Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 1 УДК 542.973: 544.032: 546.26

МЕТОД IN SITU ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

© М. А. Казакова[1,2], Н. В. Семиколенова[1], Е. Ю. Коровин[3], С. И. Мосеенков[1], А. А. Андреев[1], А. С. Качалов[3], В. Л. Кузнецов[1,3], В. И. Сусляев[3], М. А. Мацько[1], В. А. Захаров[1]

[1] Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный университет
[3] Томский государственный университет
E-mail: mas@catalysis.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2017 г.

Выявлены особенности формирования композитных материалов на основе полиэтилена, многослойных углеродных нанотрубок и наночастиц кобальта (МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ), полученных методом in situ полимеризации. Метод in situ полимеризации базируется на полимеризации этилена на высокодисперсном Ti-содержащем катализаторе, закрепленном на поверхности МУНТ и Co/МУНТ. Показано, что данный метод позволяет добиться равномерного распределения МУНТ и Co/МУНТ в матрице полиэтилена. Определено влияние добавки МУНТ и Co/МУНТ на конечные свойства полученных композитных материалов. Введение МУНТ в состав матрицы полиэтилена приводит к увеличению удельной электропроводимости МУНТ-ПЭ композитных материалов. Такие композитные материалы могут быть использованы для получения концентратов с заданным составом для дальнейшего изготовления антистатических покрытий. Введение в матрицу полиэтилена наполнителя Co/МУНТ переводит материал в класс парамагнетиков за счет наночастиц Co, что позволяет использовать его для создания покрытий, эффективно защищающих от электромагнитного излучения.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая механическая прочность, высокая тепло- и электропроводимость, химическая стойкость, а также за счет их относительной дешевизны относятся к числу наиболее перспективных наполнителей для получения полимерных композитных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами [1-6]. Введение МУНТ в полимеры позволяет существенно улучшить их механические свойства. При этом электропроводимость таких полимерных композитов на несколько порядков выше исходных полимеров, что широко используется для получения изделий с антистатическими свойствами. Введение МУНТ в полимерную матрицу повышает теплопроводность, термостойкость и огнестойкость ряда полимеров [7–10]. Однако улучшение перечисленных выше свойств может быть достигнуто только в случае равномерного распределения углеродного наполнителя в матрице полимера [2, 11]. На равномерность распределения наполнителя в полимере существенное влияние оказывает метод получения композитного материала. Ранее [12, 13] было проведено сравнительное исследование влияния равномерности распределения МУНТ на электрофизические свойства композитных материалов МУНТ-ПЭ, полученных методами механического смешения в расплаве полимера, коагуляционного соосаждения и методом in situ полимеризации этилена с использованием катализатора Циглера–Натта, нанесенного на поверхность МУНТ. Было показано, что использование метода in situ полимеризации приводит к получению композитных материалов с более равномерным распределением МУНТ в матрице полиэтилена (ПЭ) по сравнению с другими методами. Исследование электрофизических свойств композитных материалов показало, что равномерное распределение МУНТ в полиэтилене обеспечивает высокие значения проводимости, которые

коррелируют с высокими значениями комплексной диэлектрической проницаемости.

Кроме того, метод in situ полимеризации может быть использован для получения полимерных композитных материалов, содержащих МУНТ, модифицированных различными соединениями. Например, дополнительная модификация МУНТ наночастицами 3*d*-металлов (Co, Fe и их сплавами) открывает возможности для получения композитных материалов, которые могут найти применение в качестве покрытий, эффективно поглощающих микроволновое излучение [14–17].

В данной работе композитные материалы МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ были получены методом in situ полимеризации этилена на Ti-содержащем катализаторе, закрепленном на поверхности МУНТ и Co/МУНТ систем. Было проведено сравнительное исследование влияния добавок МУНТ и Co/МУНТ на электрофизические свойства конечных композитных материалов.

Экспериментальная часть

Синтез и постобработка МУНТ. МУНТ были получены методом каталитического газофазного разложения этилена на поверхности Fe–Co катализатора при температуре 680°C. Более подробно особенности получения МУНТ описаны в работах [18–20]. Полученные МУНТ характеризуются средним диметром 9.7 нм (по данным метода просвечивающей электронной микроскопии), удельной площадью поверхности 265 $м^2 \cdot г^{-1}$ (по данным метода БЭТ). Очистку полученных образцов МУНТ от следов катализатора проводили путем кипячения в 15%-ной соляной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Функционализацию поверхности МУНТ с целью увеличения их сорбционной емкости по отношению к водным растворам солей металлов за счет прививки карбоксильных групп к поверхности МУНТ проводили путем кипячения в концентрированной азотной кислоте (ос.ч., Реахим) в течение 2 ч. После окислительной обработки МУНТ промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Окисленные МУНТ были обозначены как МУНТ-Ox. Для определения кислородсодержащих групп на поверхности окисленных МУНТ использовали метод обратного кислотно-основного титрования, описанный Боэмом [21]. По результатам титриметрического анализа концентрация кислородсодержащих групп составляла 2.4 групп/$нм^2$. Удельная площадь поверхности МУНТ после окисления — 260 $м^2 \cdot г^{-1}$.

