

## **Исследование строения и свойств полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и наночастиц кобальта**

**Г. С. Баронин, В. М. Бузник, Г. Ю. Юрков, Д. О. Завражин,  
Д. Е. Кобзев, В. В. Худяков, Ю. В. Мещерякова, А. С. Фионов,  
Е. А. Овченков, А. А. Ашмарин, М. И. Бирюкова**

---

Исследованы строение и свойства композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и наполнителя, представляющего собой композит из наночастиц кобальта и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). С использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгено-фазового анализа (РФА) проведены комплексные исследования полученных композиционных материалов, определены удельная скорость поглощения энергии, теплостойкость и внутренние ориентационные напряжения, теплофизические свойства, измерена диэлектрическая проницаемость. Показано, что созданные композиты по своим характеристикам превосходят исходную матрицу — ПТФЭ. Проведенные магнитные исследования композиций подтверждают наличие в них металлосодержащих наночастиц и их взаимодействие с полимерной матрицей.

**Ключевые слова:** нанокompозиты на основе фторполимера, наночастицы кобальта, триботехнические и теплофизические свойства.

---

### **Введение**

Одно из приоритетных направлений развития современного материаловедения — разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ), в том числе содержащих наноразмерные наполнители. Многие свойства ПКМ, включая эксплуатационные, зависят от распределения наполнителя в композите. Перспективной полимерной матрицей для композитов является ПТФЭ из-за ряда его свойств: химической и термической стойкости, гидрофобности, низкого коэффициента трения и др. В тоже время, его нерастворимость и высокая вязкость расплава не позволяют применять жидкофазные технологии, используемые для других полимеров, при получении композитов с гомогенным распределением неагломерированных наночастиц наполнителя. По этой причине для создания ПТФЭ-композитов потребовалась разработка специальных технологических приемов, позволяющих получить материалы с наноразмерными наполнителями [1]. Наиболее простой способ состоит в механоактивационной

обработке смеси ультрадисперсных порошков ПТФЭ и неорганических веществ в планетарной мельнице [1, 2]. Таким образом, получают неорганические частицы размером несколько десятков микрон, капсулированные фторполимерным покрытием толщиной порядка единиц микрон. Принципиально иной метод предложен в [3, 4], заключающийся в использовании пиролитического передела смеси фторполимера с легко возгоняющимися фторидами аммония. Ещё один метод — термохимическое получение композитов на основе ультрадисперсного порошка ПТФЭ реализован в [5 – 7], в котором использован раствор металлосодержащих соединений (МСС): карбониллов, формиатов, ацетатов металлов. При нанесении раствора на микрочастицы порошка ПТФЭ и соответствующей термической обработке, на поверхности частиц полимера формируются неагломерированные металлосодержащие наночастицы размером менее 10 нм, имеющие сложные химические, кристаллические и магнитные структуры [8].

Магнитные наночастицы, в составе ПКМ интересны с академической и практической точек

зрения [9]. Фундаментальный интерес связан с установлением закономерностей их образования, исследованием строения и свойств композитов. Практическая ценность обуславливается возможностью применения таких материалов в задачах электромагнитосовместимости. Наиболее привлекательными магнитными ПКМ являются системы, содержащие наночастицы кобальта, поскольку обладают наибольшим значением коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, по сравнению с другими композитами [10]. Для практического применения интересны массивные изделия из этих ПКМ, обладающие не только соответствующими магнитными и электрофизическими свойствами, но и определенными физико-механическими показателями.

Цель данной работы — разработка способа получения массивных блочных композиционных материалов на основе ПТФЭ и наночастиц кобальта, синтез образцов и изучение их свойств и строения.

#### **Описание синтеза композитов и методов исследования**

Кобальтсодержащие композиционные материалы получали терморазложением раствора нитрата кобальта на поверхности микрогранул УПТФЭ. Основная идея технологии заключается в термоллизе металлосодержащих соединений в кипящем слое УПТФЭ над поверхностью разогретой термостабильной органической жидкости. В результате термораспада МСС образуются металлические наночастицы, которые, взаимодействуя с поверхностью фторполимерных микрогранул, стабилизируются в форме отдельных (неагломерированных) частиц. Детали синтеза рассмотрены в [11 – 13].

Для создания массивного блочного изделия синтезированный нанокompозит использовали в качестве дисперсной добавки к порошку суспензионного ПТФЭ (ГОСТ 10007-80). Таким способом удается варьировать концентрацию частиц, содержащих кобальт, и получить композиты с малой концентрацией дисперсной добавки, наиболее интересные для получения массивных изделий. Режимы приготовления образцов: смешение в электромагнитном смесителе в течение 30 мин при частоте вращения  $n = 1000$  об./мин; таблетирование в плунжерной прессформе при давлении  $P = 100$  МПа в течение 60 с; спекание с содержанием наполнителя 0,05; 0,1; 0,5; 1 и 5 масс. % относительно суспензионного ПТФЭ при температуре  $T = 638 - 643$  К в течение 60 мин без избыточного давления. Полученные блочные композиты получили название ПТФЭ+КоФП.

Анализ композитов на содержание С, Н и F осуществляли стандартным методом — сжиганием в кислороде с использованием СНF-анализатора. Точность определения составляла  $\pm 0,1$  %. Количественное определение металлов проводили с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе VRA-20 с точностью до 1 %.

Средний размер образовавшихся наночастиц и равномерность их распределения в композиционном материале определяли методом ПЭМ на микроскопе JEOL JEM-1011. Для исследования порошкообразный композит наносили на медную сетку, последовательно покрытую поливинилформалем и углеродом. Распределение частиц кобальта по размерам оценивали методом рентгеновского малоуглового рассеяния (камера КРМ-1).

Топографию поверхности микрогранул исследовали методом СЭМ на микроскопе ZEISS Ultra 5.5.

Определение фазового состава композиций осуществляли на рентгеновском дифрактометре “Shimadzu XRD 6000” при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении ( $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

Для изучения строения ПКМ также использовали данные ИК-спектроскопия, полученные на спектрометре ИК-20.

