

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Бычков А.Н.^{1*}, Фетисов Г.П.^{1**}, Кыдралиева К.А.^{1***},
Соколов Е.А.^{2****}, Джардималиева Г.И.^{2*****}

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия

² филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
ИПХФ РАН, просп. академика Семенова, 1а, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

* e-mail: bnm.90@mail.ru

** e-mail: fetisov901@mail.ru

*** e-mail: k_kamila@mai.ru

**** e-mail: sokolov@binep.ac.ru

***** e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Методом смешения в расплаве полимера получены композиционные материалы на основе термопластичных матриц линейного полиэтилена низкой плотности, полипропилена и металлосодержащих наночастиц. Методами термического анализа и динамического механического анализа проанализированы термическая стабильность получаемых композиционных материалов, изучены их физико-механические свойства. Композиционные материалы рассматриваемого типа проявляют радиационные защитные свойства по отношению к бета-излучению. Обнаружена высокая корреляция доли проходящего бета-излучения и относительной диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе термопластичных полимерных матриц с металлосодержащим наполнителем.

Ключевые слова: металлосодержащие наночастицы, наноконпозиционный материал, термолиз, радиационно-защитные свойства, диэлектрические свойства.

Введение

Интерес к наноконпозиционным материалам на базе крупнотоннажных термопластичных полимеров (полиолефинов, полиамидов, полистирола, полиэфиров и др.) обусловлен комплексом неаддитивных механических и функциональных свойств по сравнению с исходными полимерами и традиционными полимернаполненными композициями [1]. Основные преимущества наноконкомпозитных материалов по сравнению с обычными композитами могут быть сведены к следующему: более легкий вес благодаря низкому содержанию наполнителя; низкая стоимость из-за меньшего количества наполнителя; улучшенные свойства (включая механические, термические, оптические, электрические, барьерные и др.) и т.д. [2]. Полимерные материалы широко используются для матричной изоляции металлических и полупроводниковых наночастиц [3]. В таких наноконкомпозитах полимерная матрица способ-

ствует стабилизации и организации металлосодержащих наночастиц, а диэлектрическая среда может оказывать влияние на их оптические и электронные свойства. В свою очередь, имеются многочисленные примеры, свидетельствующие об изменении механических, термических и других свойств полимеров в присутствии наночастиц [4–7]. Среди композиционных материалов (КМ) различного назначения, в том числе и радиационнозащитных, особое внимание уделяется материалам на основе наполненных полиолефинов. Они привлекают технологичностью, малой удельной массой и дешевизной. Разработка высокоэффективных термопластичных КМ, содержащих различные функциональные нанонаполнители и перерабатываемых в изделия с помощью высокопроизводительных технологий, является актуальной научно-технической задачей. Полипропилен (ПП) и различные типы полиэтилена (ПЭ), например, были использованы в

качестве полимерной матрицы для наночастиц TiO_2 [8, 9], Cu [10]. Полученные гибридные материалы демонстрировали улучшение механических и термических свойств соответственно. Интенсивно развиваются исследования в области нанокомпозитов на основе неполярных термопластов и силикатных нанонаполнителей [3, 11–14]. Метод реакторного смешения для получения данного типа композитов является весьма удобным, для его осуществления может быть использовано прессование, инъекционное формование, экструзия, что сокращает время получения и стоимость материалов; процесс отличается также экологичностью. Однако, в отличие от полярных полимерных матриц, для полиолефиновых нанокомпозитов не удается получить существенных улучшений комплекса свойств при невысоких степенях наполнения из-за ограниченной совместимости неполярных полимеров со слоистыми силикатами, с одной стороны, и трудностей достижения эксфолиации слоистого ингредиента на единичные нанослои в полиолефиновой матрице — с другой. Для повышения дисперсности наноглины в неполярном полимере в расплаве используют химическую модификацию не только силикатов, но и полимеров, а также введение дополнительного компатибилизатора.