Дезагрегирование МУНТ с целью достижения более равномерного распределения в составе матрицы полиэтилена проводили с использованием планетарной мельницы серии АГО-2, разработанной в ИХТТМ СО РАН. Средняя длина размолотых МУНТ составила около 400 нм (длина МУНТ изменялась в интервале 100–3000 нм, что определяли по снимкам ПЭМ при нанесении суспензий МУНТ из N,N-диметилформамида [22]).

Модификация МУНТ частицами металлического Co. Образцы Co/МУНТ были получены методом пропитки по влагоемкости водными растворами нитрата Co(II) [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.)] заданной концентрации [16, 23]. Образцы после пропитки выдерживали при комнатной температуре в течение 4 ч и затем сушили при температуре 110°C в течение 12 ч. Порции полученных образцов по 0.7–1 г прокаливали в токе аргона (200 $мл \cdot мин^{-1}$) при температуре 350°C в течение 4 ч. Был получен образец с содержанием 21 мас% Co в виде Co_3O_4. Далее навеску прокаленного образца массой 1 г загружали в стеклянный реактор проточного типа и продували в токе аргона 60 $мл \cdot мин^{-1}$ в течение 5 мин. Затем отключали подачу аргона и подавали поток водорода со скоростью 50 $мл \cdot мин^{-1}$, нагревали до температуры 400°C со скоростью 3 $град \cdot мин^{-1}$ и выдерживали при 400°C в течение 4 ч. После охлаждения восстановленный образец продували аргоном в течение 20 мин, затем пересыпали в стеклянную ампулу, которая в дальнейшем была герметично запаяна для предотвращения попадания воздуха.

Приготовление каталитических систем и получение композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ методом in situ полимеризации. Образец МУНТ массой 1 г помещали в трехгорлый стеклянный реактор и сушили в вакууме при 250°C в течение 4 ч. Затем охлаждали до комнатной температуры и заполняли реактор аргоном. В случае использования восстановленного образца Co/МУНТ (содержание Co 21 мас%, 1 г) его перегружали в токе аргона из стеклянной ампулы в реактор без контакта с атмосферой и предварительной сушки. Далее к образцам МУНТ и Co/МУНТ приливали 50 мл гептана. При интенсивном перемешивании в токе аргона добавляли раствор MgEtBu в гептане (0.9 $моль \cdot л^{-1}$) из расчета 0.8 $ммоль \cdot г^{-1}$ МУНТ или Co/МУНТ и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего реакционная смесь отстаивалась в течение 12 ч. Далее жидкую фазу под давлением аргона через сифон декантировали, осадок дважды промывали чистым гептаном. К промытому образцу МУНТ/MgEtBu или Co/МУНТ/MgEtBu

приливали 50 мл гептана и при интенсивном перемешивании прибавляли 5 мл раствора $TiCl_4$ в гептане (0.08 ммоль $TiCl_4$/мл, 0.4 ммоль Ti/г МУНТ). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 30 мин, после чего отстаивали осадок и дважды промывали катализатор чистым гептаном. Полученные катализаторы содержали 1.2 мас% Mg, 1.5% Ti для катализатора МУНТ/MgEtBu/$TiCl_4$ и 1.6% Mg, 3.3% Ti для Co/МУНТ/MgEtBu/$TiCl_4$ (определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой). Далее к катализатору в токе аргона приливали 230 мл гептана и проводили диспергирование катализатора с использованием ультразвуковой обработки. Для этого реактор с суспензией катализатора помещали в ультразвуковую ванну («Сапфир», 1.3 л) и проводили диспергирование под воздействием ультразвука в течение 30 мин до образования устойчивой суспензии. Подготовленную суспензию катализатора (0.8 г) в атмосфере аргона вводили в стальной реактор полимеризации (1 л), предварительно осушенный вакуумированием при 80°C. Добавляли сокатализатор — триэтилалюминий (ТЭА) (1.1 ммоль), при перемешивании нагревали реакционную смесь до температуры 70°C и подавали этилен. Реакцию вели до получения заданного количества полимера, обеспечивающего необходимую концентрацию МУНТ и Co/МУНТ в полимере. Условия полимеризации для каждого опыта приведены в табл. 1. Полученный продукт дважды промывали гептаном и сушили до постоянной массы.

Характеризация композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ. Равномерность распределения МУНТ и Co/МУНТ в матрице полиэтилена оценивали с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, JEM-2010 JEOL).

Анализ полученных композитных материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC 204 F1 (Netzsch, Германия) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83 в атмосфере аргона (скорость потока 30 мл·мин$^{-1}$) в закрытых алюминиевых тиглях объемом 25 мкл. Прибор откалиброван в соответствии с работами [24, 25]. Калибровку прибора осуществляли по стандартным образцам – индию и цинку (Aldrich). Съемка образца осуществлялась по программе плавление–кристаллизация–плавление в температурном интервале 25–180°C со скоростью 10 град·мин$^{-1}$. Температуру $T_{пл}$ и энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$ определяли по данным второго плавления. Расчет $\Delta H_{пл}$ проводили с учетом содержания МУНТ в образце. Степень кристалличности X рассчитывали по формуле

$$X = (\Delta H_{пл}/290)\cdot 100\%,$$

где $\Delta H_{пл}$ — энтальпия плавления образца (Дж·г$^{-1}$), 290 — энтальпия для идеального полиэтилена со степенью кристалличности 100%.