Магнитные характеристики композиции изучали с помощью вибрационного магнитометра EG&G PARC-155, с чувствительностью  $5 \cdot 10^{-5}$  Гс·см<sup>3</sup> при температуре 300 К в магнитном поле до 0,5 Тл.

Для оценки эксплуатационных показателей созданных блочных композиций проведены следующие экспериментальные исследования:

— определение удельной скорости поглощения энергии на модернизированном дифференциальном сканирующем калориметре на базе прибора DSC-2, регистрирующем тепловые эффекты при линейном изменении температуры образца;

— определение теплостойкости и внутренних ориентационных напряжений методом построения диаграмм изометрического нагрева [14];

— определение теплопроводности и температуропроводности с применением информационно-измерительной системы неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов;

— измерение диэлектрической проницаемости композитов бесконтактным методом в плоском конденсаторе (диаметр измерительного электрода равен 38 мм). Емкость измеряли с помощью LCR-метра E4980 A фирмы Aqilent;

— оценка износостойкости в режиме абразивного износа на машине трения МИР-1.

## Результаты и обсуждение

Исследования исходного УПТФЭ показали, что гранулы исходной матрицы имеют форму, близкую к сферической [15], их размеры не превышают нескольких мкм (рис. 1). Гранулы по своему составу и структуре могут быть описаны моделью ядро – оболочка, где ядром является высокомолекулярный ПТФЭ, а оболочку образуют слои из низкомолекулярных фторпарафинов. Детали строения микрочастиц ультрадисперсного ПТФЭ представлены в [16, 17].

По данным РФА и ИК-спектроскопии в состав фракций УПТФЭ входят низкомолекулярные фторсодержащие олигомеры [18], размером ~ 10 звеньев. Их присутствие позволяет эффективно стабилизировать на поверхности полимеров частицы металлов, что предотвращает агломерацию наночастиц. В тоже время, при термической обработке происходит химическое взаимодействие металлических наночастиц с матрицей с образованием фаз фторидов металлов, в данном случае кобальта [7].

Концентрация кобальта в композите, определенная с помощью элементного анализа, составила 9,73 масс.% в исходном композиционном концентрате. Исходный порошок УПТФЭ сепарировали методом

пневмоциркуляционного центрифугирования, что позволило отобрать фракцию гранул, с размером в диапазоне от 100 до 150 нм.

Размер кобальтсодержащих наночастиц был определен с помощью ПЭМ, установлено, что средний размер наночастиц не превышает 5 нм (рис. 2), при этом наночастицы равномерно распределены по поверхности микрогранул УПТФЭ.

Типичная рентгеновская дифрактограмма синтезированной исходной композиции на основе

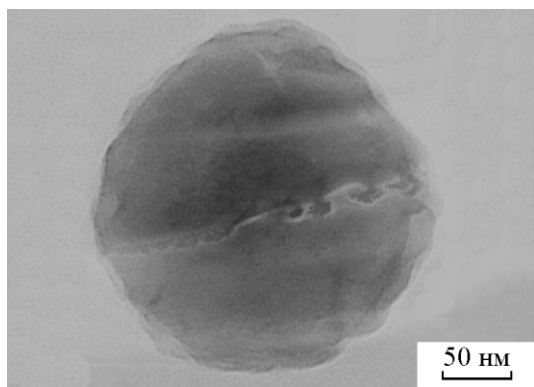
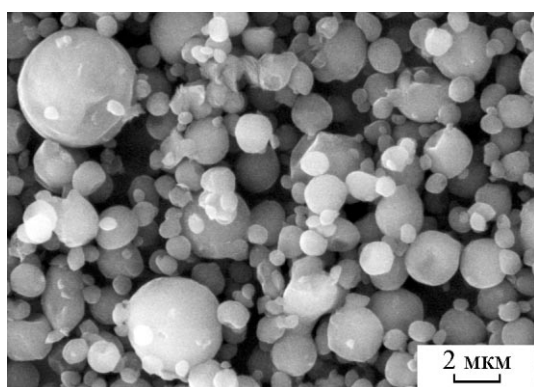


Рис. 1. Гранулы УПТФЭ: *а* – СЭМ, *б* – ПЭМ.

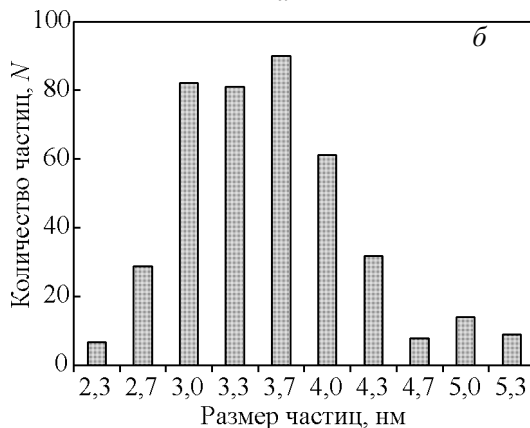
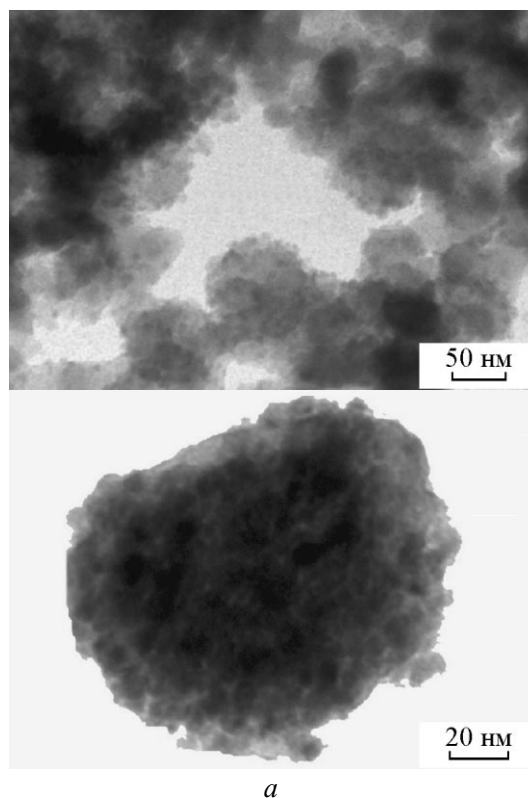


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии композиций, состоящих из кобальтсодержащих наночастиц на поверхности микрочастиц УПТФЭ (*а*) и диаграмма распределения кобальтсодержащих наночастиц по размерам (*б*).

