

УДК 541.64:541.64:546.73:539.3

ТВЕРДОФАЗНЫЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ¹

© 2004 г. А. И. Александров*, А. Ю. Кармилов*, И. А. Александров*, С. Н. Чвалун*,
И. Ю. Метленкова*, Е. В. Тальянова*, Е. С. Оболонкова*, А. И. Прокофьев**

* Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

** Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 18.09.2003 г.

Принята в печать 02.02.2004 г.

Рассмотрен механохимический синтез наноразмерных частиц Со при воздействии импульсов упругих волн на твердофазные образцы. Смеси ПЭНП + CoCl₂ · 6H₂O + S подвергали твердофазной экструзии, чтобы в результате интенсивных процессов массопереноса в полимерной матрице создать распределение реагентов типа закапсулированных в полимерной матрице механически активированных исходных реагентов. Далее из проэкструдированных порошков путем термопрессования при 380 К получали пластины толщиной 0.1 мм, которые подвергали воздействию импульсов упругих волн. Методами ферромагнитного резонанса, электронной микроскопии и рентгеновской дифракции доказано образование наноразмерных частиц Со. Установлено, что накопление наноразмерных частиц Со в образцах одинакового состава зависит от давления во фронте упругой волны. Показано, что коэрцитивная сила образующихся наноразмерных частиц Со зависит от концентрации соли, введенной в ПЭ, и изменяется в пределах 5–15 мТл. Размеры наноразмерных частиц Со находятся в интервале 2–200 нм с максимумом распределения, приходящимся на частицы с диаметром 10–40 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Н.С. Ениколоповым с сотр. в 1991 г. был предложен метод исследования твердофазных химических реакций воздействием импульсов упругих волн на образцы, находящиеся под высоким давлением [1]. Была разработана установка, схема которой представлена на рис. 1. Импульсы упругих волн возбуждали в стальном волноводе 3 (рис. 1) реологическим взрывом, наступающим при одностороннем сжатии пластинок полимера (ПЭ, ПС, ПП); далее импульсы поступали в образец. Видно, что образец подвергали одновременно и одностороннему сжатию в замкнутом объеме в стальной обойме между стальными волноводами 3 и 3' и воздействию импульсов упругих волн.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33060).

E-mail: aleks@ispmt.ru (Александров Алексей Иванович).

Давление, при котором происходит реологический взрыв (p_{pb}) связано с толщиной пластинки полимера H уравнением $p_{pb} \sim b/H$, где константа b зависит от вида полимера. Таким образом, меняя толщину пластинки полимера и его тип (ПЭ, ПС и т. д.) можно изменять p_{pb} в пределах 0.2–3.0 ГПа, а также подбирать толщину образца такой, при которой он полностью зажимается между стальными волноводами; иными словами, не происходит взрыва самого образца. При этом в стальном волноводе 3 (рис. 1) возбуждается упругая волна. Ее осцилограмма снята с помощью планарного пьезодатчика 6 (рис. 1) и приведена на рис. 2. Видно, что первый фронт волны – это разгрузка, а далее следует колебательный процесс упруго-волнового воздействия. Основная полоса частот упругих волн, возбуждаемых в стальном волноводе реологическим взрывом полимеров при $p_{pb} = 0.2$ –3.0 ГПа, лежит в области 100–900 кГц.

К настоящему времени с использованием этого нового экспериментального подхода проведен

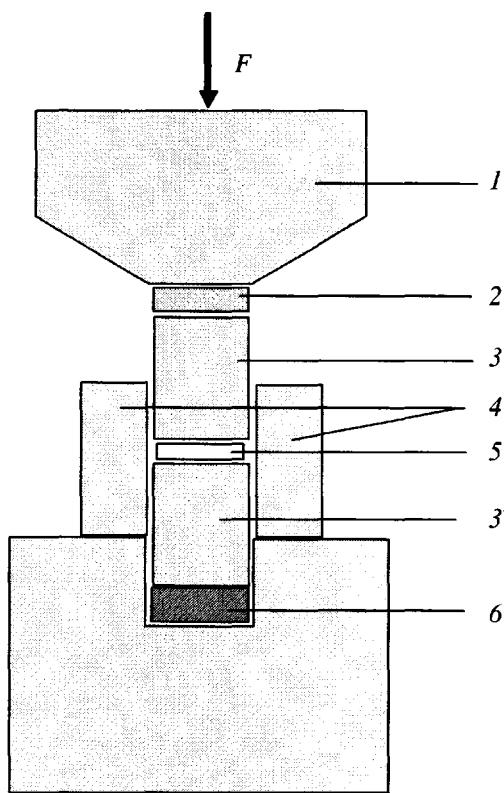


Рис. 1. Схема устройства для воздействия импульсами упругих волн: 1 – наковальня Бриджмена, 2 – пластина полимера, 3, 3' – стальные волноводы, 4 – удерживающая стальная обойма, 5 – образец, 6 – пьезодатчик.