Одним из основных факторов, определяющих свойства полимерных нанокомпозитов, является высокая доля межфазной границы между полимерной матрицей и нанонаполнителем. Микроструктура, в частности дисперсные характеристики наночастиц, напрямую влияет на межфазную поверхность и, таким образом, на макроскопические свойства нанокомпозитов [15–18]. В связи с этим исследование дисперсных характеристик наночастиц, возможности контроля их размеров и гомогенного распределения в матричном пространстве является ключевой задачей в технологии металлополимерных нанокомпозитов.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию физико-механических и функциональных (радиационнозащитных, диэлектрических) свойств нанокомпозиционных материалов на основе ПЭ, ПП и наночастиц металлов.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реагенты. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($>97\%$, Aldrich), NH_4OH (25%), полимеры — ЛПЭНП — линейный ПЭ низкой плотности марки 3306 WC4, ПТР — 2.8 г/10 мин, плотность — $0,918 \text{ г/см}^3$ (Тайвань), ПП — полипропилен НР 456Н, ПТР 1.8 г/10 мин ($230^\circ\text{C}/2.16 \text{ кг}$) использовали без дополнительной

очистки. Исходный порошок $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ ($0,01 \text{ мкм} < d < 3 \text{ мкм}$, максимум по распределению $0,5 \text{ мкм}$) представлен ФГУП «ВИАМ». $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получали по методике [19].

Получение магнетита. К раствору 8,9 г ($0,033 \text{ моль}$) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,1 г ($0,0165 \text{ моль}$) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде при 40°C и интенсивном перемешивании добавляли концентрированный NH_4OH в течение 10–15 мин, реакционную смесь выдерживали 30 мин. Образовавшийся осадок черного цвета промывали водой до нейтральной реакции, отделяли с помощью статического магнита или центрифугированием в течение 15 мин, промывали дополнительно этиловым спиртом и хранили в сухом бензоле. Данные элементного анализа (найденно/вычислено, %): Fe — 71,89/72,36; O — 27,82/27,64; ИК, ν , см^{-1} : 580, 640 (Fe-O), 1580-1481, 935-830 (OH). Средний размер частиц Fe_3O_4 составляет 15 нм.

Акриламидные комплексы нитратов $\text{Co}(\text{II})$ (CoAAm), $\text{Fe}(\text{III})$ (FeAAm) и их сокристаллизаты (CoFeAAm) синтезированы и охарактеризованы, как описано ранее [20]. Термолиз проводили в статических изотермических условиях при температуре 450°C в самогенерируемой атмосфере (предварительное вакуумирование изучаемых образцов осуществляли при комнатной температуре в течение 30 мин), в условиях динамического вакуума и в среде аргона.

Получение композитов и композиционных пленок. Для получения композитов на основе ПП использовали термостатированный смеситель типа Brabender с сонаправленным и синхронным вращением валков со скоростью 60 об/мин при 180°C в атмосфере азота. Композиционные материалы на основе ЛПЭНП ($\text{ЛПЭНП-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{ЛПЭНП-Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$) получали смешением ЛПЭНП и наполнителя с использованием микрокомпаундера — экструдера НААКЕ Minilab типа Rheomex СТW5 с синхронным вращением двух конических шнеков в атмосфере аргона. Для получения 8 г нанокомпозита в экструдер загружалось 5 г полимера и порошкового наполнителя, после отливки первой партии догружалось еще 3 г всех компонентов смеси пропорционально содержанию наполнителя от 0,1 до 20 вес.%. Температура экструдирования — 150°C , скорость вращения шнеков 60 об/мин, а во время загрузки материала — 20 об/мин. Время перемешивания 10–20 мин. Температура литьевого цилиндра составляла 150°C . Температура литевой формы — 80°C . Давление поршня литевой машины — 300 бар. Время выдавливания материала в форму — 10 с. Затем проводилась автоматическая допрессовка в течение 10 с, далее образец доставался из формы.

Для изготовления пленок методом горячего прессования из полученных в литьевой машине заготовок применялся ручной электрообогреваемый гидравлический пресс. Расчетное количество КМ загружалось в полированную плоскую пресс-форму в пределах прокладки толщиной 0,2 мм. Для предотвращения адгезии применялась фторопластовая пленка. Пресс-форму нагревали до 150 °С. Скоростью нагрева плиток управляли с помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТРа) «РНО-250-2» (I = 8 А), регулирующего подаваемое напряжение сети в пределах 0—220 В. Контроль температуры производился по термоэлектрическому термометру «КВП1-511» с железо-медьникелевой термопарой «ТЖК» — Тип J. При достижении требуемой температуры сжимали форму давлением в 150 атм. После охлаждения пресс-формы до 50 °С проводили извлечение пленок. Из полученной пленки КМ размером 0,2 × 100 × 100 мм изготавливались образцы для проведения измерений по поглощению бета-частиц, диэлектрической проницаемости и физико-механических испытаний.