Измерения электропроводимости композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ проводили с использованием пикоамперметра/источника напряжения Keithley 6487 с измерительной камерой Keithley 8009. Измерения удельной объемной проводимости композитных материалов проводили по стандартной процедуре ASTM D-257. Толщина образца варьировалась в интервале 0.47–0.6 мм.

Измерения частотных зависимостей электромагнитных параметров (коэффициентов отражения R, прохождения T и поглощения A) в интервале 10 МГц–18 ГГц для композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ проводили с использованием векторного анализатора цепей N5247A фирмы Agilent Technologies в коаксиальном тракте N типа. Спектры комплексных значений диэлектрической и магнитной проницаемостей (КДП и КМП соответственно) рассчитывали для плоского образца при нормальном падении электромагнитной волны.

Обсуждение результатов

Кобальт в качестве модифицирующей добавки был выбран за счет его уникальных магнитных свойств, таких как высокая намагниченность насыщения и большое значение магнитной проницаемости. Высокие значения полей магнитной кристаллографической анизотропии кобальта и материалов на его основе сдвигают область активного взаимодействия с электромагнитным полем в СВЧ диапазон, где они находят широкое применение для создания покрытий, эффективного отражающих электромагнитное излучение [26]. Таким образом, модификация композитного материала на основе МУНТ частицами Co позволит не только оптимизировать такие параметры, как коэффициенты отражения и прохождения, но и применить данный материал на металлической поверхности, на которой при отражении электромагнитной волны образуется пучность магнитного поля.

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения для образца 21% Co/МУНТ, а также данные распределения частиц кобальта по размерам, расположенных в струк-

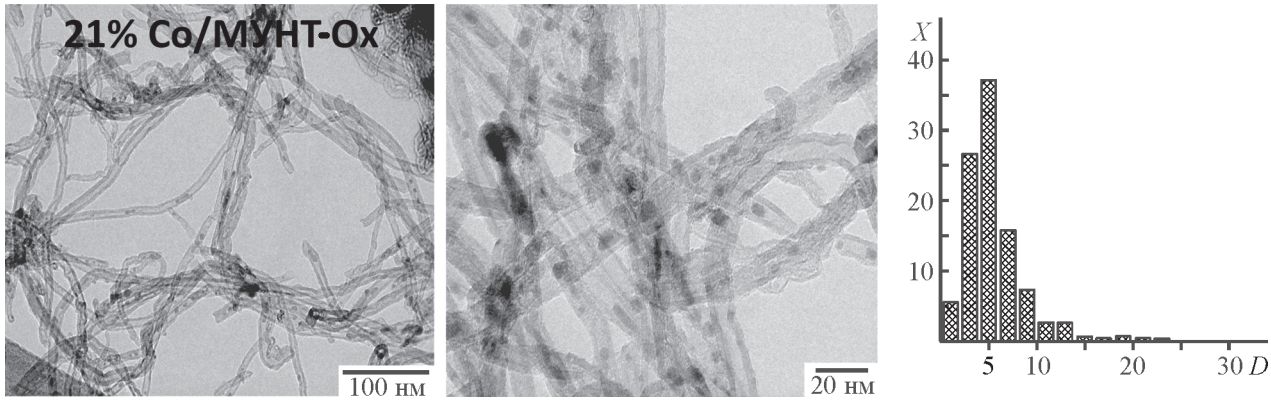

Рис. 1. ПЭМВР изображения для образца 21% Co/МУНТ и данные распределения X частиц Co по размерам D (нм) (для расчета распределения брали частицы Co, расположенные во внутренних каналах МУНТ и на их поверхности).

туре МУНТ. Было показано, что при содержании в образце 21 мас% Co частицы Co^0 присутствуют в основном внутри каналов МУНТ с размером 3–5 нм (их размер лимитирован внутренним диаметром МУНТ). Небольшая часть частиц кобальта, расположенных на внешней поверхности МУНТ, имеет размер 20–30 нм.

В табл. 1 представлены основные условия получения композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ. Из представленных данных видно, что введение металлических частиц в структуру МУНТ приводит к снижению каталитической активности в реакции полимеризации, что, по-видимому, происходит за счет блокировки частицами Co дефектных центров в структуре МУНТ и приводит к изменению закрепления Ti-содержащего катализатора полимеризации на поверхности Co/МУНТ систем в отличие от МУНТ.