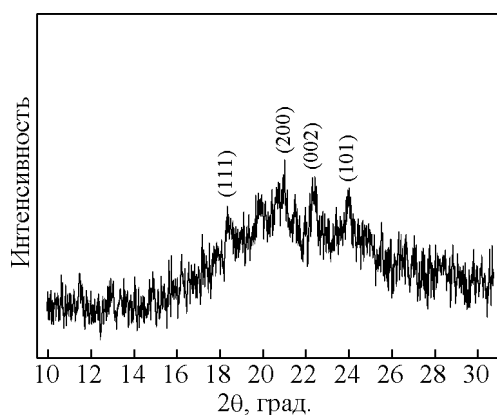


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма кобальтсодержащих наночастиц на поверхности микрогранул УПТФЭ. Типичные рефлексы ПТФЭ с дифрактограммы удалены.

УПТФЭ представлена на рис. 3, для удобства интерпретации металлсодержащей компоненты в композите были удалены интенсивные рефлексы характерные ПТФЭ. Согласно полученным результатам можно идентифицировать следующие кобальтсодержащие фазы, находящиеся в образце: Co (101), Co (002), CoO (111) и CoO (200). Отметим, что обозначенные кристаллические максимумы имеют малую интенсивность — сопоставимую с уровнем шумов. Также в области 16–26° наблюдается гало, что говорит о наноразмерном состоянии наполнителя.

На рентгенограммах не проявляются максимумы, соответствующие кристаллической фазе фторида кобальта, аналогичную ситуацию наблюдали в [7], что могло быть связано с её малой концентрацией.

Для установления взаимодействия наночастиц кобальта с ПТФЭ была использована рентгеноэмиссионная спектроскопия (РЭС). На спектрах РЭС  $\text{CoK}\beta_5$  наблюдаются несколько компонент, которые подтверждают взаимодействие валентных р-электронов металла с валентными орбиталями O(2s) и F(2s), а также металл-металл взаимодействие в частицах. Низкоэнергетические компоненты спектров свидетельствуют о присутствии фторида металла в образце, что согласуется с результатами, представленными ранее в [7, 12].

Дополнительное подтверждение наличия металлического кобальта в образце было получено методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий на ядрах  $^{57}\text{Co}$ . На спектре ЯМР наблюдается одиночный сигнал с максимумом на частоте 227 МГц, что типично для кобальта в наноразмерном состоянии имеющем ГПУ струк-

туру, что также согласуется с данными представленными в [19].

Особенностью молекулярного строения композиций на основе УПТФЭ и наночастиц кобальта является наличие в них низко- и высокомолекулярных фракций ПТФЭ. Первая представляет собой олигомерные молекулы размером нескольких десятков звеньев  $(\text{CF}_2)_n$ . В спектрах наблюдаются дополнительные полосы при 986 и 1786  $\text{cm}^{-1}$  не характерные для исходного ПТФЭ и соответствующие трифторметильным группам  $(\text{CF}_3-)$  и конечным олефиновым группам  $(-\text{CF}=\text{CF}_2)$ .

На основе полученной информации можно констатировать, что синтезированный композит, содержит несколько металлсодержащих компонент, наряду с металлическим ядром имеется оксидная и галогенидная оболочка и прямые металлополимерные связи с матрицей ПТФЭ по типу металлоорганических соединений.

Рентгеновская дифрактограмма суспензированного ПТФЭ, использованного в качестве матрицы характеризуется наличием острых рефлексов, соответствующих кристаллической фазе полимера и аморфным гало с центрами тяжести 17 и около 40° по 2θ, скорее всего соответствующее рентгеноаморфной доли  $(\text{CF}_2)_n$  (рис. 4б) от разупорядоченных фаз. Необходимо отметить, что на дифрактограмме блочного металл-полимерного композита наполненного ультрадисперсной фракцией ПТФЭ модифицированной наночастицами кобальта, рефлексы характерные для металлической фазы не обнаружены, скорее всего, из-за малой концентрации кобальтсодержащих соединений (рис. 4а).

Также было отмечено, что введение модифицирующих добавок нанокомпозита в количестве 5 масс.% сопровождается изменением соотношения интенсивностей рефлексов кристаллической и аморфной фаз полимерной матрицы, в области углов менее 18°, появляется дополнительное гало, соответствующее возникновению аморфной фазы с ближним разупорядочением. Можно предположить, что при переходе к композитам возрастает доля аморфной и частично неупорядоченной фаз.

На основе полученных результатов можно предположить, что сложное строение использованного в работе дисперсного наполнителя КоФП, может повлиять на физические и термические свойства блочного материала.

Для оценки влияния наполнителя на структуру матрицы проведены исследования методом дифференциальной калориметрии — получены температурные зависимости удельной скорости поглощения энергии образцов композитов [20].

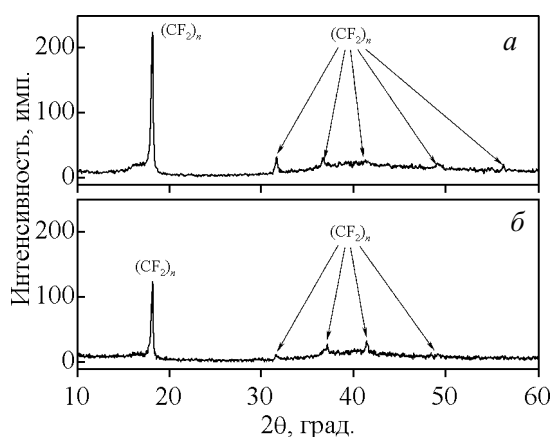


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма: *a* – композиционный материал ПТФЭ + КоФП, *б* – исходный ПТФЭ.

На рис. 5 приведены результаты исследований тепловых эффектов и величины скорости поглощения энергии в области 50 – 350 °С блочного ПТФЭ наполненного композицией КоФП, полученных на приборе DSC-2.