Поглощение бета-излучения. Облучение образцов проводили с помощью ^{90}Sr - ^{90}Y источника с максимальной энергией 2,27 МэВ и поверхностной мощностью 1,17 Гр/мин. Мощность экспозиционной дозы β -излучения источника составляла 60—210 мЗв/ч. Измерение мощности ионизирующего излучения проводилось высокоточным дозиметром — радиометром РКСБ-104, детектор которого работает по принципу газоразрядного счетчика, определяющего величину ионизации сухого воздуха при атмосферном давлении. Время, необходимое для измерения, не превышало 85 с. В связи с флуктуационной неоднородностью бета-излучения проводили 10—20 измерений для каждого образца.

Диэлектрические исследования. Диэлектрическую проницаемость ϵ полимерных образцов измеряли на установке, состоящей из: панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВН) и ослабления Р2-65, включающего генератор качающейся частоты (диапазон 8—12 ГГц); индикатора Я2Р-67; волноводного тракта сечением 10 × 23 мм и прямоугольного объемного резонатора, настроенного на частоту 10 ГГц. Образец сечением 2 × 2 мм и длиной больше 20 мм помещался в отверстие в центре резонатора, где электрическое поле СВЧ имеет наибольшую величину. Для повышения чувствительности и точности измерений образец набирался из нескольких слоев полимерной композитной пленки до толщины ~ 2 мм. Способность материала поглощать электромагнитное излучение в диапазоне СВЧ описывается частотной зависимо-

стью комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f)$, где i — мнимая единица, $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ — действительная и мнимая части, характеризующие диэлектрические поляризацию и потери в материале соответственно. В данной работе проводились измерения только действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , так как в исследуемых композитах с высокодисперсными металлосодержащими наполнителями диэлектрические потери ϵ'' малы (меньше 0,1) и плохо воспроизводимы. Точность измерений ϵ' — 5%.

Физико-механические исследования. Исследования физико-механических свойств проводили с использованием универсальной машины Zwick/Roel Z10 TC-FR010TH в режиме разрыва со скоростью 5 мм/мин. Испытания велись на двух видах лопаток. Образцы толщиной 1,85 мм по стандарту ISO 527-2-5A получали на литьевой машине HAAKE MiniJet. Лопатки толщиной 0,2 мм в соответствии с ГОСТ [21] вырубались на ручном прессе из пленки после термопрессования. Результаты усредняли не менее чем по пяти образцам. При испытании определяли модуль упругости при растяжении — E , МПа; напряжение при разрыве — σ_p , МПа и деформацию при разрыве — ϵ_p .

Рентгенофазовый анализ. Анализ проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре «ДРОН-УМ-2». Размер частиц рассчитывали на основе уширения линий в спектре по уравнению Шеррера: $d = K\lambda / (\beta \cos \theta)$, где d — средний размер доменов (кристаллитов); K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), составляющий ~0,9; β — ширина рефлекса (на половине максимальной интенсивности); λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции.

Структурные исследования. Нанокompозиты исследовали с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа «Zeiss SUPRA 25». Рентгеноспектральный энергодисперсионный анализ образцов проводили на приставке «INCA Energy» к сканирующему электронному микроскопу «Zeiss SUPRA 25» при ускоряющем напряжении 9 кВт. ИК-спектры регистрировали в виде таблеток с KBr на спектрофотометре Specord-M80 фирмы Carl Zeiss (Германия), оснащённом программой Softspectra. Термогравиметрические (ТГ) исследования и анализ композитов методом диф-

ференциальной сканирующей калориметрии проводили на приборе «TGA Q500 V6.7 Build 203» и «Mettler DSC 30» при скорости нагрева 10 град/мин.

Результаты и их обсуждение: физико-механические свойства и термическое поведение композиционных материалов

Полипропилен-металлосодержащая наночастица.