Согласно данным ДСК (рис. 2, табл. 2) введение систем МУНТ и Co/МУНТ в матрицу полиэтилена приводит к снижению температуры плавления полимера на 3–4° и степени кристалличности на 10–15% по сравнению с данными для чистого полиэтилена. Вместе с тем следует отметить, что значения температуры плавления и степени кристалличности достаточно высокие, при этом форма пиков плавления и кристаллизации на кривых ДСК близка к соответствующим формам пиков чистого полиэтилена. Это позволяет

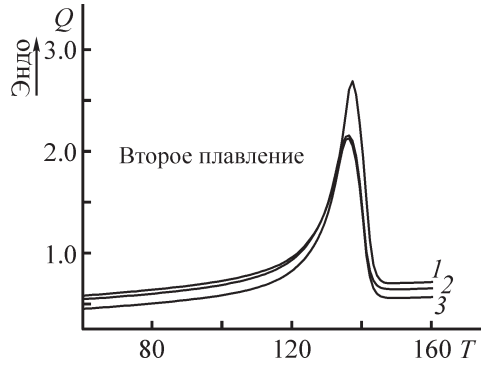

Рис. 2. Сравнение кривых второго плавления (данные ДСК) для образцов исходного полиэтилена (*1*), МУНТ-ПЭ (*2*), а также образца 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ (*3*).

Q — тепловой поток (мВт·мг$^{-1}$), T — темпратура (°C).

Таблица 1

Условия получения композитов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ методом in situ полимеризации (температура полимеризации 70°C)

Образец	Условия полимеризации		∑ выход ПЭ + МУНТ, г	Содержание ПЭ, г	Активность, г ПЭ/(г Ti·атм·мин)	Состав композита, %		
	$P_{C_2H_4}$, атм	τ, мин				ПЭ	МУНТ или Co/МУНТ	Co
МУНТ-ПЭ	2	3	9.9	9.1	102	91	9	—
Co/МУНТ-ПЭ	1	14	8.5	7.7	55	90.5	9.5	2

Таблица 2

Характеристики ДСК для образцов композитных материалов

Образец	$T_{пл}$, °C	Степень кристалличности X, %
Исходный ПЭ	138.6	69
9% МУНТ-ПЭ	135.1	60.1
9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ	135.6	50.4

сделать вывод о том, что введение систем МУНТ и Co/МУНТ в полиэтилен не приводит к значительному разупорядочению его кристаллической структуры.

Фотографии, иллюстрирующие распределение образцов МУНТ и Co/МУНТ в матрице полиэтилена, представлены на рис. 3.

Из данных ПЭМ следует, что МУНТ хорошо смачиваются молекулами ПЭ, о чем свидетельствует образование пленок полимера на поверхности трубок без наличия четко выраженных капель. Контактные углы не были зарегистрированы, что соответствует высоким значениям работы адгезии полимера к поверхности трубок. В случае образца 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ на снимках ПЭМ высокого разрешения наблюдаются дисперсные частицы Co размером 3-5 нм, расположенные в каналах нанотрубок.

Равномерность распределения МУНТ в полимерах можно также характеризовать исходя из измерений их электрической проводимости. Равномерному распределению МУНТ в матрице полимера соответствует

