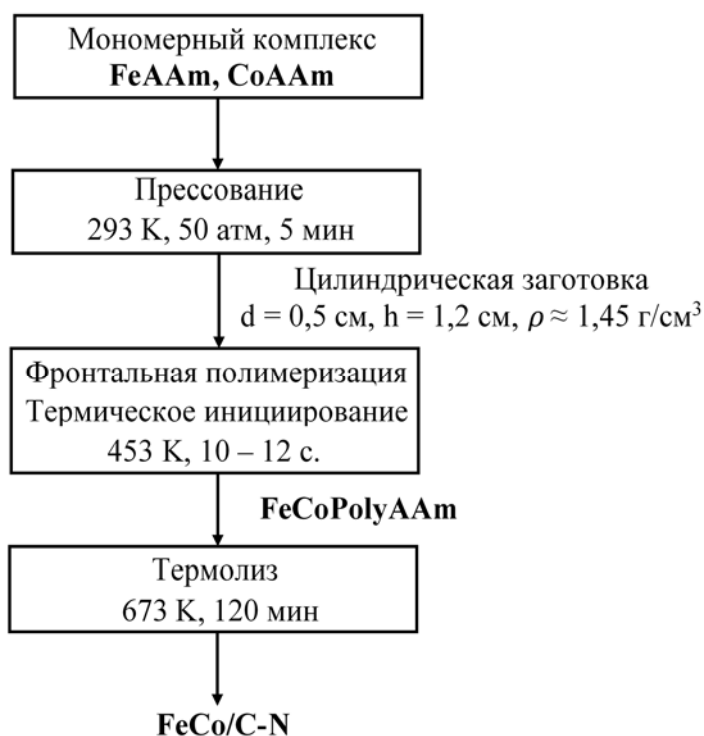


Рисунок 1 – Схема получения нанокompозитов

Термолиз FeCoPolyAAm проводили в статических изотермических условиях при 673 К в самогенерируемой атмосфере, в условиях динамического вакуума и в среде аргона. Для получения материалов на основе наночастиц, в качестве матрицы применяли полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020, пленочный, сорт высший, ГОСТ 16337-77 (Сибур). Для формования композиционных образцов использовали метод инжекционного литья в разогретую до 423 К пресс-форму. Концентрацию наночастиц FeCo варьировали от 1 до 10 масс. %. Пленочные образцы получали методом горячего прессования. Суспензии получали путем

добавления различных концентраций наночастиц (5, 10, 20, 30 масс. %) в амортизационное масло (LIQUI MOLY 5W Light) на основе полиальфаолефинов (ПАО) и диспергирования в ультразвуковой ванне в течение 5 мин при 300 К. Описаны методы исследования структуры и свойств получаемых нанокompозиционных материалов с применением современного оборудования.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Получение, состав и микроструктура биметаллических наночастиц

Среди различных подходов к получению металлополимерных нанокompозитов наиболее технологичными и интегрируемыми в существующие производственные процессы получения и переработки полимеров являются методы совместного формирования дисперсной фазы и полимерной матрицы в одном реакторе.

Для получения биметаллического нанокompозита из комплекса (сокристаллизата) FeCoAAm использовали метод фронтальной полимеризации, при котором проходило автоволновое превращение мономера AAm в полимер PolyAAm в локализованной реакционной зоне и послойном режиме, распространяющимся по всему объему. При этом происходили процессы образования наноразмерных частиц FeCo и стабилизирующей их полимерной оболочки PolyAAm *in situ*, основанные на реакции сополимеризации металло-содержащего мономера в твердой фазе. Установлено, что изменение температуры инициирования существенно не влияет на скорость

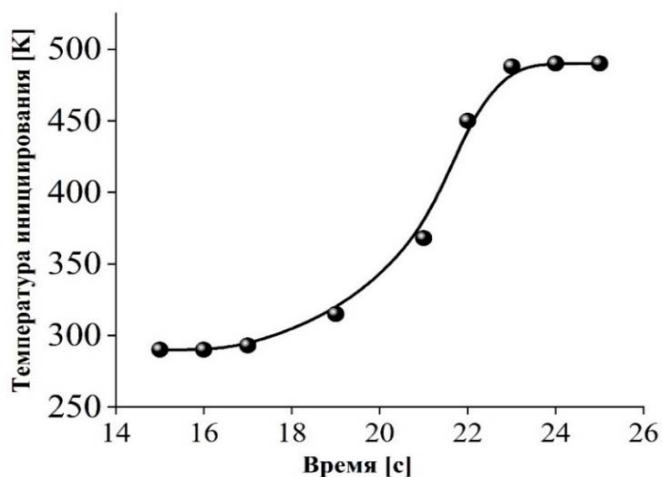


Рисунок 2 – Температурный профиль полимеризационного процесса во фронтальном режиме для образца FeCoAAm ($T_z = 413$ К, параметры заготовки: $d_{обр} = 1,2$ см, $\rho = 1,45$ г/см³)

ПЭВД матриц и ПАО среды.

распространения фронта полимеризации (рисунок 2). Для получения кристаллического нанокompозита образец полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAm высушивали в эксикаторе (25°C, P₂O₅). Далее высушенный продукт подвергали термолизу при 673 К в атмосфере азота. Термолиз проводили объемным нагреванием в печи в течение 150 мин. На выходе получали высокодисперсный порошкообразный нанокompозит FeCo/C-N, который в дальнейшем подвергали исследованиям и использовали как наполнитель для

Обработка дифрактограмм с применением различных моделей, основанных на функциях Гаусса, Лоренца, Войта, псевдо-Войта, Пирсона, и идентификация фаз методом Ритвельда (рисунок 3) позволила определить фазу наночастиц FeCo.

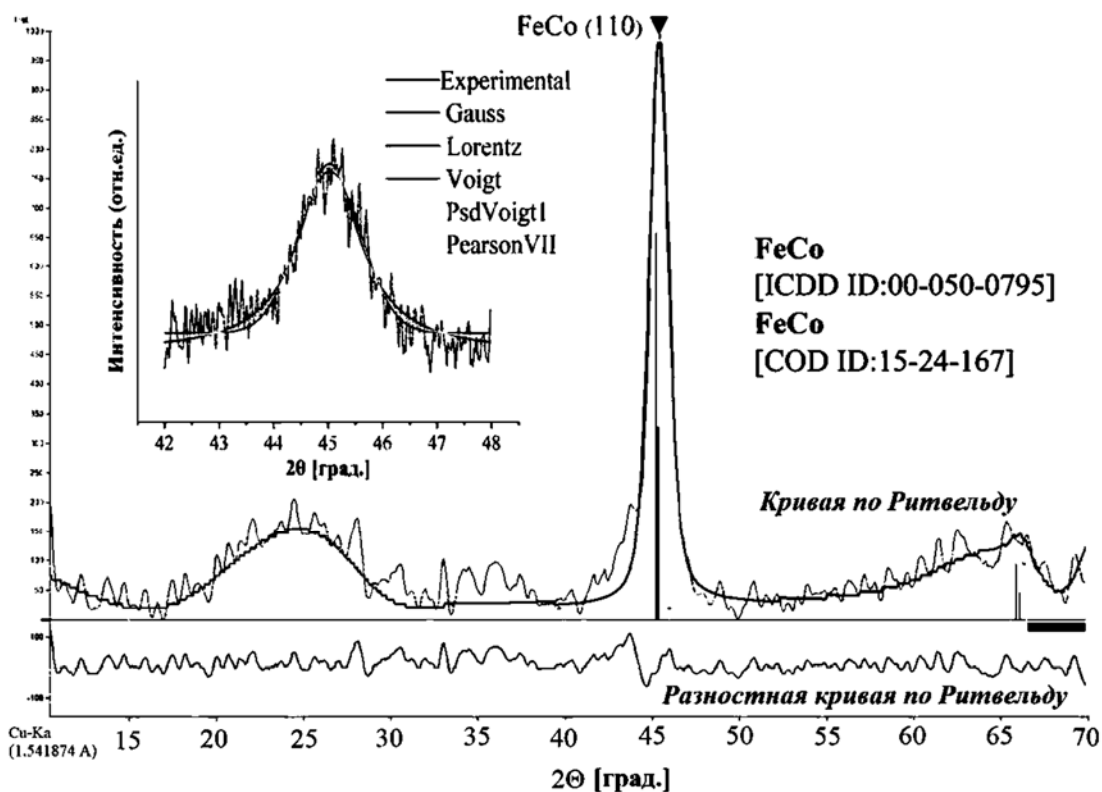


Рисунок 3 – Дифрактограмма биметаллических наночастиц FeCo/C-N (термолиз при 673 К)