С целью создания материалов с радиационно-защитными свойствами нами получены композиции полипропилена с металлосодержащими наночастицами. Для таких композиций важно, чтобы введение металлосодержащего компонента не ухудшало физико-механические свойства и термические характеристики исходных полимеров. Повышение устойчивости к термоокислительной деструкции на воздухе по сравнению с ненаполненными полимерами наблюдали для различных полимерных матриц [22–24]. Как правило, такое повышение термостабильности нанокомпозитов объясняют барьерным влиянием, оказываемым диспергированными слоями наполнителя на диффузию летучих продуктов термодеструкции. Как видно по данным динамического механического анализа (рис. 1), в интервале температур $-50...+150$ °С низкое содержание металлосодержащего нанонаполнителя (1 масс.%) не приводит к заметным изменениям динамического модуля упругости, механических потерь нанокомпозита и тангенса угла потерь.

Напротив, данные термоокислительной деструкции свидетельствуют о том, что термостабиль-

ность исследуемых композитов существенно возрастает по сравнению с исходным полипропиленом. Так, температура, соответствующая началу термодеструкции, возрастает в случае композиции ПП с продуктом термоллиза акриламидного комплекса нитрата кобальта (II) (CoAAm) до 370 °С при содержании последнего 4 масс.% и 385 °С при 8 масс.% (рис. 2). Как ранее нами было показано [25], продукт термических превращений металлосодержащего комплекса CoAAm в изотермических условиях при 400 °С представляет собой наночастицы металлического Co со средним размером 7 нм, стабилизированные пиролизованной полимерной матрицей.

Аналогичное воздействие на термическое поведение полипропилена оказывают наночастицы CoFe_2O_4 , получаемые термоллизом сокристаллизатных акриламидных комплексов Co(II) и Fe(III), взятых в соотношении 1:2 [26]. По-видимому, однородное распределение металлополимерного наполнителя в полипропиленовой матрице и наличие полисопряженной полимерной оболочки в металлополимерном нанокомпозите способствуют тому, что последняя сама выполняет роль своеобразного карбонизованного слоя, являющегося причиной ограничений диффузии продуктов термоокислительной деструкции и кислорода. Наряду с этим центры сопряженных кратных связей могут выступать в качестве ловушек радикалов и узлами межмолекулярного сшивания.

Термопластичный полимер — наночастицы Fe_3O_4 . В качестве магнитоактивной фазы нанокомпозици-

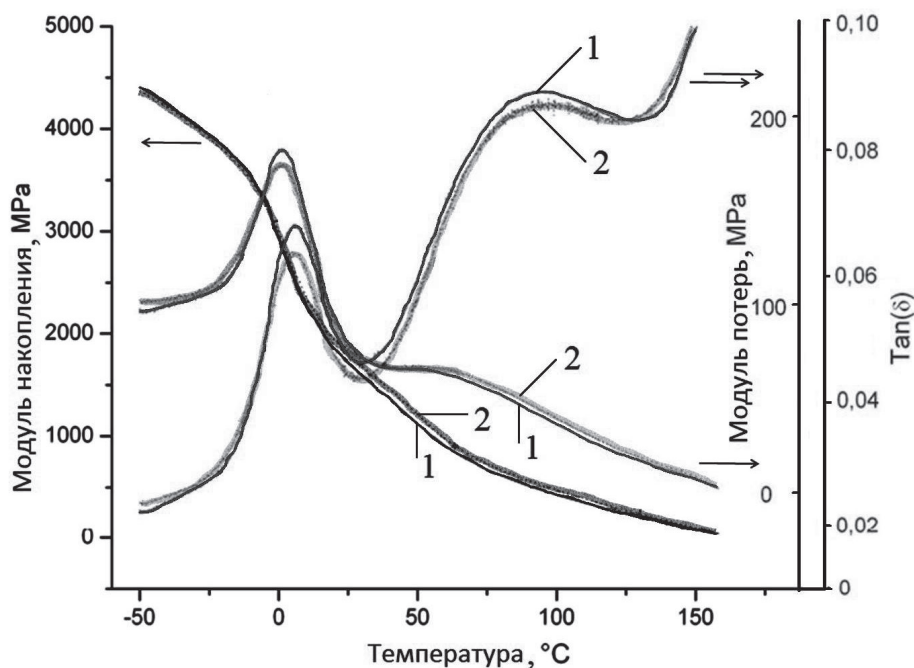


Рис. 1. Изменение модуля накопления, модуля потерь и тангенса угла механических потерь с температурой для исходного ПП (1) и его композита с продуктом термоллиза акриламидного комплекса нитрата Co(II) при 400 °С (1 масс.%) (2)