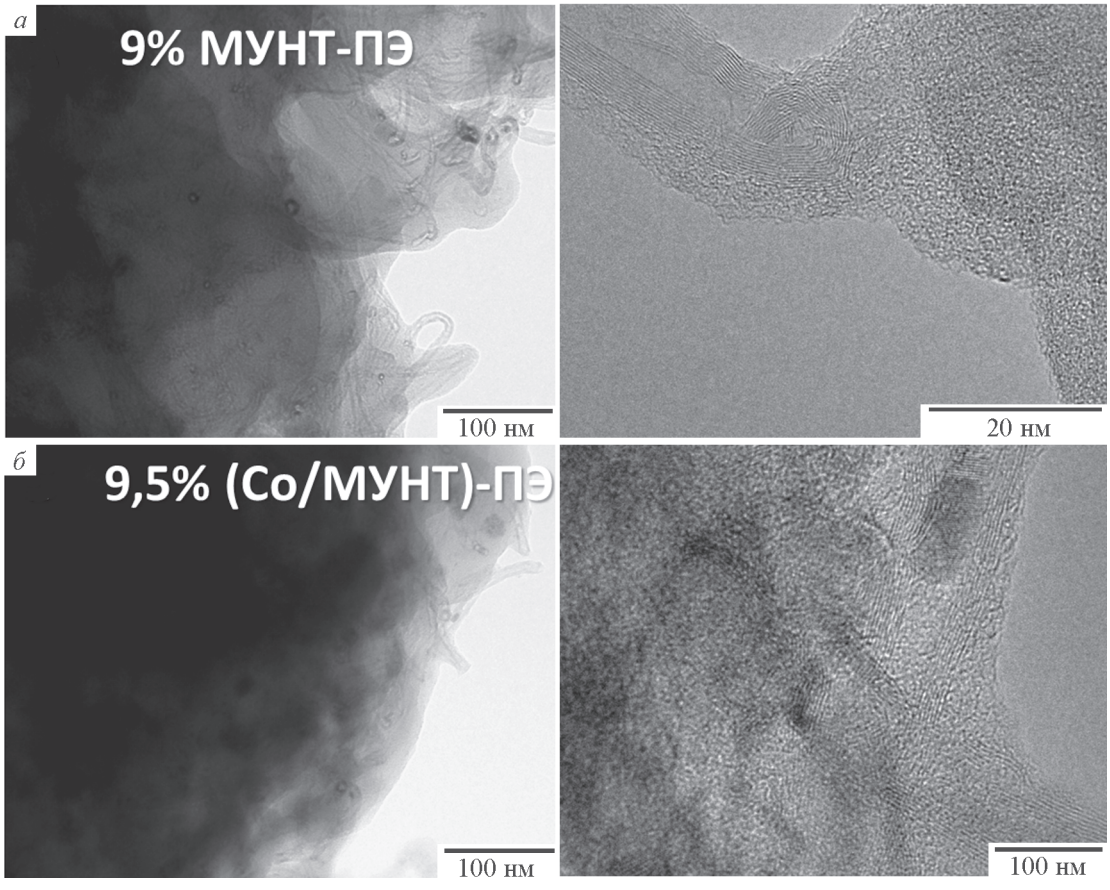

Рис. 3. ПЭМ изображения для образцов композитных материалов 9% МУНТ-ПЭ (*а*) и 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ (*б*), полученных методом in situ полимеризации.

Таблица 3

Влияние состава полимерного композитного материала на электропроводимость

Образец	Содержание МУНТ, мас%	Содержание Co, мас%	Объемное сопротивление, Ом·см
Исходный ПЭ	—	—	$\sim 10^{18}$
9% МУНТ-ПЭ	9	—	$4.90 \cdot 10^{7}$
9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ	7.5	2	$1.62 \cdot 10^{8}$

более низкое объемное сопротивление композита за счет увеличения количества токопроводящих путей в объеме композита. Результаты измерений для ряда образцов приведены в табл. 3.

При введении наночастиц кобальта в композитный материал наблюдается увеличение объемного сопротивления по сравнению с образцом, содержащим в качестве добавки МУНТ. Это объясняется тем, что за счет введения Co снижается общее содержание МУНТ в образце, обеспечивающих его электропроводимость, несмотря на близкое содержание добавки в целом (9 и 9.5 мас%).

Электромагнитные свойства композитных материалов МУНТ/ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ. На рис. 4 показаны вариации действительной ε′ и мнимой ε″ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε_r, а также действительной μ′ и мнимой μ″ частей комплексной магнитной проницаемости μ_r для композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ в частотном диапазоне 10 МГц–18 ГГц. Как показано на рис. 4, *а*, значения ε′ и ε″ ε_r для образца МУНТ-ПЭ практически совпадают со значениями ε′ и ε″ ε_r для образца Co/МУНТ-ПЭ.

Небольшое различие в значениях ε_r для двух видов композитов может быть связано с различным содержанием МУНТ в образцах (9 и 7.5 мас%), а также вкладом наночастиц Co, расположенных во внутренних каналах МУНТ. Диэлектрические свойства образца Co/МУНТ-ПЭ, как правило, обусловлены снижением удельного сопротивления и собственной электрической дипольной поляризации [27]. На частотной зависимости магнитной проницаемости (рис. 4, *б*) в области 5–6 ГГц наблюдается увеличение мнимой части магнитной проницаемости и уменьшение действительной, что связано с естественным ферромагнитным резонансом. Изменения составляющих КМП в области резонанса невелики, что связано с малой общей массой частиц кобальта, которые распределены в объеме материала. Однако в высокочастотной области электромагнитный отклик от

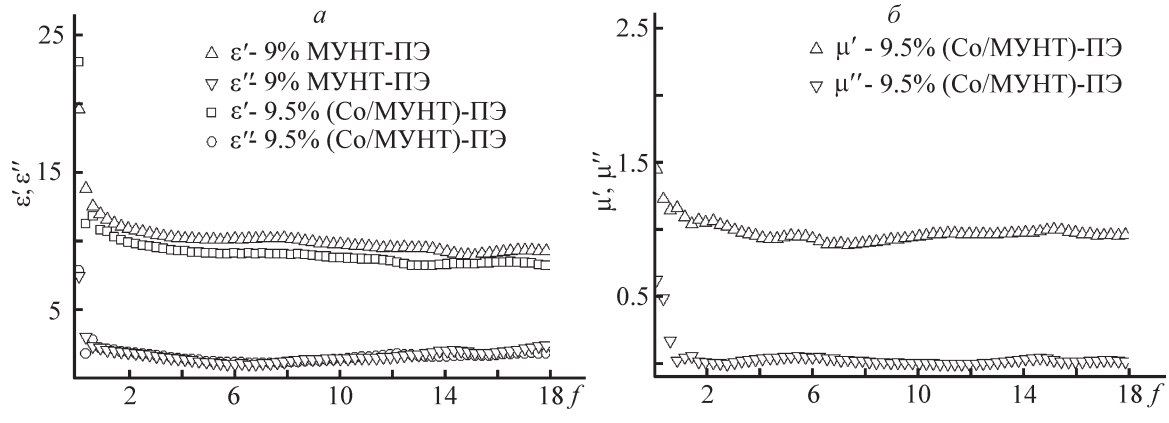

Рис. 4. Зависимости действительной ε′ и мнимой ε″ части комплексной диэлектрической проницаемости ε_r для образцов композитных материалов 9% МУНТ-ПЭ и 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ в диапазоне частот 10 МГц–18 ГГц (*а*) и зависимости действительной μ′ и мнимой μ″ части комплексной магнитной проницаемости μ_r для образца 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ в диапазоне частот 10 МГц–18 ГГц (*б*).

f — частота (ГГц); то же для рис. 5.