Данные ПЭМ для образца FeCo/C-N указывают на равномерное распределение наночастиц FeCo сферического типа, среднего размера 10 нм (рисунок 4, а, б). Полученные данные ПЭМ о размере наночастиц согласуются с расчетными данными, полученными из данных РФА и вычисленными по уравнению Дебая-Шеррера. Согласно данным ПЭМ, наночастицы FeCo/C-N состоят из гетерогенной кластерной структуры сферического типа, состоящей из биметаллических наночастиц Fe и Co, распределенной в допированной атомами азота углеродной матрице (что подтверждается комплексным анализом снимков ПЭМ, элементным анализом и данными картирования (рисунок 5).

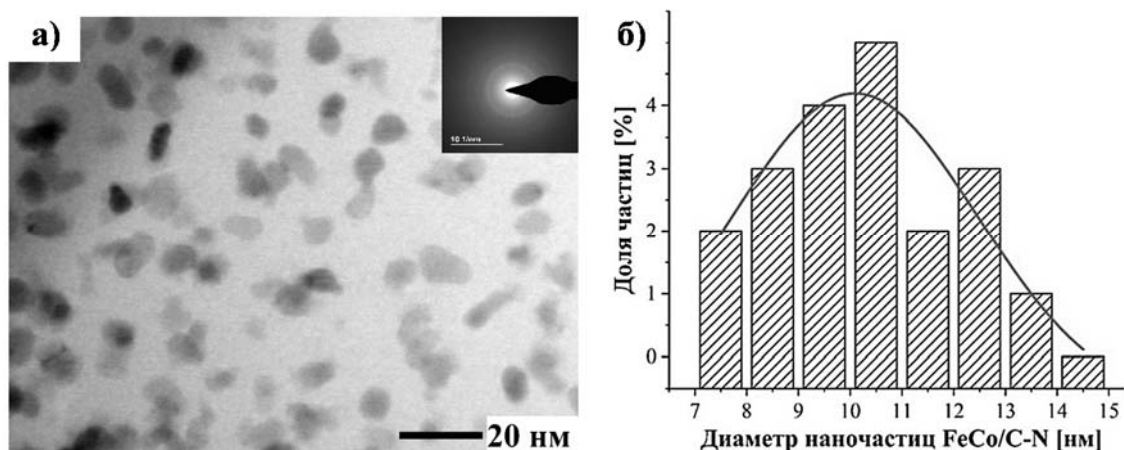


Рисунок 4 – Фотография просвечивающей электронной микроскопии нанокompозита FeCo/C-N (а) и гистограмма распределения наночастиц по размеру (б)

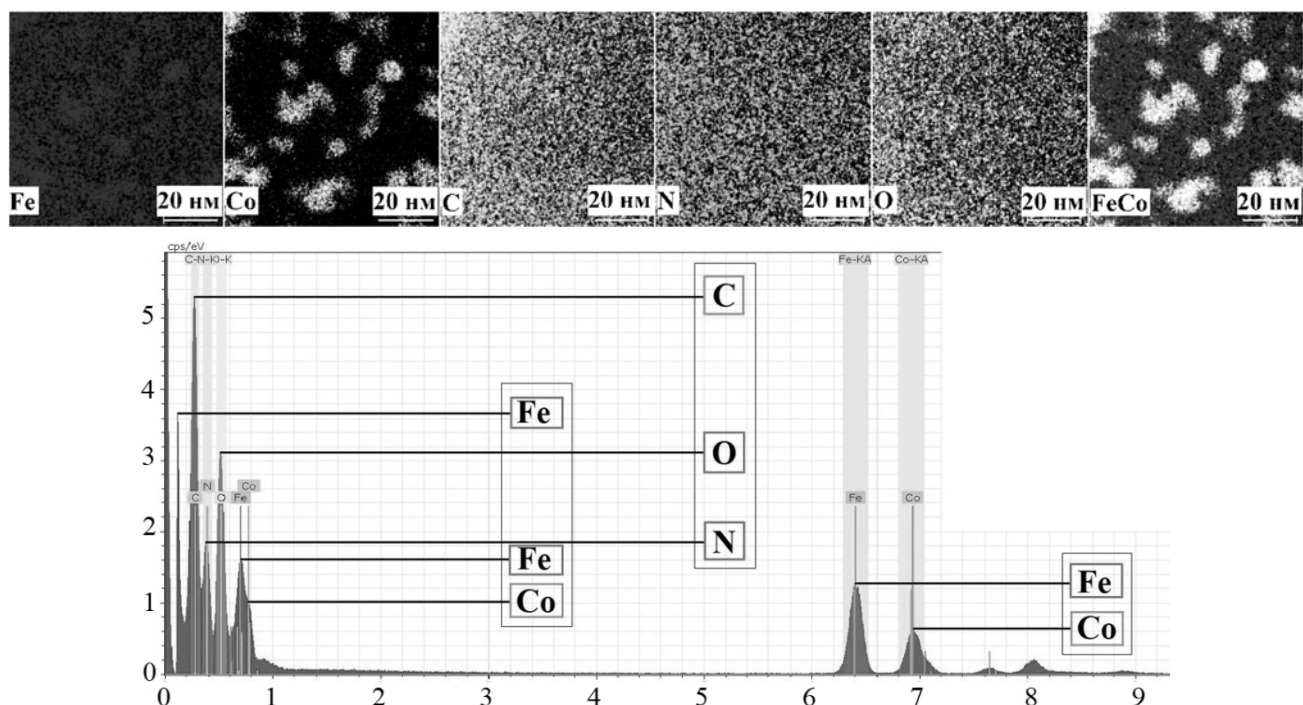


Рисунок 5 – Карты распределения элементов и данные элементного анализа для наночастиц FeCo/C-N согласно данным ПЭМ

На ИК-спектрах полученного акриламидного комплекса (рисунок 6) наблюдаются интенсивные полосы пропускания в области 1570 см^{-1} –

асимметричные валентные колебания $\nu_s\text{C}=\text{O}$ и 1372 см^{-1} – симметричные валентные колебания $\nu_{as}\text{C}=\text{O}$, указывающие на координацию металла через кислород карбонильной группы. Уменьшение площади полосы пропускания для H_2O (1620 см^{-1}) и OH ($3418 - 3193\text{ см}^{-1}$) указывает на дегидратацию в структуре мономера и замещение молекул воды в кристаллогидрате нитрата металла молекулами ААм. Интенсивный расход связей CH указывает на полную полимеризацию комплекса с высокой степенью конверсии. При термоллизе исходная структура полимерного комплекса разрушается, на что указывает почти полное отсутствие полос CH с сохранением отдельных фрагментов: колебаний малой интенсивности пропускания CH – 2920 см^{-1} , 2825 см^{-1} и внеплоскостные деформационные колебания NH (3440 см^{-1}), также частично сохраняются $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ связи и колебания $\text{C}-\text{N}$ -групп.