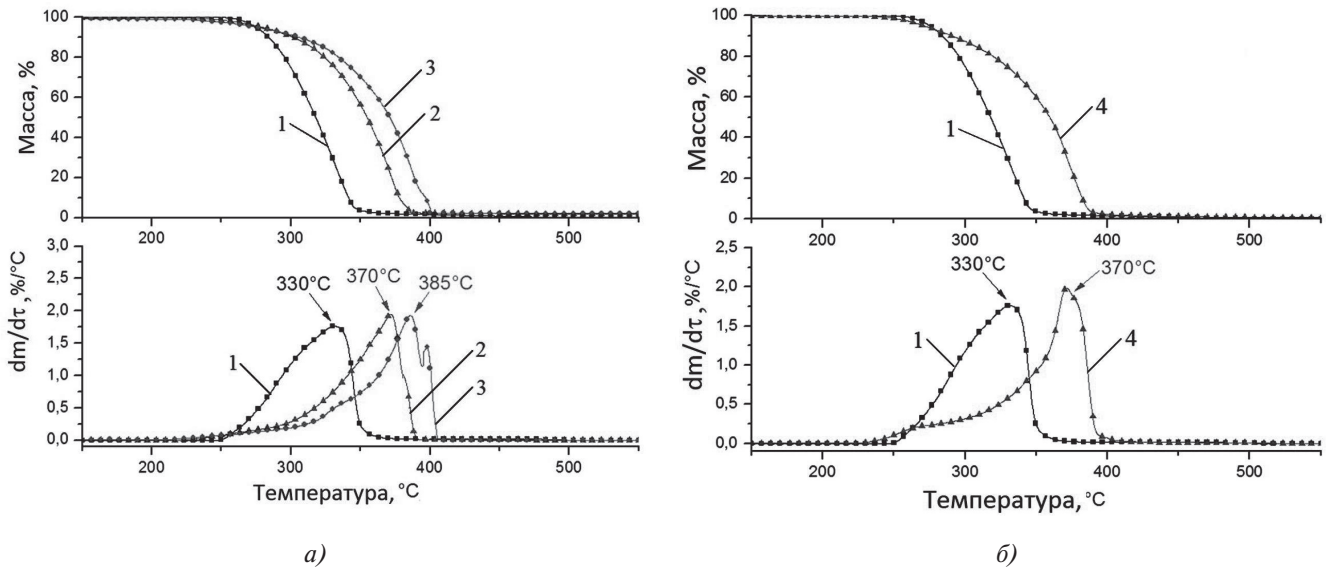
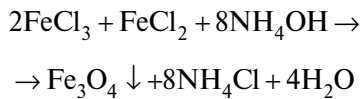


Рис. 2. Термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические кривые образцов ПП (1) и его композиций с продуктами термолитза акриламидного комплекса нитрата Со(II) 4% (2), 8% (3) (а) и сокристаллизата 2% FeCoAAm (4) (б) при динамическом нагревании со скоростью 10 град/мин на воздухе

онных материалов использован магнетит Fe_3O_4 , являющийся распространенным представителем семейства ферритов с инвертированной структурой шпинели. Магнитные частицы получены химическим соосаждением водных растворов хлоридов железа (II) и (III) в присутствии щелочи в среде аргона:



Согласно рентгенофазовому анализу в ходе реакции формируются высокодисперсные наночастицы магнетита. Межплоскостные расстояния d и

распределение интенсивностей I дифракционных полос хорошо согласуются с дифракционной картиной магнетита (рис. 3,а).