покрытия на проводящей поверхности чувствителен к отличию магнитных свойств от воздушной среды.

Варьируя содержание частиц Co в структуре МУНТ, появляется возможность регулировать КМП композитных материалов, а значит, управлять электромагнитным откликом, что расширяет дальнейшие сферы применения материала, поскольку амплитуды и фазы электромагнитного отклика зависят от соотношения ε и μ [28]. Составляющие электромагнитного отклика для композитных материалов рассчитывали по величинам измеренных значений КДП и КМП, приведенных на рис. 5, *а*, *б* для разной толщины и в двух случаях расположения образца — в свободном пространстве и на металлической поверхности.

Для плоского образца, расположенного в свободном пространстве при нормальном падении электромагнитной волны, коэффициенты R и T вычисляли по формулам [29]

$$R = \frac{\rho(1-e^{-2i\gamma d})}{1-\rho^2 e^{-2i\gamma d}}, \quad (1)$$

$$T = \frac{\rho(1-\rho^2)e^{-i\gamma d}}{1-\rho^2 e^{-2i\gamma d}}, \quad (2)$$

где $\rho = (Z - 1)/(Z + 1)$ — коэффициент отражения от передней грани образца, $Z = (\mu/\varepsilon)^{0.5}$ — волновое сопротивление, $\gamma = k_0(\mu\varepsilon)^{0.5}$ — постоянная распро-

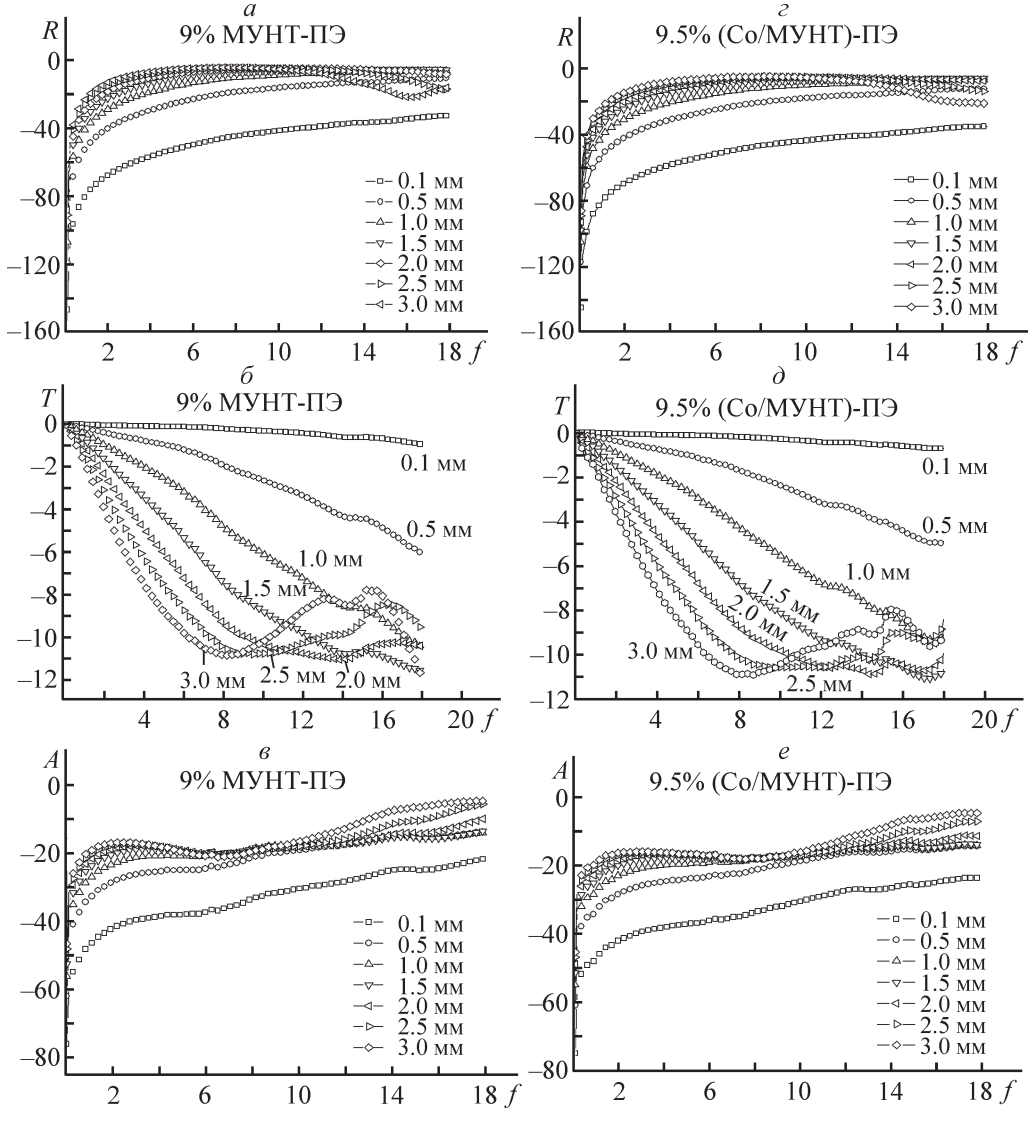

Рис. 5. Частотные зависимости коэффициентов отражения R (дБ), прохождения T (дБ) и поглощения A (дБ) для образцов композитных материалов 9% МУНТ-ПЭ (*а–в*) и 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ (*г–е*) для различной толщины образцов.