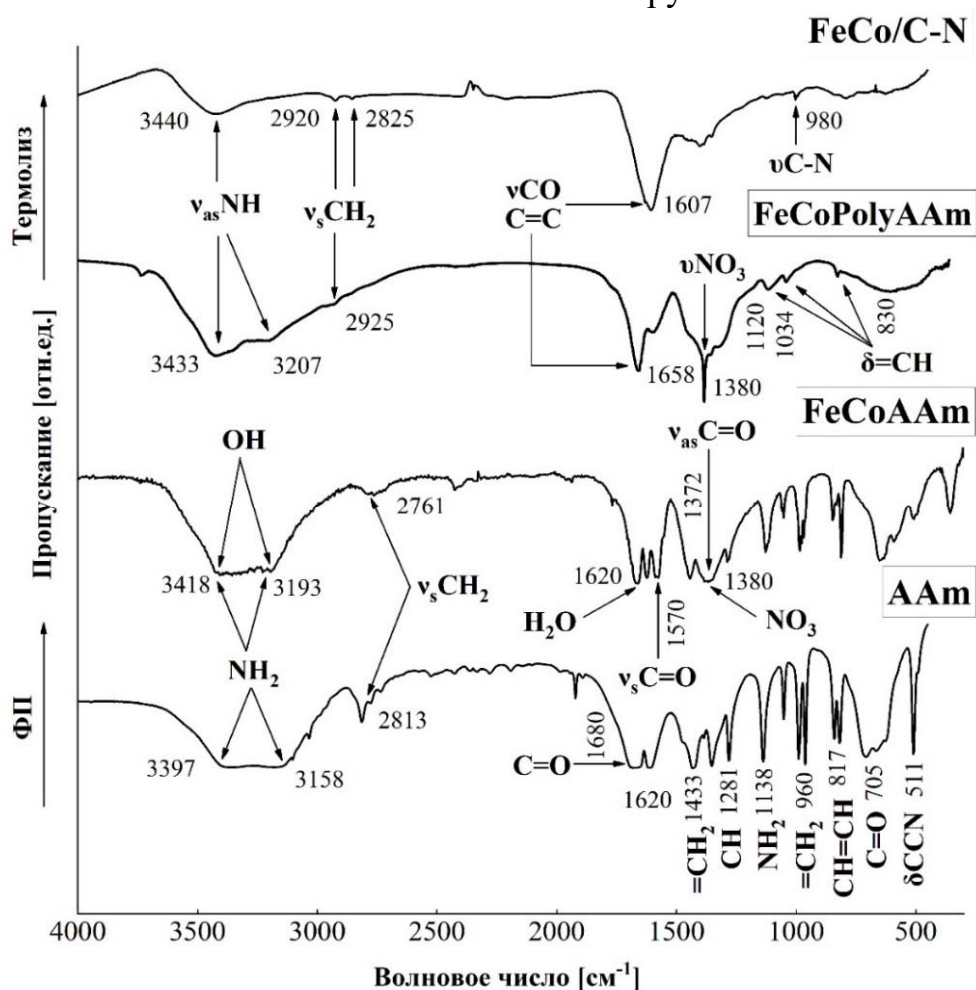


Рисунок 6 – ИК-спектры образцов акриламида, моно- и полиакриламидных биметаллических комплексов металлов и нанокompозита

Все полосы пропускания для FeCoPolyAAm имеют гауссову форму, что указывает на наличие высокой степени сшивок в системе, так как межатомные и деформационные колебания совершаются в ограниченном пространстве. Протекающие реакции превращения мономера в металлополимер и анализ спектров ИК-спектроскопии позволили установить ключевую роль NO_3 группы в иницировании формирования полимерной цепи металлополимера.

3.2. Состав и микроструктура композиционных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД. Данные РФА композиционных материалов на основе FeCo/C-N и FeCoPolyAAm в ПЭВД матрице (рисунок 7, а) показали наличие трех пиков, типичных для полиэтилена низкой плотности, в то время как характерные для наночастиц FeCo пики не были обнаружены вследствие их невысокой концентрации в составе композиционного материала.

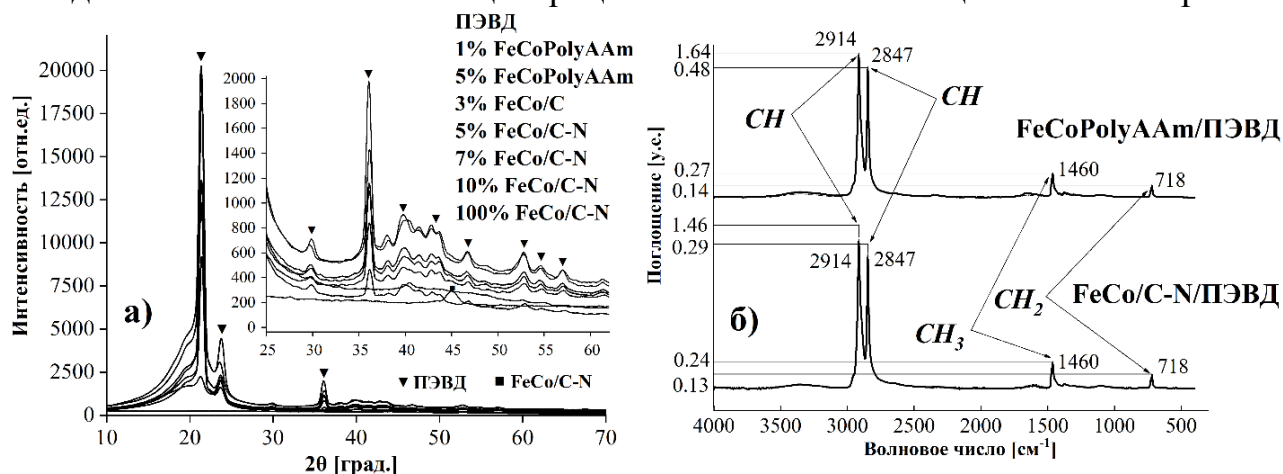


Рисунок 7 – Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов наноматериалов на основе FeCoPolyAAm и наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД

Анализ данных ИК-спектроскопии образцов FeCo/PolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД, полученных в расплаве ПЭВД (рисунок 7, б), указывает на суперпозицию полос поглощения исходного ПЭВД и наполненного полиэтилена: валентных колебаний -CH (2914-2847 см⁻¹) и деформационных колебаний CH₂, CH₃ (1460-718 см⁻¹), что вызвано отсутствием существенных структурных изменений в ПЭВД матрице при введении наполнителей. Результаты элементного анализа состава образцов композиционных материалов указывают на наличие азота. Концентрация металлов Fe и Co закономерно возрастает при увеличении концентрации наполнителя в ПЭВД.

3.3. Термофизический анализ материалов FeCo/C-N/ПЭВД. Термический анализ образцов FeCo/C-N в ПЭВД матрице проводился методами ДСК (в режимах сохранения и удаления технологической предыстории), а также ТГА (рисунок 8, таблицы 1 и 2).

Установлено, что энтальпия плавления, температура стеклования и кристаллизации не изменяются, что указывает на стабильность полиэтилена (устойчивость к температурным перепадам) и совместимость структуры материала ПЭВД при его взаимодействии с наполнителем.

Сравнительный анализ данных ДСК для образцов ПЭВД и нанокомпозита с максимальным наполнением 10 масс. % FeCo/C-N не выявил значительных изменений в теплофизических характеристиках материала, что указывает на низкую степень воздействия наночастиц на термическое поведение полимерной матрицы (рисунок 9).