ряд работ по получению органических радикалов и радикальных пар, металлоорганических комплексов и наноразмерных частиц металлов, возникающих при распаде металлоорганических соединений. Предложен возможный механизм твердофазных химических процессов при воздействии импульсов упругих волн [2].

Также в последние 10–15 лет интенсивно развиваются исследования по синтезу наноразмерных частиц металлов в полимерах. Как правило, для их получения применяют методы соконденсации паров металлов и органических веществ, восстановления солей металлов в среде набухшего в воде комплекса полиакриловая кислота–мочевиноформальдегидный полимер, а также методы матричных реакций при термолизе катионных комплексов типа ариленкарбоновых олигомеров [3–5]. Все упомянутые выше химические методы получения наноразмерных частиц в тех или иных матрицах связаны с многими препартивными операциями. Разработка новых методов

твердофазного синтеза наноразмерных частиц непосредственно в полимерной матрице является в настоящее время актуальной задачей.

Именно поэтому в настоящей работе предпринята попытка получения наноразмерных частиц кобальта в полимерной матрице в условиях механического воздействия на смесь ПЭНП– $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –элементная сера S.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные смеси ПЭНП– $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –S ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{S} = 1 : 1$ по массе) экструдировали [6], чтобы в результате интенсивных процессов массопереноса создать распределение механически активированной смеси исходных реагентов в полимерной матрице. Из полученных порошкообразных смесей путем термопрессования (температура ~ 380 К) получали таблетки толщиной 0.1 мм. Далее эти образцы подвергали воздействию импульсов упругих волн с амплитудой p_{uv} 0.2–3 ГПа в замкнутом объеме на установке, представленной на рис. 1.

Исходные смеси после экструдирования, а также образцы после воздействия импульсов упругих волн анализировали методами ферромагнитного резонанса (на спектрометре “Varian E-12”), сканирующей электронной микроскопии (на электронном микроскопе ISM-5300LV фирмы “Jeol”) и большеугловой рентгеновской дифракции (на установке ДРОН-3М при воздействии CuK_{α} -излучения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что сразу после воздействия импульсом упругой волны или процесса соэкструзии в смесях $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{ПЭНП} = 2 : 2 : 6$, в спектрах ферромагнитного резонанса при 300 К фиксируются синглетные линии с шириной линии $\Delta H = 80$ –85 мТл и $g_{\text{eff}} = 2.2$ (рис. 3, спектр 1), которые при понижении температуры образцов до 77 К трансформируются в широкие линии с $\Delta H \sim 150$ мТл (рис. 3, спектр 2).

Это свидетельствует об образовании наноразмерных частиц кобальта с размером 7–9 нм. Действительно, метод ферромагнитного резонанса является объективным доказательством образования наноразмерных частиц кобальта с размером менее 10 нм, поскольку при понижении тем-