странения электромагнитной волны в слое магнитодиэлектрика, $k_0 = \omega/c$ — волновое число свободного пространства, c — скорость света, $\omega = 2\pi f$, f — частота электромагнитного излучения, d — толщина слоя.

Для слоя магнитодиэлектрика, расположенного на идеально проводящей поверхности [29],

$$R = \frac{\rho - e^{-2i\gamma d}}{1 - \rho e^{-2i\gamma d}}. \qquad (3)$$

Как показано на рис. 5, *а–г*, кривые представляют собой вариации коэффициентов отражения, прохождения и поглощения для образцов композитных материалов 9% МУНТ-ПЭ и 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ, измеренных в свободном пространстве в частотном диапазоне 10 МГц–18 ГГц. Для обоих образцов наблюдаются схожие зависимости коэффициентов отражения, прохождения и поглощения в зависимости от толщины образца в частотном диапазоне 10 МГц–18 ГГц. Увеличение толщины приводит к увеличению значения коэффициента отражения и уменьшению значения коэффициента прохождения.

Как и следовало ожидать, в свободном пространстве значение электромагнитного отклика для композитных материалов двух видов близко по величине, что связано с относительно невысоким значением величины комплексной магнитной проницаемости.

Однако при толщине образца композитного материала (Co/МУНТ)-ПЭ, равной 3 мм (рис. 5, *б*, *д*), в диапазоне 6 ГГц–16 ГГц наблюдается более плавное поведение коэффициента отражения. Данный факт, по-видимому, связан с лучшим согласованием отражения от передней грани за счет добавки магнитной фазы, так как эта величина определяется соотношением $Z = (\mu/\varepsilon)^{0.5}$.

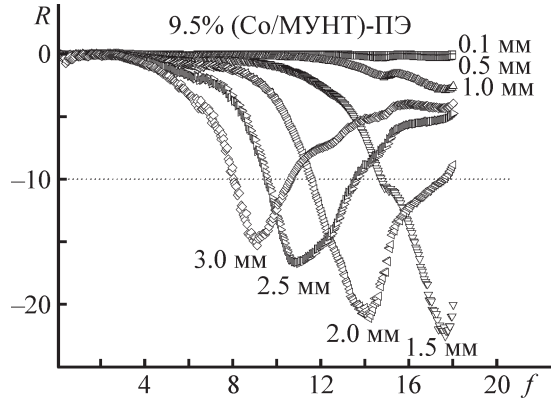

Рис. 6. Зависимости коэффициентов отражения R (дБ) для образца 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ, расположенного на металлической поверхности, от частоты f (ГГц) для различной толщины образца.

Известно, что на металлической поверхности наблюдается максимальное взаимодействие магнитных материалов с электромагнитным полем, так как на проводящей поверхности электрическая составляющая электромагнитного поля равна нулю, а магнитная, напротив, максимальна. В связи с этим проведен расчет спектров отражения образца композитного материала 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ, расположенного на металлической поверхности, в зависимости от толщины образца (рис. 6).

Из результатов, представленных на рис. 6, видно, что увеличение толщины образца приводит к сдвигу минимума коэффициента отражения в область более низких частот, что объясняется проявлением интерференционных свойств. Основные параметры, характеризующие область эффективного взаимодействия электромагнитного излучения с образцом композитного материала 9.5% (Co/МУНТ)-ПЭ, приведены в табл. 4.

При толщине образца менее 1.5 мм область эффективного взаимодействия (определяемая по минимуму

Таблица 4

Влияние толщины образца композитного материала Co/МУНТ-ПЭ на область эффективного взаимодействия

Толщина, мм	R_{min}, дБ	f при R_{min}, ГГц	Δf по уровню –10 дБ, ГГц
1.5	–23	17.6	—
2	–21	21.1	6.5
2.5	–17	10.8	4
3	–15	9	2.8

коэффициента отражения) лежит выше 18 ГГц. Кроме того, при толщине образца 1.5 мм наблюдается минимальная величина коэффициента отражения.

Таким образом, покрытия на основе полимерных композитных материалов, содержащие наночастицы кобальта, могут быть использованы в качестве эффективных материалов, снижающих уровень электромагнитного излучения, а также для обеспечения электромагнитной совместимости в широком диапазоне частот в зависимости от состава и толщины образца.

Выводы

1. Метод in situ полимеризации позволяет получать полимерные композитные материалы с различными добавками (МУНТ и Co/МУНТ), сохраняя свойства каждой составляющей в неизменном виде. Показано, что в образце Co/МУНТ наночастицы металлического Co расположены в основном во внутренних каналах МУНТ со средним размером 3–5 нм.