Максимальные значения удельной скорости поглощения энергии композита ПТФЭ + КоФП при концентрации наполнителя КоФП равной 0,05 масс.% на 100 масс.% ПТФЭ и сравнение площади под аномалиями в области плавления для композита ПТФЭ + 0,05 масс.% КоФП и исходного ПТФЭ свидетельствует о том, что нанокompозит с таким содержанием наполнителя КоФП имеет наибольшее межцепное взаимодействие в силу образования большого количества межмолекулярных связей между полимерной цепью и активными участками поверхности нанонаполнителя.

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости максимальной скорости поглощения энергии  $W$  образцом в области плавления для блочных композитов ПТФЭ + КоФП в сравнении с другими физико-химическими показателями. Абсолютная максимальная величина  $W$  для всех систем достигается в интервале концентрации дисперсного наполнителя КоФП 0,05 – 0,5 масс. %. Наблюдаемое снижение величины  $W$  с увеличением содержания наполнителя происходит из-за агрегирования наночастиц при повышении концентрации нанонаполнителя свыше 0,05 масс.% связанное с уменьшением активности поверхностных слоев наполнителя.

На основании данных теплофизических исследований энергетического состояния блочного комбинированного нанокompозита на основе ПТФЭ можно заключить, что дисперсный наполнитель

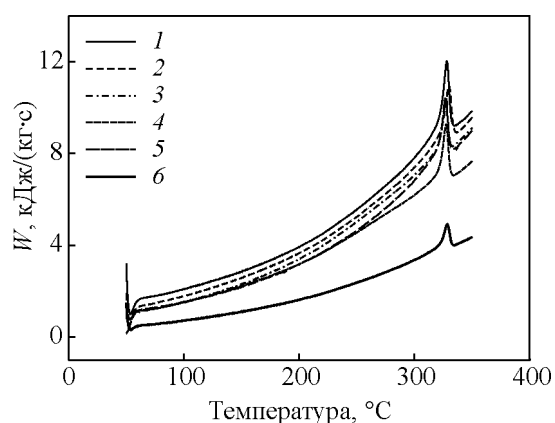


Рис. 5. Зависимости удельной скорости поглощения энергии исходного ПТФЭ (6) и композитов ПТФЭ + КоФП от температуры, при концентрации наполнителя, масс. %: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 5, на 100 масс.% ПТФЭ.

КоФП при концентрации до 1,0 масс.% резко повышает взаимодействие в граничном слое полимер-наполнитель, делает структуру более жесткой за счет образования большого количества связей между полимерной матрицей и активными участками поверхности наноразмерного наполнителя.

Разница в энергетическом состоянии комбинированного нанокompозита, в сравнении с исходным ПТФЭ обуславливает повышение всего комплекса показателей системы: снижение теплопроводности  $\lambda$ , повышение деформационной теплостойкости  $T_{\text{тп}}$  и износостойкости в условиях абразивного износа  $I_p$  (рис. 6).

Измерения диэлектрической проницаемости образцов ПТФЭ + КоФП выполнены при частотах 20, 50, 100, 200, 500 Гц, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 кГц, 1 и 2 МГц, перекрывающий рабочий диапазон LCR-метра. На рис. 7 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) образцов для представленных полимерных систем от концентрации модификаторов в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. Отмечены экстремальные концентрационные зависимости  $\epsilon$  композитов от содержания концентрации дисперсного наполнителя. При этом частотной зависимости  $\epsilon$  для всех исследованных композитов не обнаружено.

Зависимость  $\epsilon$  образцов композита ПТФЭ + КоФП от концентрации модифицирующей добавки (рис. 7) носит немонотонный характер. Наблюдается максимум диэлектрической проницаемости при малых (0,01 – 0,05 масс. %) концентрациях и ее уменьшение при последующем повышении концентрации наполнителя. Эти изменения в диапазоне исследованных концентраций не превышают 0,05 по