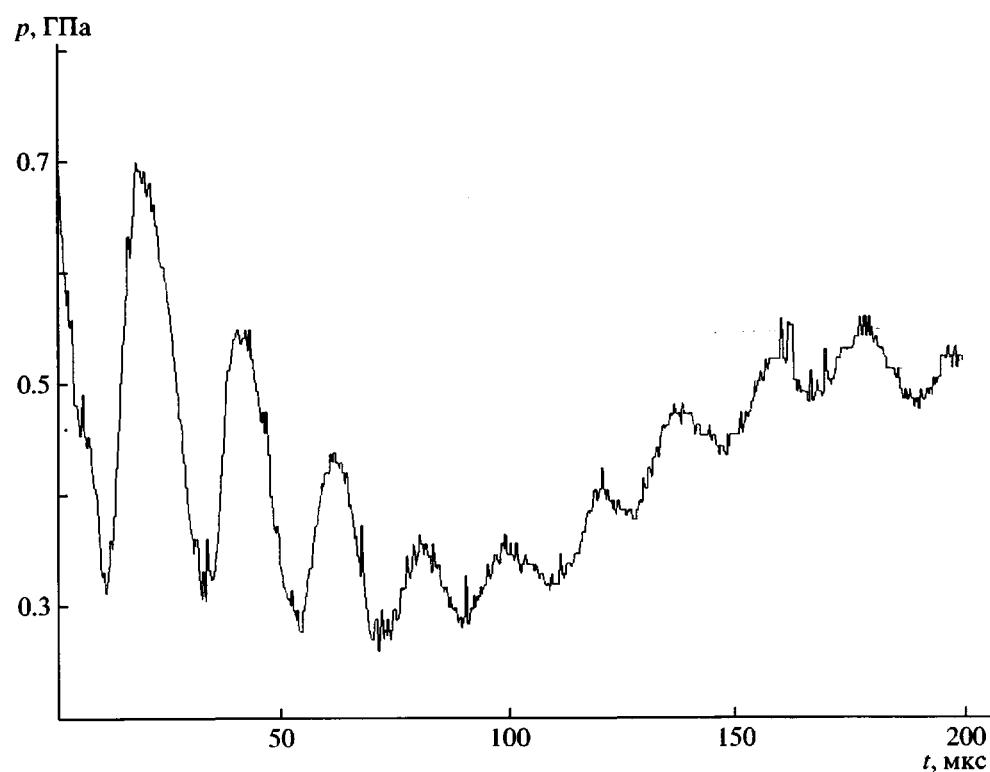


Рис. 2. Осцилограмма упругой волны возбуждаемой реологическим взрывом.

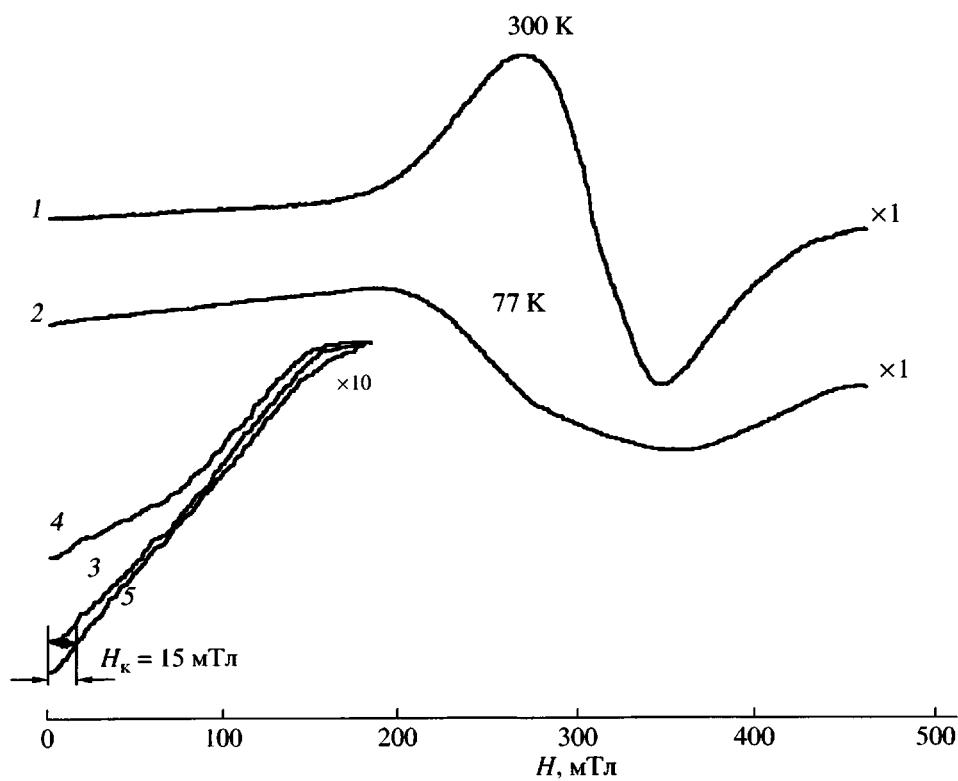


Рис. 3. Спектры ферромагнитного резонанса наноразмерных частиц кобальта, записанные при 300 (1) и 77 К (2–5). Пояснения в тексте.

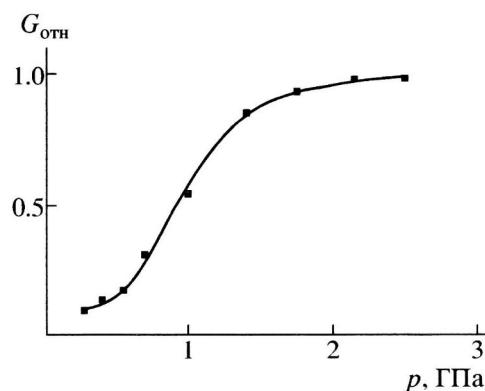


Рис. 4. Относительные выходы наноразмерных частиц кобальта в системе $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{S} : \text{ПЭНП} = 2 : 2 : 6$ в зависимости от величины давления при воздействии импульсом упругой волны.