Средний размер частиц Fe_3O_4 , составляет 15 нм в соответствии с расчетом областей когерентного рассеяния по формуле Дебая—Шеррера, что согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рис. 3,б. Получение нанокomпозиционных материалов на основе полиолефиновых матриц проводили методом смешения компонентов в расплаве полимера в двухшнековом экструдере (для системы ЛПЭНП- Fe_3O_4) при 150 °С или в микросмесителе типа Vrabender (для системы ПП- Fe_3O_4) при 180 °С и непрерывном перемешивании реакционной смеси. Содержание нанодисперсной

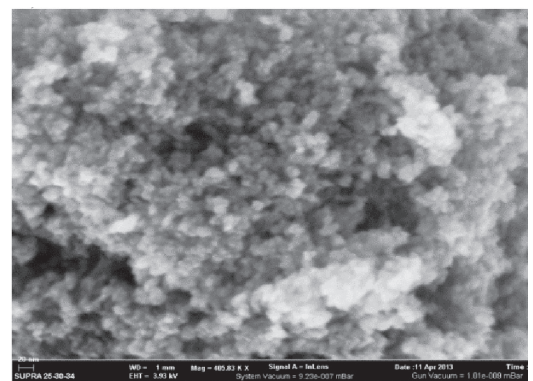
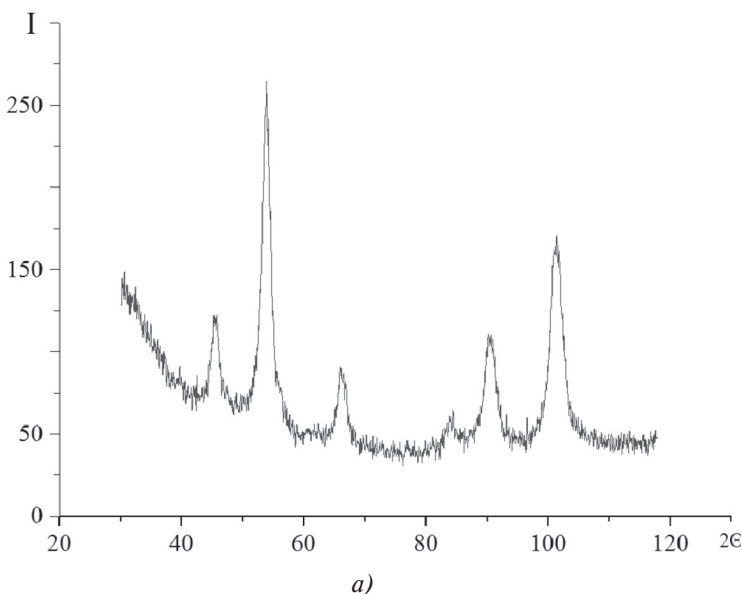


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма (а) и СЭМ микрофотография (б) наночастиц магнетита

фазы варьировали в пределах 0,5–20 вес.%. Пленочные образцы нанокомпозиционных материалов получали в двух режимах методом отливки с использованием литейной машины (толщина пленки 1,85 мм) или горячим прессованием (толщина пленки 0,21 мм). Как видно из кривых напряжение-деформация (рис. 4), с увеличением содержания нанонаполнителя возрастает хрупкость образцов, наи-

жания нанонаполнителя, а также от режима формирования пленок (табл. 1).

С увеличением содержания нанонаполнителя растет модуль упругости, в то время как величина прочности на разрыв уменьшается (рис. 5).

Анализ термического поведения в системе ПП-Fe₃O₄ (4 вес.%) (рис. 6) показывает, что скорость термоокислительной деструкции нанокомпозита

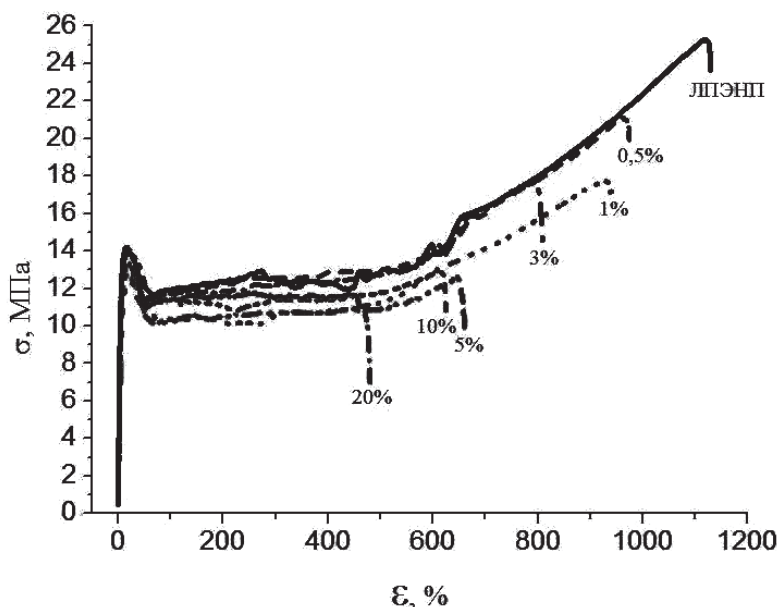


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация для исходного ЛПЭНП и нанокомпозитов ЛПЭНП-Fe₃O₄ с различным содержанием магнетита

более заметно это проявляется при высоком содержании магнетита.