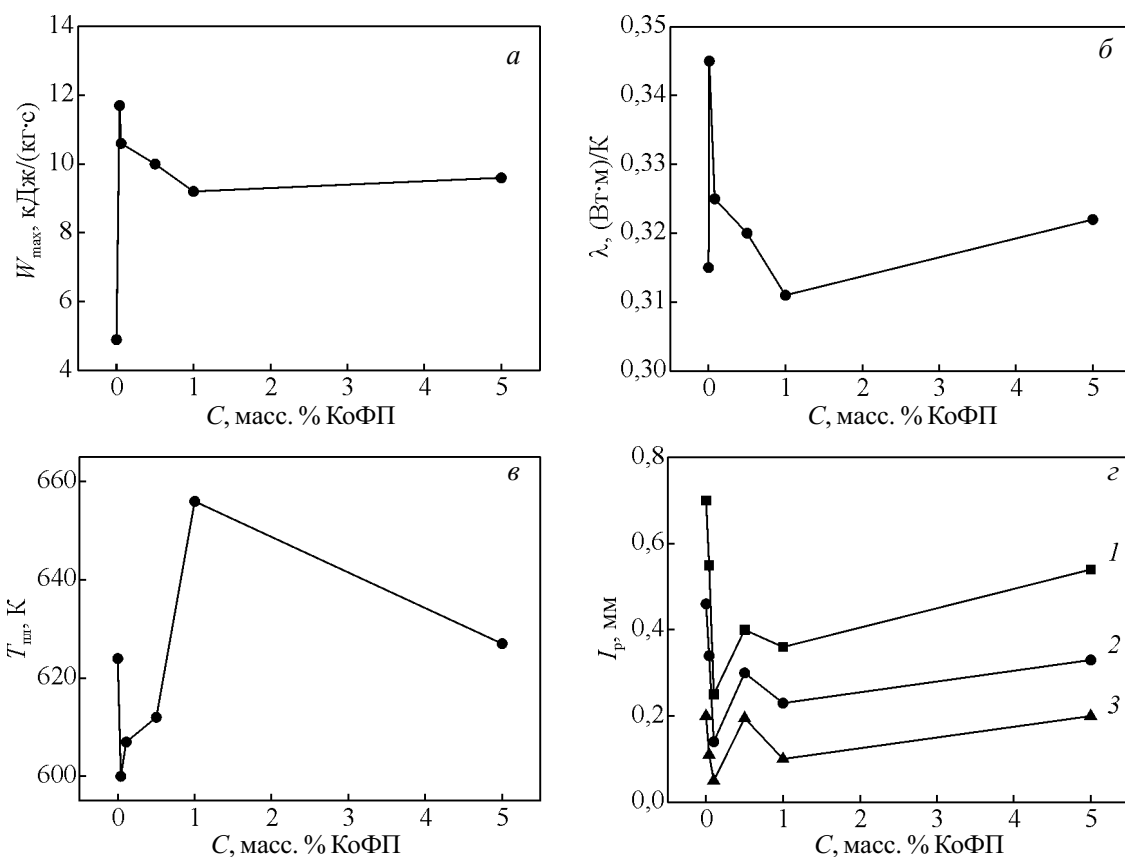


Рис. 6. Концентрационные зависимости:  $a$  – максимальной скорости поглощения энергии  $W_{\max}$ ,  $б$  – теплопроводности  $\lambda$ ,  $в$  – деформационной теплостойкости  $T_{\text{пр}}$ ,  $г$  – размерного износа  $I_{\text{р}}$ , полимерного композита ПТФЭ + КоФП от содержания в нем наполнителя КоФП. Время абразивного износа, мин: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60; частота вращения контртела – 12 об./мин; усилие прижима – 0,5 кг.

сравнению с  $\epsilon$  ненаполненной матрицы и могут быть вызваны “модуляцией” плотности материала при введении наполнителя (например, за счет изменения доли кристаллической и аморфной фаз). Такая зависимость  $\epsilon$  от концентрации модифицирующей добавки коррелирует с показателями других физико-химических свойств фторполимерных нанокомпозитов (рис. 6).

Проведены исследования магнитных свойств образцов дисперсного наполнителя КоФП (1) и блочного композита ПТФЭ + КоФП (2). Кривые намагничивания для данных составов, измеренные при комнатной температуре, приведены на рис. 8. Как видно из приведенных данных блочный материал ПТФЭ + КоФП (рис. 8, кривая 2), полученный прессованием не имеет заметной намагниченности в исследуемом диапазоне полей. Это свидетельствует о том, что кобальтсодержащие наночастицы в данном композите представлены в виде парамагнитных и антиферромагнитных фаз (оксиды и фторид кобальта). Величина намагниченности дисперсного напол-

нителя (рис. 8, кривая 1) имеет очень низкие значения, характерные для ферромагнитных наночастиц (металлический кобальт), с другой стороны небольшие величины намагниченности могут быть

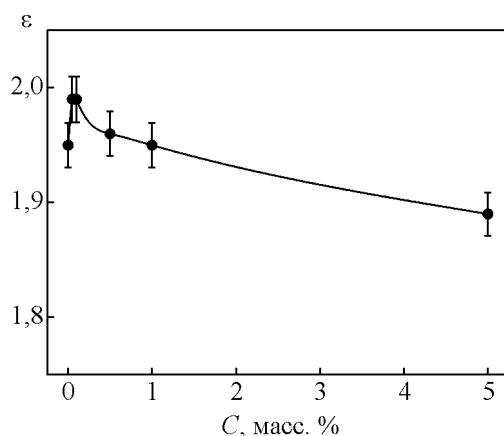


Рис. 7. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образцов композита ПТФЭ + КоФП от концентрации модифицирующей добавки в интервале частот от 100 Гц до 1 МГц.

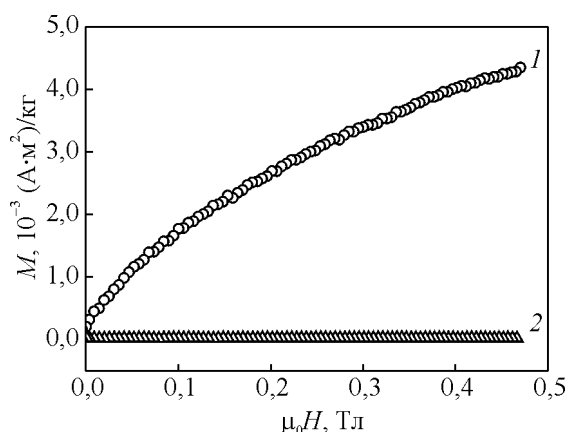


Рис. 8. Кривые намагничивания кобальтсодержащих нанокompозитов: 1 — композит КоФП; 2 — блочный композит ПТФЭ + КоФП.

следствием нескомпенсированного момента на поверхности антиферромагнитных частиц (оксид кобальта (II)). Принимая во внимание отсутствие намагниченности в образце ПТФЭ + КоФП логично предположить, что источником намагниченности в образце дисперсного наполнителя КоФП являются ферромагнитные металлические частицы кобальта, так как трансформация металлической фазы кобальта во фторид кобальта при прессовании более вероятна, чем превращение оксида кобальта. Аналогичное явление, заключающееся во взаимодействии наночастиц *d*-металлов с УПТФЭ отмечено ранее в [7].

Для получения количественных оценок состояния частиц кобальта в образце наполнителя КоФП, проведена аппроксимация кривой намагничивания с помощью выражения

$$M(H) = M_s L\left(\frac{m \mu_0 H}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $L(x)$  — функция Ланжевена. Выражение (1) описывает полевою зависимость намагниченности, измеренную при температуре  $T$ , частиц имеющих магнитный момент равный  $m$  магнетонов Бора и суммарную намагниченность насыщения  $M_s$ .

В результате аппроксимации было получено значение  $m$  около 3000 и  $M_s$  около 0,1 (А·м<sup>2</sup>)/кг. Если считать, что намагниченность кобальта в данных частицах такая же как в металле, то частицы состоят приблизительно из 1500 атомов, то есть имеют размер не более 3 нм. Концентрация таких частиц в блочном композите близка к 0,05 масс. %.