пературы до 77 К у наноразмерных частиц кобальта реализуется переход в ферромагнитное состояние [7, 8], появляется магнитокристаллическая анизотропия – это приводит к резкому уширению линий ферромагнитного резонанса (рис. 3, спектры 1 и 2). Также известно [7, 8], что при 300 К частицам с размерами 6–10 нм соответствует линия ферромагнитного резонанса с шириной ΔH порядка 150 мГл, а в используемых смесях, где кобальт находится в состоянии окисления Co^{2+} , при 77–300 К не фиксируются какие-либо сигналы ЭПР или ферромагнитного резонанса от ионов Co^{2+} .

Были проведены измерения коэрцитивной силы H_c наноразмерных частиц Со с помощью ферромагнитного резонанса [8], основанные на записи последовательности спектров в низких магнитных полях (рис. 3, спектры 3–5, которые записывали в последовательности 3 → 4 → 5; спектр 5 регистрировали после поворота образца на 180°). Установлено, что коэрцитивная сила получаемых ультрадисперсных частиц кобальта зависит от концентрации соли, введенной в полимерную матрицу, и изменяется в пределах 5–15 мГл. Это дополнительно подтверждает, что методом ферромагнитного резонанса фиксируются частицы с размером 7–9 нм [9].

Было установлено, что воздействием импульсов упругих волн на ранее проэкструдированные и термоотпрессованные образцы можно увеличить концентрацию наноразмерных частиц ко-

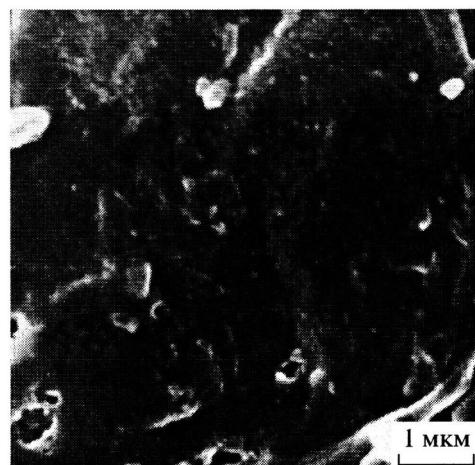


Рис. 5. Электронная микрофотография образца $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{S} : \text{ПЭНП} = 2 : 2 : 6$, после воздействия импульсом упругой волны.

бальта на один порядок. Относительное изменение количества наноразмерных частиц кобальта с размером до 10 нм оценивали по изменению амплитуды сигнала ферромагнитного резонанса с одинаковой шириной линии. Установлено, что накопление наноразмерных частиц кобальта для образцов одинакового состава характеризуется пороговой зависимостью от давления во фронте импульса упругой волны. Максимальное количество наноразмерных частиц кобальта возникает при давлении 2.0 ГПа и далее остается без изменения (рис. 4).

Исследования по воздействию импульсов упругих волн одинаковой интенсивности ($p_{\text{ув}} = 2.0$ ГПа) на исходные образцы как при 300, так и при 77 К, в которых варьировали концентрацию соли кобальта от 5 до 20% по массе, показали, что понижение температуры практически не влияет на процесс образования наноразмерных частиц кобальта.

Установлено, что дополнительное воздействие импульсами упругих волн на отпрессованные и прогретые в интервале 310–450 К образцы не приводит к существенному изменению ширины сигналов ферромагнитного резонанса – таким образом, распределение по размерам у полученных частиц кобальта практически не изменяется.

Методом электронной микроскопии было установлено (рис. 5), что в образцах после воздействия импульсами упругих волн отчетливо видны мелкие светлые точки, отвечающие частицам ко-