2. Исследованы спектры электромагнитного отклика и электромагнитных параметров композитных материалов МУНТ-ПЭ и Co/МУНТ-ПЭ в диапазоне частот 10 МГц–18 ГГц. Показано, что для случая расположения материала на проводящей поверхности минимальное отражение составляет –23 дБ на 17.6 ГГц, максимальная ширина полосы отражения по уровню –10 дБ составляет 6.5 ГГц при толщине образца 2 мм. В свободном пространстве влияние магнитной фазы выражается в лучшем согласовании волнового сопротивления образца со свободным пространством и соответственно в плавной зависимости от частоты коэффициента прохождения.

3. Таким образом, варьирование соотношений компонентов Co:МУНТ в составе композитного материала открывает возможность получения композитных материалов для различных приложений. Композитные материалы МУНТ-ПЭ могут найти применение для получения изделий с антистатическими свойствами. Введение наночастиц кобальта в состав композитного материала приводит к увеличению значений комплексной магнитной проницаемости, за счет чего данные композиты могут быть использованы в качестве эффективных материалов, слабо отражающих электромагнитное излучение при расположении на проводящей поверхности, а также для обеспечения электромагнитной совместимости в широком интервале частот.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00494 мол_а.

Список литературы

[1] *De Volder M. F., Tawfick S. H., Baughman R. H. et al.* // Science. 2013. V. 339. N 6119. P. 535–539.
[2] *Khan W., Sharma R., Saini P.* // Carbon Nanotubes — Current Progress of Their Polymer Composites / Eds M. R. Berber, I. H. Hafez. InTech: Rijeka, 2016. P. 504.
[3] *Harris P. J. F.* // Int. Mater. Rev. 2004. V. 49. N 1. P. 31–43.
[4] *Qian H., Greenhalgh E. S., Shaffer M. S. P. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. N 23. P. 4751–4762.
[5] *Baibarac M., Gomez-Romero P.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. N 2. P. 289–302.
[6] *Mazov I. N., Kuznetsov V. L., Moseenkov S. I. et al.* // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. N 1. P. 18–23.
[7] *Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K. et al.* // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. N 3. P. 357–401.
[8] *Tarlton T., Sullivan E., Brown J. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. N 8. P. 085103.
[9] *Namasivayam M., Shapter J.* // J. Compos. Mater. 2017. V. 51. N 26. P. 3657–3668.
[10] *Maziyar S., Hassan S.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2014. V. 64. N 1. P. 012001.
[11] *Beyou E., Akbar S., Chaumont P. et al.* // Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites / Eds S. Suzuki. InTech: Rijeka, 2013. P. 548.
[12] *Kazakova M. A., Kuznetsov V. L., Semikolenova N. V. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2014. V. 251. N 12. P. 2437–443.
[13] *Кузнецов В. Л., Семиколенова Н. В., Микенас Т. Б. и др.* // Катализ в пром-сти. 2016. Т. 16. № 4. С. 13–19.
[14] *Zhao D.-L., Zhang J.-M., Li X. et al.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 505. N 2. P. 712–716.
[15] *Zhang D., Xu F., Lin J. et al.* // Carbon. 2014. V. 80. P. 103–111.
[16] *Andreev A. S., Kazakova M. A., Ishchenko A. V. et al.* // Carbon. 2017. V. 114. P. 39–49.
[17] *Fang J., Wang Y., Wei W. et al.* // RSC Advances. 2016. V. 6. N 6. P. 4695–4704.
[18] *Kuznetsov V. L., Bokova-Sirosh S. N., Moseenkov S. I. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2014. V. 251. N 12. P. 2444–2450.
[19] *Bokova-Sirosh S. N., Kuznetsov V. L., Romanenko A. I. et al.* // J. Nanophoton. 2016. V. 10. N 1. P. 012526 (012521–012510).
[20] *Andreev A. S., Krasnikov D. V., Zaikovskii V. I. et al.* // J. Catal. 2018. V. 358. P. 62–70.
[21] *Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 17. P. 6272–6280.
[22] *Михеев Г. М., Кузнецов В. Л., Михеев К. Г. и др.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 7. С. 43–50 (*Mikheev G. M., Kuznetsov V. L., Mikheev K. G. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. N 4. P. 337–340).
[23] *Шуваева М. А., Литвак Г. С., Варнек В. А. и др.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 910–913 (*Shuvaeva M. A., Litvak G. S., Varnek V. A. et al.* // Kinet. Catal. 2009. V. 50. N 6. P. 874–877).

[24] *Drebushchak V. A*. // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 76. N 3. P. 941–947.
[25] *Drebushchak V. A*. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. N 1. P. 213–218.
[26] *Naiden E. P., Zhuravlev V. A., Minin R. V. et al*. // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2015. V. 24. N 3. P. 148–151.
[27] *Kaynak A., Polat A., Yilmazer U*. // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. N 10. P. 1195–1206.
[28] *Giannakopoulou T., Kontogeorgakos A., Kordas G*. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 263. N 1. P. 173–181.
[29] *Zhuravlev V. A., Suslyaev V. I., Korovin E. Yu. et al*. // Mater. Sci. Appl. 2014. V. 5. N 11. P. 803–811.