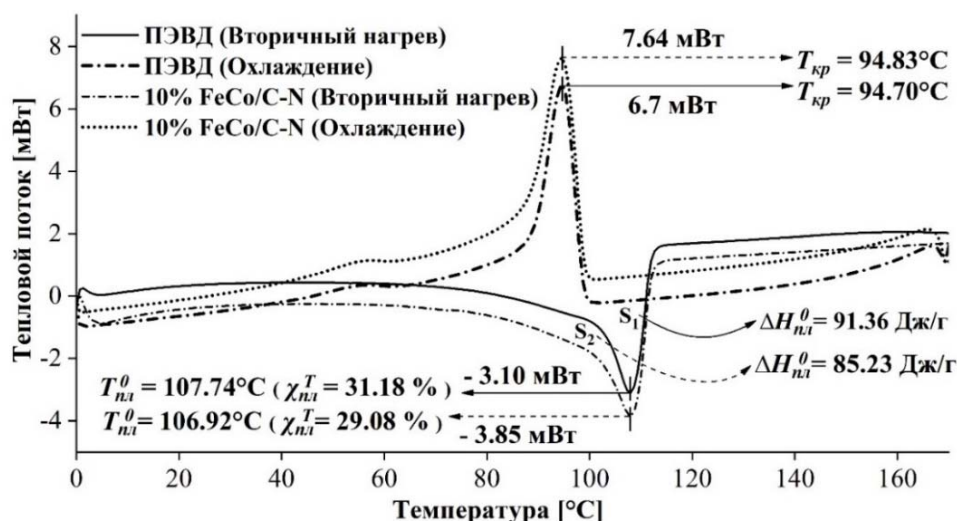


Рисунок 8 – Сравнение ДСК кривых для ПЭВД и композита 10 масс.% FeCo/C-N

Таблица 1 – Данные ДСК-анализа для образцов FeCo/C-N/ПЭВД

Образец	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}^T, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}^0, ^\circ\text{C}$	$\chi_{пл}^T, \%$	$\chi_{пл}^0, \%$
ПЭВД	40,13	94,70	109,24	107,74	29,08	31,18
3% FeCo/C	38,08	95,02	108,23	107,74	24,35	29,98
5% FeCo/C-N	37,91	95,41	108,04	107,38	26,10	29,51
7% FeCo/C-N	39,94	94,73	107,76	107,88	26,78	30,99
10% FeCo/C-N	36,65	94,83	106,42	106,92	23,58	29,08

* $T_{ст}$ – температура стеклования (первичный нагрев); $T_{кр}$ – температура кристаллизации; $T_{пл}^T$ – температура плавления (первичный нагрев); $T_{пл}^0$ – температура плавления (вторичный нагрев); $\chi_{пл}^T$ – степень кристалличности (первичный нагрев); $\chi_{пл}^0$ – степень кристалличности (вторичный нагрев)

Таблица 2 – Данные ДСК и ТГА анализа образцов FeCo/C-N/ПЭВД

Образец	$T_{SD}, ^\circ\text{C}$	$T_{FD}, ^\circ\text{C}$	$m, \%$	$\Delta H_{пл}^T, \text{Дж/г}$	$\Delta H_{пл}^0, \text{Дж/г}$
ПЭВД	448	494	99	85,21	91,36
3% FeCo/C	458	498	98	71,35	87,86
5% FeCo/C-N	458	498	97	76,48	86,49
7% FeCo/C-N	458	498	95	78,49	90,82
10% FeCo/C-N	460	498	93	69,11	85,23

* T_{SD} – температура начала термодеструкции; T_{FD} – конец термодеструкции; m – потеря массы; $\Delta H_{пл}^T$ – энтальпия плавления (первичный нагрев); $\Delta H_{пл}^0$ – энтальпия плавления (вторичный нагрев)

Термогравиметрический анализ образцов FeCo/C-N в ПЭВД матрице (таблица 2) показал, что температура начала разложения полимерной матрицы без частиц нанокompозита FeCo/C-N составляет 448 °C, при добавлении наночастиц температура начала термического разложения композиционного

материала повышается на $\sim 10^\circ\text{C}$.

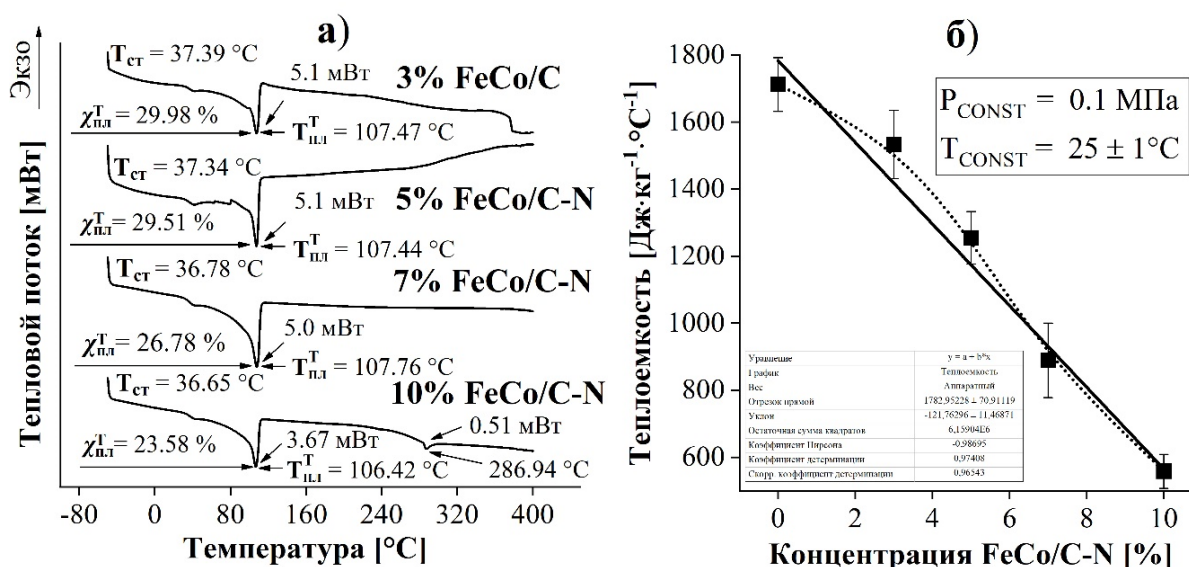


Рисунок 9 – ДСК кривые для композитов с различной концентрацией наполнителя в ПЭВД (а), зависимость теплоемкости от концентрации наполнителя в ПЭВД (б)

Согласно данным ДСК анализа образцов нанокомпозитов в полиэтиленовой матрице в режиме широкодиапазонного температурного измерения (рисунок 9а), введение наполнителя незначительно изменяет степень кристалличности ПЭВД матрицы. С увеличением концентрации наночастиц в ПЭВД матрице до 10 масс. % снижается теплоемкость материалов (рисунок 9б), что коррелирует со снижением степени кристалличности ПЭВД матрицы с ростом концентрации наполнителя и указывает на увеличение теплопроводности и температуропроводности HRI (heat resistance index) композитов соответственно. Композит с максимальным наполнением 10 масс. % наночастиц индуцирует пик при $286,94^\circ\text{C}$ при мощности теплового потока $0,51 \text{ мВт}$, вероятно, характерный для начала процессов термической деструкции.

Теплопроводность композитов на основе ПЭВД незначительно увеличивается с увеличением содержания наполнителя с $0,0030 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$ для незаполненного ПЭВД до $0,0041 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$ для композита с содержанием 10 масс.% наночастиц, что указывает на хорошие теплоизоляционные свойства полученных композиционных материалов (рисунок 10а).

Анализ на термостойкость полученных композитов (рисунок 10б) показал, что индекс термостойкости повышается с увеличением содержания FeCo/C-N с 237°C для незаполненного ПЭВД до 241°C для композита, заполненного 10 масс. % FeCo/C-N. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение наночастиц FeCo/C-N повышает термическую стабильность композитов.