На основании результатов теплофизических исследований, релаксационных свойств в режиме отжига ориентированных образцов, полученных методом плунжерной твердофазной экструзии [21,

22], результатов исследований диэлектрических, магнитных и триботехнических свойств композитов показано существование корреляции между максимальной скоростью поглощения энергии  $W_{\max}$ , теплопроводностью, деформационной теплоустойчивостью, диэлектрической проницаемостью, износостойкостью полимерных композитов ПТФЭ + КоФП. Таким образом, появляется возможность управления свойствами молекулярных нанокompозитов — как составом, так и процессом их переработки в изделия различного функционального назначения (высокочастотные изоляторы, тепло-технические изделия, триботехнические изделия и др.)

Характер изменения комплекса свойств полимерной системы в области малых добавок наполнителя (КоФП) и наличие точки экстремума указывает на переход системы из однофазной структуры в двухфазную (спинодальный распад) и наоборот [23]. В точке экстремума полимерная система находится в метастабильном состоянии, где отмечается наивысшая дисперсность модифицирующей добавки в полимерной матрице и, следовательно, наивысшая гомогенность системы. Следует отметить, что схожие механизмы формирования структуры отмечены для полимерных смесей и сплавов, компоненты которых находятся в наноструктурированном состоянии. При переходе системы из однофазной к двухфазной (расслаивание) выделяющаяся фаза находится в высокодисперсном состоянии и образует термодинамически устойчивую систему с размером частиц не выше нескольких десятков нанометров. Межфазный слой в такой полимерной системе в силу близости к критическим условиям имеет значительную толщину, а межфазная поверхность велика. Высокоразвитая поверхность раздела фаз в переходных областях граничного слоя полимера в нанокompозитах и наличие частиц нанометрового размера приводят к экстремальному изменению физико-химических свойств полимерной системы в данной концентрационной области, то есть являются определяющими факторами.

## Заключение

Выявлена возможность регулирования структуры и свойств полимерных композитов на основе ПТФЭ малыми добавками дисперсного металл-полимерного нанокompозита на основе УПТФЭ и кобальтсодержащих наночастиц. Разработана технология позволяющая распространить известный метод легирования органических и неорганических материалов на технологию получения молекулярных композиционных полимеров на основе ПТФЭ.

Установлены основные физико-химические свойства композиционных материалов на основе ПТФЭ матрицы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8, Гранта РФФИ 13-03-12168 офи\_м.*

## Литература

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Интеграционные проекты СО РАН, вып. 2, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, 260 с.
2. Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Бузник В.М. Механохимические методы получения композитных материалов металл-керамика-политетрафторэтилен. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 619 – 626.
3. Кантаев А.С., Дьяченко А.Н., Бузник В.М. Способ получения композиционного материала на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния. Патент 2469056. Рос. Федерация. № 2011124640/05; заявл. 16.06.2011; опубл. 10.12.2012. Бюл. № 34, 5 с.
4. Бузник В.М., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Получение молекулярного композита на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния. Химия в интересах устойчивого развития, 2012, № 3, с. 321 – 327.
5. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Пирог И.В., Зубков С.В., Китаев В.В., Сарычев Д.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Губин С.П. Новый наноматериал: металлосодержащий политетрафторэтилен. Неорганические материалы, 2004, № 1, т. 40, с. 31 – 40.
6. Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Шишилов О.Н., Большух Ю.Н., Кузнецова В.Ю., Кособудский И.Д.. Синтез и структура композиционных материалов на основе гранул ультрадисперсного политетрафторэтилена и наночастиц меди. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2012, № 11, с. 2 – 8.
7. Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Недосейкина Т.И., Швачко О.В., Моксин С.А., Губин С.П. Кобальтсодержащие наночастицы со структурой ядро-оболочка на поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Неорганические материалы, 2006, т. 42, № 9, с. 1112 – 1119.
8. Yurkov G.Y., Baranov D.A., Dotsenko I.P., Gubin S.P. New magnetic materials based on cobalt and iron-containing nanoparticles. Composites Part B: Engineering, 2006, v. 37, no. 6, p. 413 – 417.
9. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии, 2005, т. 74, № 6, с. 539 – 574.
10. Yang H.T., Shen C.M., Su Y.K., Yang T.Z., Gao H.J., Wang Y.G. Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles. Applied Physics Letters, 2003, v. 82, no. 26, p. 4729 – 4731.
11. Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Записс К.В., Баранов Д.А., Катаева Н.А., Кособудский И.Д., Губин С.П. Оптические свойства наночастиц сульфида кадмия на поверхности наногранул политетрафторэтилена. Оптика и спектроскопия, 2006, т. 100, № 3, с. 459 – 464.
12. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Korobov M.S., Koksharov Yu.A., Kozinkin A.V., Pirog I.V., Zubkov S.V., Kitaev V.V., Sarichev D.A., Bouzник V.M., Tsvetnikov A.K. Immobilization of metallcontaining nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanogranules. Acta Materialia, 2005, v. 53, no. 5, p. 1407 – 1413.
13. Губин С.П., Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Цветников А.К., Бузник В.М. Нанометаллизация ультрадисперсного политетрафторэтилена. Доклады Академии наук, 2003, т. 388, № 4, с. 493 – 496.
14. Радько Ю.М., Минкин Е.В., Кербер М.Л., Акутин М.С. Установка для определения остаточных напряжений в ориентированных термопластах. Заводская лаборатория, 1980, № 7, с. 669 – 670.
15. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунев Б.Ю., Полькин В.В. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом. Перспективные материалы, 2002, № 2, с. 89 – 72.
16. Вопилов Ю.Е., Никитин Л.Н., Бузин М.И., Заиков Г.Е., Харитонов Е.П., Хохлов А.Р., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2012, т. 54, № 6, с. 842 – 850.
17. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu., Kharitonova E.P., Khokhlov A.R., Bouzник V.M. Effect of supercritical carbon dioxide on ultradispersed polytetrafluoroethylene. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, v. 62, p. 204 – 210.
18. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм. Российский химический журнал, 2008, т. LII, № 3, с. 139 – 146.
19. Matveev V.V., Baranov D.A., Yurkov G.Yu., Akatiev N.G., Dotsenko I.P., Gubin S.P. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: a confirmation by X-ray diffraction and NMR. Chemical Physics Letters, 2006, v. 422, № 4 – 6, p. 402 – 405.
20. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990, 256 с.
21. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Шапкин К.В. Твердофазная технология переработки полимерных нанокомпозитов. Вестник Тамбовского государственного технического университета, 2005, № 2А, т. 11, с. 432 – 438.
22. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Минкин Е.В., Радько Ю.М. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы. М.: Машиностроение-1, 2002, 320 с.
23. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, 304 с.