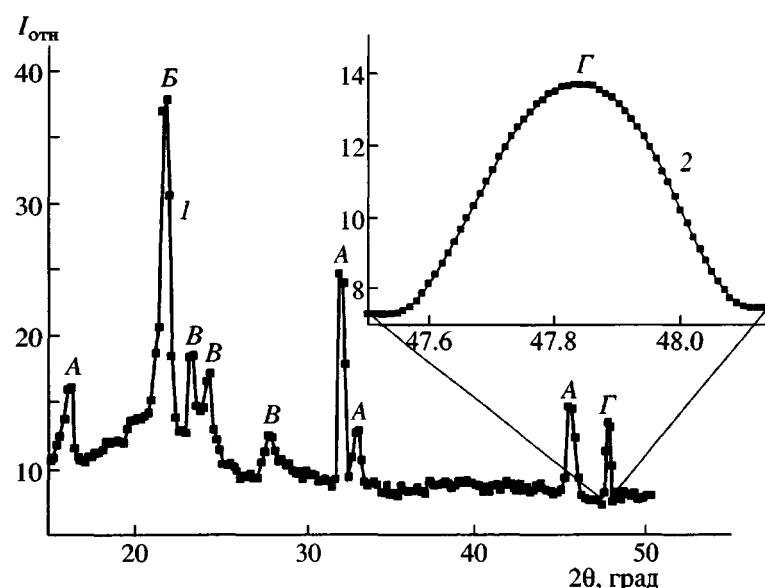


Рис. 6. Распределение интенсивности большеуглового рентгеновского рассеяния для образцов в виде тонких пластин, подвергнутых воздействию импульса упругой волны (*A* – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *B* – ПЭ, *B* – S, Γ – наноразмерные частицы Co).

бальта с размером до 200 нм. А методом рентгеновской дифракции под большими углами были получены рентгенограммы (рис. 6, спектр 1), на которых видны интенсивные изотропные рефлексы, соответствующие рассеянию на кристаллитах ПЭ-матрицы, на кристаллах исходных солей кобальта и элементной серы (поскольку механохимические процессы не реализуют полную трансформацию соли кобальта в наноразмерные частицы кобальта), на наноразмерных кристаллах кобальта (в основном α -Со). Проведенный анализ профиля рефлекса (рис. 6, спектр 2) показал, что кристаллы α -Со характеризуются широким распределением 2–200 нм с максимумом, приходящимся на область 10–40 нм.

Следует особо отметить экспериментально установленный факт: при любых механических воздействиях на смесь соли кобальта и элементной серы без полимерной матрицы наноразмерные частицы кобальта не образуются. Отсюда следует, что полимерная матрица играет решающую роль в процессе образования наноразмерных частиц кобальта, а механические воздействия реализуют в ПЭ-матрице окислительно-восстановительные превращения на молекулярном уровне, приводящие к образованию наноразмерных частиц кобальта с размерами 2–200 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколов Н.С., Александров А.И., Гаспарян Э.Э., Шелобков В.И., Мхитарян А.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 6. С. 1384.
2. Александров А.И., Александров И.А., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1621.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфланд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. Стаканова С.В., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Ребров А.В., Озерин А.Н., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 318.
5. Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 6. С. 1055.
6. Ениколов Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
7. Александров А.И., Прокофьев А.И., Лебедев В.Н., Балагурова Е.В., Бубнов Н.Н., Метленкова И.Ю., Соловьевников С.П., Озерин А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 12. С. 2355.
8. Solodovnikov S.P., Vasilkov A.Y., Olenin A.Y., Sergeev V.A. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1994. V. 129. P. 317.
9. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 800.

Solid-Phase Mechanochemical Synthesis of Nanoscale Cobalt Particles in a Polyethylene Matrix

A. I. Aleksandrov*, A. Yu. Karmilov*, I. A. Aleksandrov*, S. N. Chvalun*,
I. Yu. Metlenkova*, E. V. Tal'yanova*, E. S. Obolonkova*, and A. I. Prokof'ev**

*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Mechanochemical synthesis of nanoscale cobalt particles by the action of elastic wave pulses on solid-phase samples is considered. Low-density polyethylene + $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ mixtures are subjected to solid-phase extrusion in order to distribute mechanically activated initial reagents encapsulated in the polymer matrix as a result of intense mass transfer processes in the matrix. Then, the extruded powders are processed by hot molding at 400 K into sheets with a thickness of 0.1 mm, which are subjected to the action of elastic wave pulses. The formation of nanoscale cobalt particles is shown by the methods of ferromagnetic resonance, electron microscopy, and X-ray diffraction. It is discovered that accumulation of nanoscale cobalt particles in samples with identical compositions depends on the pressure at the elastic wave front. The coercive force of the formed nanosized cobalt particles is shown to depend on the salt concentration in polyethylene and to vary from 5 to 15 mT. The dimensions of nanoscale cobalt particles range from 2 to 200 nm, and the maximum of the size distribution curve corresponds to particles with a diameter of 10–40 nm.