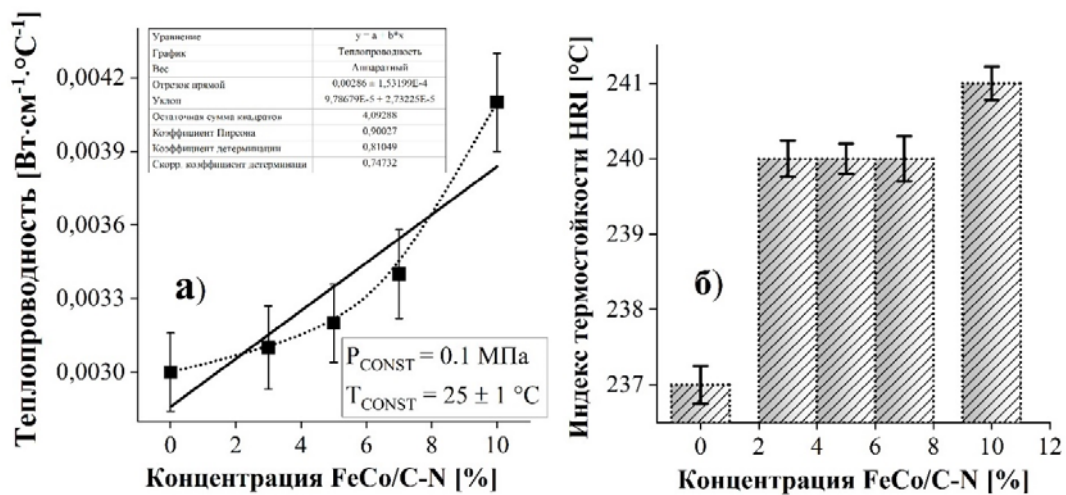


Рисунок 10 – Зависимость теплопроводности от концентрации наполнителя в ПЭВД (а), зависимость индекса термостойкости HRI от концентрации наполнителя в ПЭВД (б)

3.4. Физико-механические свойства материалов FeCo/C-N/ПЭВД.

Установлено, что с увеличением доли наполнителя модуль упругости для образцов FeCo/C-N в ПЭВД матрице уменьшается (рисунки 10а и б), что связано с ограничением подвижности полимерных цепей и многослойной структурой композита, в которой могут образовываться дополнительные плоскости скольжения деформации. Соответственно с ростом концентрации наполнителя эластичность (упругость) композитов увеличивается, при этом более интенсивный рост наблюдается при наполнении ПЭВД наночастицами FeCo/C-N. С увеличением доли наполнителя предел прочности материала (рисунки 11а и в) также снижается, что связано с ростом распределенных концентраторов напряжений в объеме ПЭВД матрицы.

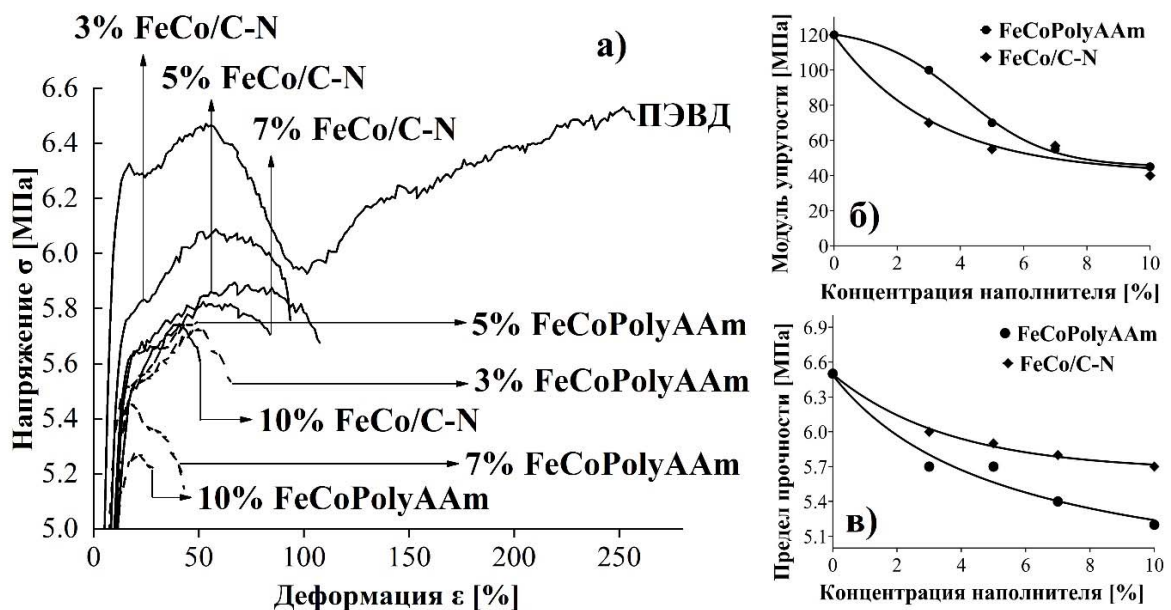


Рисунок 11 – Кривые напряжение-деформация (а), зависимость модуля упругости (б) и предела прочности при растяжении (в) нанокompозита от содержания наполнителя

3.5. Трибологические свойства материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД.

Исследования трибологических свойств материалов, проведенные для образцов FeCoPolyAAm, показали снижение коэффициента трения (рисунок 12а) и потери массы на износ (рисунок 12б). Установлено, что добавление в ПЭВД частиц FeCoPolyAAm с концентрацией 1 масс. % способствует уменьшению износа пары трения в 2,5 раза в сравнении с износом при трении ПЭВД, что также коррелирует с результатами антифрикционных испытаний. Дальнейшее увеличение концентрации частиц до 3 и 5 масс. % FeCoPolyAAm в ПЭВД матрице приводит к увеличению износа трибосопряженных материалов, что вызвано увеличением пористости структуры, ростом абразивных конгломератов и уменьшением его прочности.

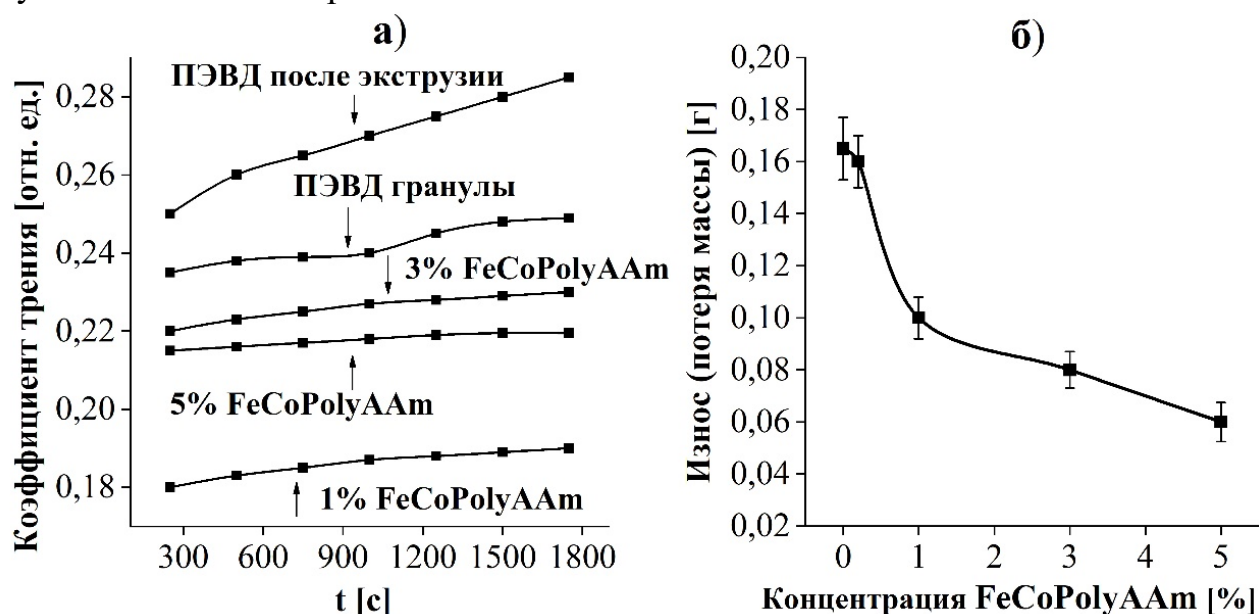


Рисунок 12 – Зависимость коэффициента трения от времени сдвига (а), зависимость коэффициента износа от концентрации наполнителя (б)

По результатам оптической микроскопии (рисунок 13 а-д) на поверхности заготовок после трения обнаружены пузырьки воздуха и множественные микродефекты, что указывает на образование плоскостей скольжения в поверхностных слоях материала, а также трансформацию механической энергии в тепловой эквивалент в зоне контакта.