## References

1. Buznik V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.P. et al. Metallopolimernye nanokompozity [Metal-polymer nanocompounds]. *Integratsionnye proyekty SO RAN – SO RAN integration projects*. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2005, Iss. 2, 260 p.
2. Lomovsky O.I., Politov A.A., Dudina D.V., Korchagin M.A., Buznik V.M. Mekhanokhimicheskiye metody polucheniya kompozitnykh materialov metall-keramika-politetraforetilen [Mechano-chemical methods of metal-ceramic-PTFE composite production]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya — Chemistry for sustainable development*. 2004, no. 12, pp. 619 – 626.
3. Kantayev A.S., Dyachenko A.N., Buznik V.M. *Sposob polucheniya kompozitsionnogo materiala na osnove politetraforetilena i dioksida kremniya* [Method of composite material obtaining on the base of polytetrafluoroethylene and silicon dioxide]. Patent RF 2469056.
4. Buznik V.M., Dyachenko A.N., Kantayev A.S. Polucheniye molekulyarnogo kompozita na osnove politetraforetilena i dioksida kremniya [Obtaining of molecular composite based on polytetrafluoroethylene and silicon dioxide]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya — Chemistry for sustainable development*. 2012, no.3, pp. 321-327.
5. Korobov M.S., Yurkov G.Yu., Kozinkin A.V., Koksharov Yu.A., Pirog I.V., Zubkov S.V. et al. Novy nanomaterial: metallosoderzhashchy politetraforetilen [New nanomaterial: metal-content PTFE]. *Neorganicheskiye materialy — Inorganic materials*. 2004, no. 1, vol. 40, pp. 31 – 40.
6. Yurkov G.Yu., Buznik V.M., Shishilov O.N., Bolbukh Yu.N. et al. Sintez i struktura kompozitsionnykh materialov na osnove granul ultradispersnogo politetraforetilena i nanochastits medi [Synthesis and structure of composite materials based on ultrafine polytetrafluoroethylene granules and copper nanoparticles]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik — All the materials. Encyclopaedic reference book*. 2012, no. 11, pp. 2.
7. Yurkov G.Yu., Baranov D.A., Moxin S.A., Gubin S.P., Kozinkin A.V., Nedoseikina T.I., Shvachko O.V., Koksharov Yu.A. Cobalt-containing core-shell nanoparticles on the surface of poly(tetrafluoroethylene) microgranules. *Inorganic Materials*. 2006, vol. 42, no. 9, pp. 1012-1019.
8. Yurkov G.Y., Baranov D.A., Dotsenko I.P., Gubin S.P. New magnetic materials based on cobalt and iron-containing nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*. 2006, vol. 37, no. 6, pp. 413-417.
9. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2005, vol. 74, no. 6, pp. 489 – 520.
10. Yang H.T., Shen C.M., Su Y.K., Yang T.Z., Gao H.J., Wang Y.G. Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, no. 26, p. 4729 – 4731.
11. Ushakov N.M., Zapsis K.V., Yurkov G.Yu., Baranov D.A., Kataeva N.A., Gubin S.P., Kosobudskiy I.D. Optical properties of cadmium sulfide nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanofranules. *Optics and spectroscopy*, 2006, vol. 100, no. 3, pp. 414 – 418.
12. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Korobov M.S., Koksharov Yu.A., Kozinkin A.V., Pirog I.V., Zubkov S.V., Kitaev V.V., Sarichev D.A., Bouznic V.M., Tsvetnikov A.K. Immobilization of metallcontaining nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanogranules. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, no. 5, pp. 1407 – 1413.
13. Gubin S.P., Korobov M.S., Yurkov G.Yu., Tsvetnikov A.K., Buznik V.M. Nanometallization of ultradispersed polytetrafluoroethylene. *Doklady Chemistry*, 2003, vol. 388, no. 4, pp. 44 – 47.
14. Radko Yu.M., Minkin Ye.V., Kerber M.L., Akutin M.S. Ustanovka dlya opredeleniya ostatochnykh napryazheny v oriyentirovannykh termoplastakh [Installation for determination of residual stresses in oriented thermoplastics]. *Zavodskaya laboratoriya — Industrial laboratory*. 1980, no. 7, pp. 669 – 670.
15. Buznik V.M., Tsvetnikov A.K., Shikunov B.Yu., Polkin V.V. Razmery i forma chastits ultradispersnogo politetraforetilena, poluchennogo termogazodinamicheskim sposobom [Particle size and shape of ultra-dispersion polytetrafluoroethylene obtained by thermal gazedynamical method]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*. 2002, no. 2, pp. 89 – 72.
16. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Buzin M.I., Zaikov G.E., Kharitonova Ye.P., Khokhlov A.R., Yurkov G.Yu., Buznik V.M. Svoystva fraktsy ultradispersnogo politetraforetilena, rastvorimyykh v sverkhkriticheskom dioksidi ugleroda [Properties of PTFE ultrafine fractions soluble in supercritical carbon dioxide] *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Seriya A — Polymer science A*. 2012, vol. 54, no. 6, pp. 842 – 850.
17. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu., Kharitonova E.P., Khokhlov A.R., Bouznic V.M. Effect of supercritical carbon dioxide on ultradispersed polytetrafluoroethylene. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012, vol. 62, pp. 204 – 210.
18. Ignatyeva L.N., Buznik V.M. IK-spektroskopicheskiye issledovaniya politetraforetilena i ego modifitsirovannykh form [Study of polytetrafluoroethylene and its modified forms by infrared spectroscopy]. *Rossyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian chemical journal*. 2008, LII, no. 3, pp. 139-146.
19. Matveev V.V., Baranov D.A., Yurkov G.Yu., Akatiev N.G., Dotsenko I.P., Gubin S.P. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR. *Chemical Physics Letters*, vol. 422, iss. 4 – 6, 10 May 2006, pp. 402 – 405.
20. Bershteyn V.A., Yegorov V.M. Differentsialnaya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimii polimerov [Differential scanning calorimetry in physical chemistry of polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 256 p.
21. Baronin G.S., Kerber M.L., Shapkin K.V. Tverdogaznaya tekhnologiya pererabotki polimernykh nanokompozitov [Solid-phase technology of polymer nanocomposites]