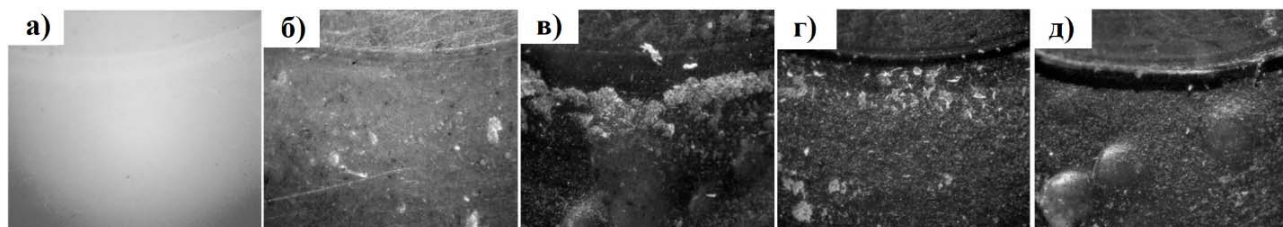


Рисунок 13 – Снимки оптической микроскопии поверхности образцов после трения: (а) – ПЭВД гранулы, (б) – ПЭВД (переработка в экструдере), (в) – 1% FeCoPolyAAm/ПЭВД, (г) – 3% FeCoPolyAAm/ПЭВД, (д) – 5% FeCoPolyAAm/ ПЭВД

3.6. Динамический механический анализ материалов при амплитуде колебаний 30 мкм. Анализ модуля накопления и потерь для образцов наполненного полиэтилена показывает, что с ростом концентрации наночастиц в ПЭВД матрице растут как потери на внутреннее трение (модуль накопления энергии, рисунок 14а), так и потери на диссипацию энергии во внешнюю среду (модуль потерь энергии, рисунок 14б). С ростом концентрации наполнителя интенсивность нарастания диссипации энергии для композитов, наполненных FeCo/C-N выше, чем для FeCoPolyAAm, что вероятно, обусловлено наличием углеродной матрицы и наноразмерным наполнителем FeCo/C-N. Анализ тангенса угла механических потерь (рисунок 14в), как комплексной характеристики демпфирования, показал, что максимальная область эффективного вибропоглощения композитов находится в диапазоне температур стеклования. Наименьшим вибропоглощением в полном диапазоне температур (-150...+150 °С) обладает образец без наполнителя (исходный ПЭВД). Образцы ПЭВД, наполненные FeCoPolyAAm, за счет полимер-полимерной структуры характеризуются увеличенной демпфирующей способностью при температурах от 0 до 130°С и концентрациях от 7 до 10 масс.%, тогда как композитный материал, наполненный FeCo/C-N, за счет улучшенной термической стабильности в широком диапазоне температур (-150...+130°С) показывает увеличение демпфирующей способности в среднем на 8% по сравнению с ПЭВД при концентрациях, не превышающих 5 масс. %, а при комнатной температуре демонстрирует стационарно-стабильный характер концентрационной зависимости (рисунок 14, в), что обусловлено кристаллической структурой наночастиц FeCo/C-N.

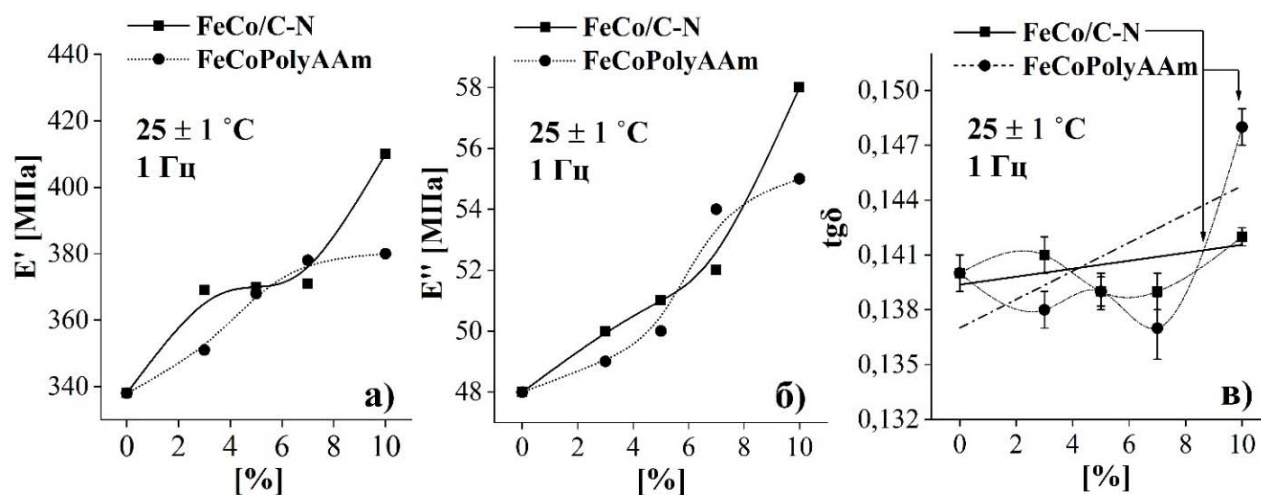


Рисунок 14 – Зависимость модуля накопления (а), модуля потерь (б) и тангенса угла механических потерь (в) от концентрации наполнителей для композитов

3.7. Магнитные свойства материалов. Установлено, что биметаллические наночастицы FeCo/C-N совмещают магнитные характеристики обоих металлов - высокую температуру Кюри, характерную для кобальта (до 850 °С), относительно высокие показатели остаточной намагниченности (до 1,5 эме/г), намагниченности насыщения (до 10 эме/г) и коэрцитивной силы (до 120 Э)

характерные для железа.

Исследование магнитных свойств нанокompозитов в матрице ПЭВД (рисунок 15) показало, что для образцов с содержанием 7 масс. % FeCo/C-N наблюдается наибольшая величина коэрцитивной силы до 114,5 Э с сохранением динамики роста остаточной намагниченности и намагниченности насыщения. Образец с 10 масс. % FeCo/C-N в ПЭВД показал значительное увеличение остаточной намагниченности и намагниченности насыщения. При этом, коэрцитивная сила материала не возросла и составила 110-112 Э. Образцы FeCoPolyAAm/ПЭВД не проявляли магнитных свойств.

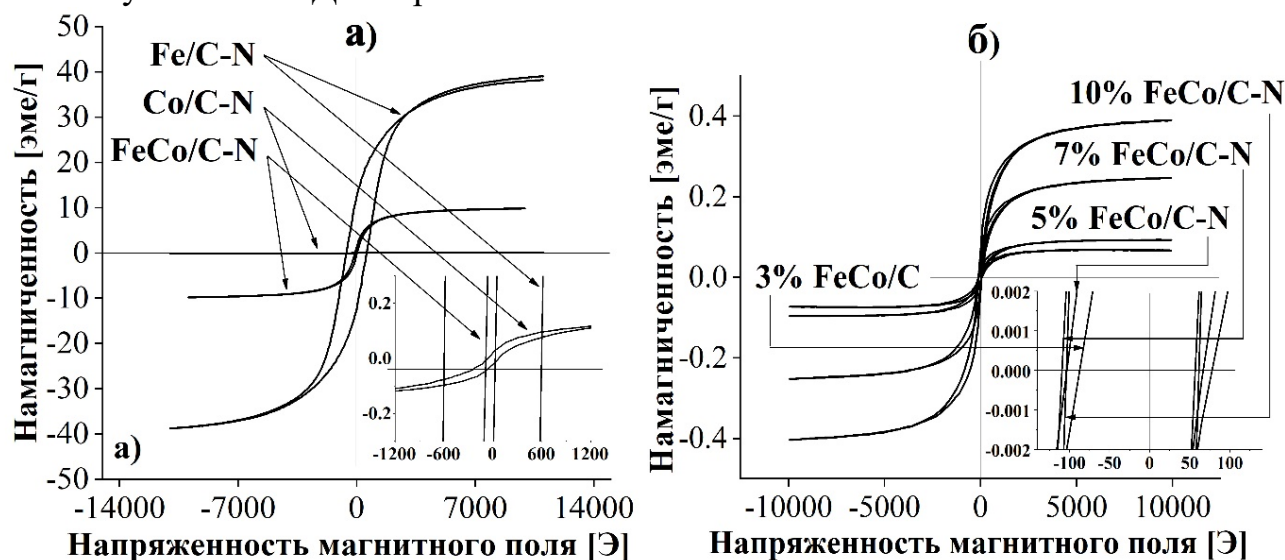


Рисунок 15 – Петли гистерезиса для нанокompозитов FeCo/C-N, Fe/C-N, Co/C-N (а) и наноматериала FeCo/C-N/ПЭВД (б), измеренные при 300 К в магнитном поле 15000 Э

Анализ характера и формы кривых наночастиц FeCo/C-N и композитов на их основе показал, что магнитный гистерезис, полученный вибрационной магнитометрией образца FeCo/C-N, соответствует 2 типам магнетизма, а именно ферромагнетизму с незначительным проявлением суперпарамагнетизма, на что указывают предельно узкая петля гистерезиса, повышенная намагниченность насыщения и предельно близкие к нулю значения остаточной намагниченности.

3.8. Реологические свойства суспензий FeCo/C-N/ПАО. Анализ вязкости суспензий показал, что модуль потерь (G'') превышает модуль накопления (G') во всем диапазоне амплитуд напряжений 0-100 Па, что указывает на преобладание вязких свойств суспензии над упругими. Кривые течения, полученные в ходе аппроксимации нативных кривых по математической модели, представлены на рисунке 16 (а, б).

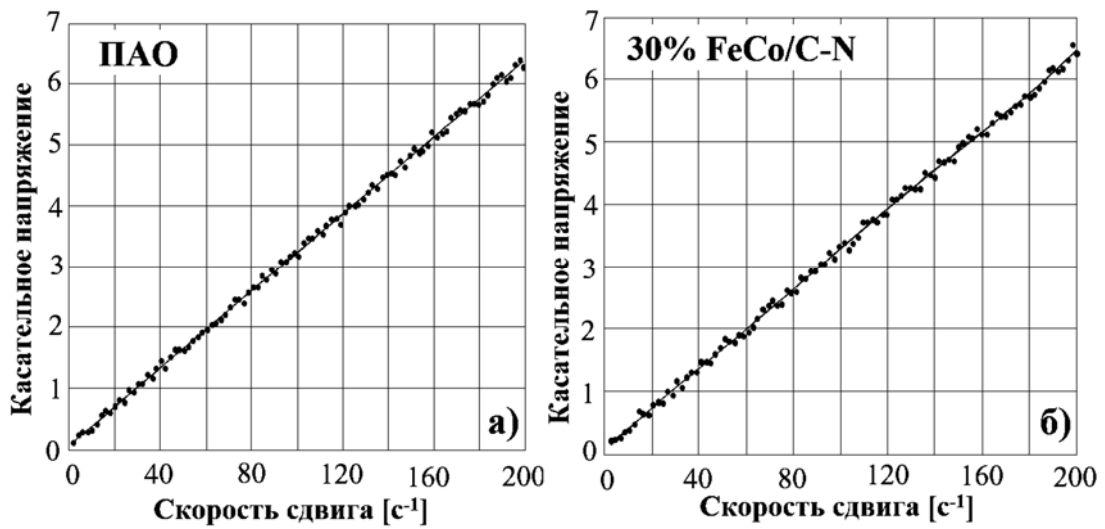


Рисунок 16 – Кривые течения, полученные в ходе аппроксимации исходных кривых по математической модели

Обнаруженные области 0,1-1 Гц интенсивного роста относительной вязкости образцов с ростом концентрации FeCo/C-N (рисунок 17а) и, напротив, уменьшения относительной вязкости (рисунок 17б) при повышении концентрации наночастиц FeCo/C-N при дальнейшем увеличении частоты от 1 до 100 Гц, позволяют прогнозировать реологическое поведение ПАО при добавлении наночастиц FeCo/C-N и определить начальные условия разработки МРЖ демпфера. Таким образом, установлено псевдопластичное поведение полученных суспензий. Известно, что при помещении таких суспензий в магнитное поле системы демонстрируют вязкопластичные свойства, что делает их пригодными для работы в функциональных устройствах.

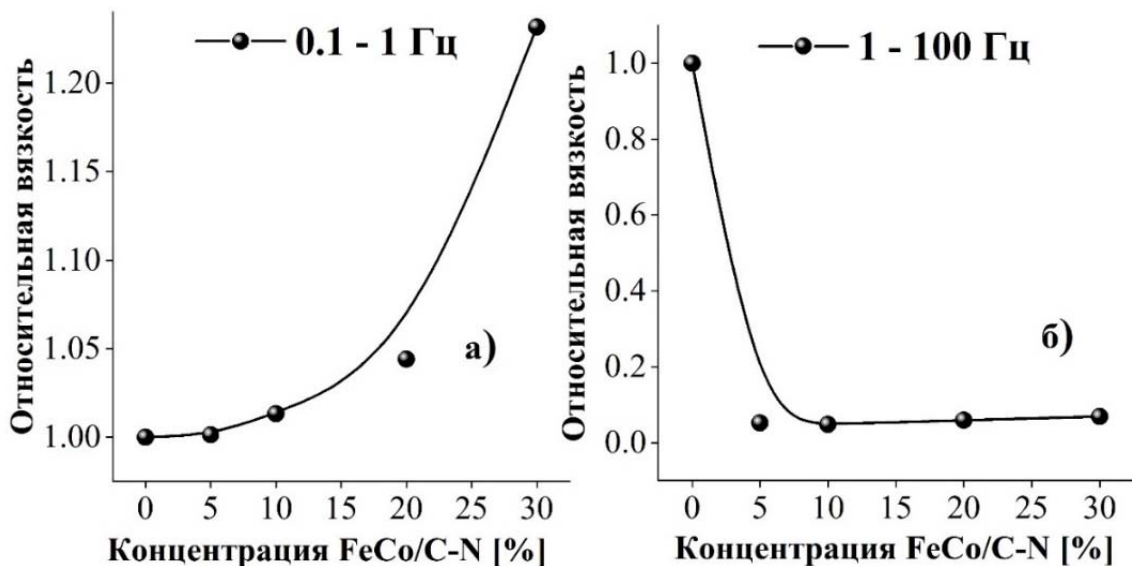


Рисунок 17 – Зависимость относительной вязкости суспензии от концентрации FeCo/C-N в диапазоне 1–100 Гц (а), зависимость относительной вязкости суспензии от концентрации FeCo/C-N в диапазоне 0,1 – 1 Гц (б)