- processing]. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta — Bulletin of Tambov State Technical University*. 2005, vol. 11, no. 2A, pp. 432-438.
22. Baronin G.S., Kerber M.L., Minkin Ye.V., Radko Yu.M. *Pererabotka polimerov v tverdoy faze. Fiziko-khimi-cheskiye osnovy* [Polymer processing in solid phase. Physico-chemical basis]. Moscow, Mashinostroyeniye-1 Publ., 2002, 320 p.
23. Kuleznev V.N. *Smesi polimerov* [Polymers mixtures]. Moscow, Khimiya Publ. 1980, 304 p.

*Статья поступила в редакцию 31.03.2014 г.*

**Баронин Геннадий Сергеевич** — ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», доктор технических наук, профессор, директор научно-образовательного центра (НОЦ) ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», специалист в области материаловедения и технологии переработки полимерных композиционных материалов. E-mail: baronin-gs@yandex.ru.

**Бузник Вячеслав Михайлович** — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва), Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор химических наук, профессор, советник генерального директора ФГУП «ВИАМ», главный научный сотрудник, специалист в области создания и изучения фторполимерных материалов. E-mail: bouzник@ngs.ru.

**Юрков Глеб Юрьевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН, главный научный сотрудник ФГУП «ВИАМ», специалист в области создания и изучения композиционных наноматериалов. E-mail: gy\_yurkov@mail.ru.

**Завражин Дмитрий Олегович** — ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», кандидат технических наук, начальник отдела научно-технических программ, специалист в области материаловедения и технологии переработки полимерных композиционных материалов. E-mail: zavrazhin-do@yandex.ru.

**Кобзев Дмитрий Евгеньевич** — ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра (НОЦ) ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», специалист в области материаловедения и технологии переработки полимерных композиционных материалов. E-mail: kobzeff.dmitry@yandex.ru.

**Худяков Владимир Владимирович** — ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», аспирант, лаборант научно-образовательного центра (НОЦ) ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», специалист в области материаловедения полииммерных композиционных материалов, приборов и методов контроля материалов и изделий. E-mail: volodya.tambov@gmail.com.

**Мещерякова Юлия Владимировна** — ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», лаборант научно-образовательного центра (НОЦ) ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», специалист в области материаловедения полимерных композиционных материалов, приборов и методов контроля материалов и изделий. E-mail: profnoctt@mail.tstu.ru.

**Фионов Александр Сергеевич** — Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области изучения материалов электрофизическими методами.

**Овченков Евгений Анатольевич** — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (г. Москва), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области магнетизма наноразмерных систем.

**Ашмарин Артем Александрович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгеновских методов анализа.

**Бирюкова Марина Игоревна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), аспирант, специалист в области синтеза композиционных наноматериалов.

---

## **Study of structure and properties of composites based on polytetrafluoroethylene and cobalt nanoparticles**

**G. S. Baronin, V. M. Buznik, G. Yu. Yurkov, D. O. Zavrzhin, D. E. Kobzev,  
V. V. Khudyakov, Yu. V. Mescheryakova, A. S. Phionov, E. A. Ovchenkov,  
A. A. Ashmarin, M. I. Biryukova**

This research presents the results of structure and properties studies of composites, based on PTFE and filler, which is a composite of cobalt nanoparticles and ultrafine PTFE. Composite materials were investigated by physico-chemical methods (TEM, SEM, XRD), determined the specific rate of energy absorption, heat stress and internal orientation, thermal properties measured permittivity. It is shown that obtained composites outperforms the original matrix of polytetrafluoroethylene. Magnetic investigations of the compositions confirm the presence of metal nanoparticles and their interaction with the polymer matrix.

Keywords: nanocomposites based on fluoropolymer, cobalt nanoparticles, tribological and thermal properties.

---

**Baronin Gennady** — Tambov State Technical University, Dr. Sci. (Eng), professor, director of Research and Educational Center "Solid-phase technologies". E-mail: baronin-gs@yandex.ru

**Bouznik Vyacheslav** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (IMET RAS, Moscow), All-russian scientific research institute of aviation materials (VIAM, Moscow). Academician, Dr.Sci. (Chem), professor, advisor to general manager of VIAM, general scientific of laboratory of new technology of ceramics of IMET RAS. E-mail: bouznik@ngs.ru.

**Yurkov Gleb** — IMET RAS (Moscow), VIAM (Moscow). Dr.Sci. (Eng), leading scientist of IMET RAS, general scientist of VIAM. E-mail: gy\_yurkov@mail.ru.

**Zavrzhin Dmitry** — Tambov State Technical University, PhD, head of scientific-technical programs department. E-mail: zavrzhin-do@yandex.ru

**Kobzev Dmitry** — Tambov State Technical University, PhD, Senior Researcher in Research and Educational Center «Solid-phase technologies». E-mail: kobzeff.dmitry@yandex.ru

**Khudyakov Vladimir** — Tambov State Technical University, graduate student, Junior Researcher in Research and Educational Center "Solid-phase technologies". E-mail: volodya.tambov@gmail.com.

**Mescheryakova Yulia** — Tambov State Technical University, assistant in Research and Educational Center “Solid-phase technologies”. E-mail: profnoctt@mail.tstu.ru

**Fionov Alexander** — Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS (Moscow), PhD.

**Ovtchenkov Yevgeniy** — Lomonosov Moscow State University, PhD, researcher at the low temperature physics department.

**Ashmarin Artem** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (Moscow), PhD, senior scientist.

**Biryukova Marina** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (Moscow), researcher.