3.9. Концепция магнитореологического демпферного устройства. Принцип работы разработанного устройства основан на перекачке предварительно полученной магнитореологической суспензии FeCo/C-N/ПАО между тремя гидравлическими камерами через калиброванные фильтры. Возврат основного поршня выполняется за счет создаваемого отрицательного давления в камерах, а также за счет вспомогательной возвратной пружины в пневматической камере и избыточного давления воздуха в ней. Подстройка демпфирования устройства осуществляется перемещением (ручным, электроприводным, гидравлическим, пневматическим методом) рамы с контуром постоянных магнитов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом полимер-опосредованного синтеза получены матрично-стабилизированные биметаллические наночастицы в N-допированной углеродной оболочке FeCo/C-N путем контролируемого термолиза Fe(III)Co(II)-акриламидных комплексов. В полученном при 400 °С нанокompозите кристаллическая наноструктурированная фаза содержит наночастицы Fe и Co со средним размером 10 нм.
2. Показано, что полученные нанокompозиционные материалы на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице полиэтилена высокого давления, изменяют основные теплофизические характеристики полимерной матрицы (температуры плавления, кристаллизации, стеклования и степень кристалличности не более чем на 7%, а также коэффициенты температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости не более чем на 12%), что указывает на влияние карбонизированной матрицы наночастиц на структуру ПЭВД. Индекс термостойкости HRI увеличивается с 237 до 241°C, что подтверждает увеличение термической устойчивости композита, наполненного 10 масс.% наночастиц, на 5% по сравнению с исходным ПЭВД.
3. Установлено, что добавление в полиэтилен металлополимерных прекурсоров FeCoPolyAAm с концентрацией 1 и 2 масс. % способствует уменьшению износа пары трения в 2,5 раза в сравнении с износом при трении полиэтилена, что коррелирует с результатами антифрикционных испытаний и позволяет применить модель многофазного сдвига.
4. Показано увеличение демпфирующей способности композиционных материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД на частоте 1 Гц и амплитуде колебаний 30 мкм. Установлено, что композитный материал, наполненный 5 масс. % наночастиц FeCo/C-N, за счет улучшенной термической стабильности в широком диапазоне температур (-150...+130°C) показывает увеличение демпфирующей способности на 8% (в диапазоне от 0,15 до 0,20 отн.ед.) по сравнению с ПЭВД и демонстрирует стационарно-стабильный характер концентрационной зависимости. Наиболее интенсивный прирост демпфирующей способности с повышением концентрации наночастиц до 10 масс.% наблюдается у композитов FeCoPolyAAm/ПЭВД в узком температурном диапазоне от 0 до 130 °С и составляет от 0,14 до 0,21 отн.ед.

соответственно.

5. Показано, что полученные наночастицы FeCo/C-N проявляют свойства ферромагнитных и суперпарамагнитных материалов, а также благодаря синергизму свойств, материалы достигают улучшенных магнитных характеристик: значения коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности M_r и намагниченности насыщения M_s составляют 120 Э, 1,5 эме/г и 10 эме/г соответственно. Композиционные материалы на основе ПЭВД матриц также являются магнитоактивными: значения H_c , M_r и M_s достигают максимума в композиционных образцах с концентрацией 7-10 масс. % наночастиц FeCo/C-N и составляют 110-114 Э и 0,06 эме/г и 0,4 эме/г соответственно.
6. Продемонстрировано, что магнитореологические жидкости на основе FeCo/C-N повышают относительную вязкость суспензии от 1 до 1,20 отн.ед в диапазоне от 0,1 до 1 Гц при максимальном наполнении 30 масс.% наночастиц, что позволяет их использовать для низкочастотных механических устройств с прецизионной подстройкой.
7. На основе реологических параметров полученных наносуспензий разработана концепция демпфирующего устройства на магнитореологической жидкости FeCo/C-N/ПАО для гашения низкочастотных колебаний с возможностью механической подстройки демпфирования.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных журналах (ВАК, Scopus, Web of Science):

1. **Айдемир Т.**, Голубева Н.Д., Шершнева И.Н., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И. Получение, строение и магнитные свойства нанокompозитов, получаемых термическим разложением Fe(III)Co(II) – сокристаллизатных комплексов // Вестник Московского авиационного института. – 2019. – Т. 26. – № 2. – С. 170-179.
2. **Aydemir T.**, Dzhardimalieva G.I., Kasymova E., Rabinskiy L.N., Tushavina O., Kydralieva K.A. Polymer-mediated Synthesis of Fe-Co Nanocrystalline Alloys: Formulation and properties // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 34. – P. 322-325. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.570.
3. **Aydemir T.**, Burlakova V.E., Droган E.G., Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E., Shershneva I.N., Kydralieva K.A. Mechanical and tribological properties of polymer materials based on heterometallic Fe (III)Co(II) polyacrylamide complexes // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – 2021. – Vol. 12. – No. 2. – P. 81-92. DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.2021039242.
4. Dzhardimalieva G.I., **Aydemir T.**, Prokofiev M.V., Golubeva N.D., Yumashev O., Bubnova M., Zarrelli M., Uflyand U., Kydralieva K.A. FeCo@N-doped nanoparticles encapsulated in polyacrylamide-derived carbon nanocages as a functional filler for polyethylene system // Chemistry Select. – 2021. – Vol. 6. – P. 8546-8559. DOI: 10.1002/slct.2021016.
5. **Aydemir T.**, Semenov N.A., Dzhardimalieva G. I., Danilin A.N., Zarrelli M.,

Ozherelkova L., Kydralieva K.A. Rheological properties of nanocomposites FeCo@C-N based on suspensions in PAO liquid phase // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2022. – Vol. 13. – No. 1. – P. 85-97. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2021039556.

6. Пат. 2 769 591, С1, Российская Федерация, МПК F16F 9/53 (2006/01). Магнитореологический демпфер / **Айдемир Т.**, Данилин А.Н., Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А., Левин Ю.К.; заявитель и патентообладатель ИПРИМ РАН. – № 2021123385; заявл. 05.08.2021; опубл. 04.04.2022, Бюл. № 10.

Тезисы докладов и материалы конференций:

1. **Айдемир Т.**, Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А. Полимеропосредованный синтез нанокристаллических сплавов Fe-Co: получение и свойства // Сборник тезисов докладов 8-ой Всероссийской научной конференции с международным участием им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского, Москва (ИПРИМ РАН), 18-19 декабря 2018. – 2018. – С. 13.
2. **Aydemir T.**, Dzhardimalieva G.I, Rabinskiy L.N., Tushavina O., Kydralieva K.A. Polymer-mediated synthesis of Fe-Co nanocrystalline alloys: formulation and properties // *Proceedings of the 12-th International Conference on Composite Science and Technology, Sorrento, Italy, May 2019*. – P. 10.
3. Dzhardimalieva G.I, **Aydemir T.**, Rabinskiy L.N., Tushavina O., Kydralieva K.A. Polymer-mediated synthesis of Fe-Co nanocrystalline alloys: formulation and properties // *Proceedings: 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-18), Moscow, Russia, June, 2019*. – P. 10.
4. **Айдемир Т.**, Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И. Полимеропосредованный синтез нанокристаллических сплавов Fe-Co и Fe-Ni: получение и свойства. XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Сборник трудов. Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2019. – С. 105.
5. **Айдемир Т.**, Шершнева И.Н., Бондаренко Р.А., Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А. Матрично-стабилизированные наночастицы оксидов Fe (III)-Co (II): получение, строение и магнитные свойства // Сборник трудов 9-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред», г. Москва (ИПРИМ РАН), 19-21 ноября 2019 г. – С. 18.
6. **Айдемир Т.**, Джардималиева Г.И., Голубева Н.Д., Кыдралиева К.А. Моно- и биметаллические наноконкомпозиты Fe и Co, полученные фронтальной полимеризацией и термолизом металлосодержащих мономеров // Сборник трудов 10-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред», г. Москва (ИПРИМ РАН), 17 ноября 2020 г. – С. 50-54.
7. **Айдемир Т.**, Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А. Моно- и

биметаллические наночастицы на основе Fe и Co, полученные фронтальной полимеризацией и последующим термолизом акриламидных комплексов. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021, 12-23 апреля 2021.