Физико-механические характеристики полученных нанокомпозиционных пленок зависят от содер-

снижается по сравнению с исходным ПП и температура начала максимальной деструкции возрастает от 300 до 385 °С.

Таблица 1

Физико-механические свойства нанокомпозитных материалов ЛПЭНП-Fe₃O₄

	<i>E</i> , ГПа	σ_p , МПа	ϵ , %
Режим I (литейная машина, толщина заготовки 1.85 мм)			
ЛПЭНП	0,08±0,01	14,7±3	203±32
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 0,5%	0,13±0,02	16,3±0,9	296±40
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 3%	0,08±0,03	15,1±2,2	193±15
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 20%	0,10±0,03	14,9±0,7	140±19
Режим II (горячее прессование, толщина пленки 0.21 мм)			
ЛПЭНП	0,32±0,01	21,8±2,7	1018±115
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 0,5%	0,33±0,01	20,7±1	944±32
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 1%	0,33±0,02	18,4±0,7	982±45
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 3%	0,34±0,01	18,4±2	855±33
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 5%	0,34±0,01	14,6±0,3	660±43
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 10%	0,35±0,01	14,2±1,5	624±38
ЛПЭНП + Fe ₃ O ₄ 20%	0,34±0,01	13,4±0,3	480±25

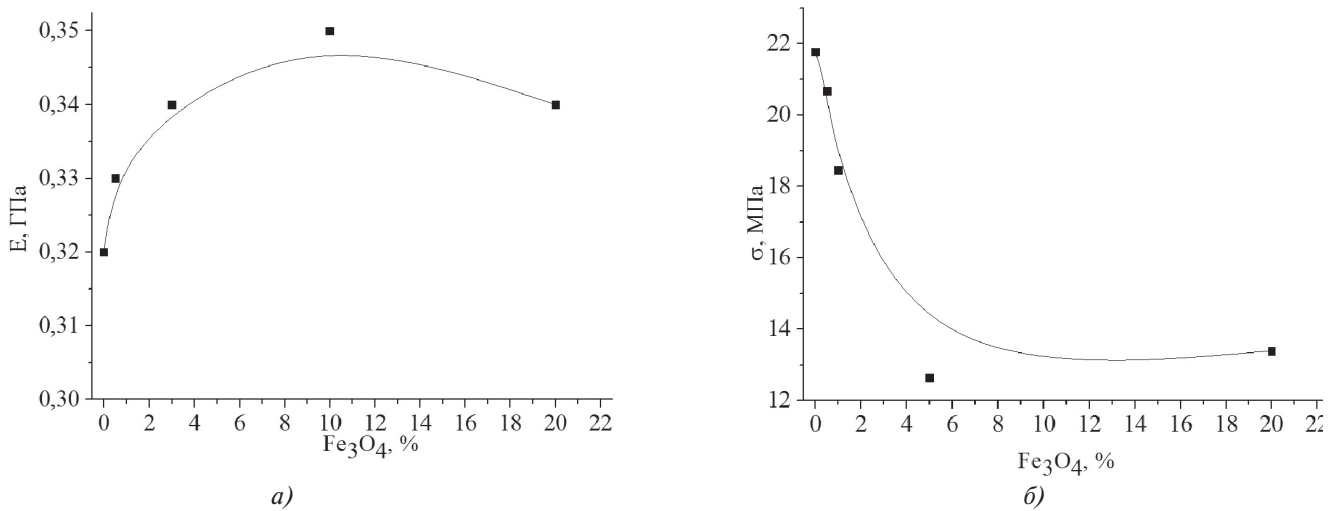


Рис. 5. Зависимости модуля упругости (а) и прочности на разрыв (б) нанокompозита ЛПЭНП/Fe3O4 от содержания наполнителя

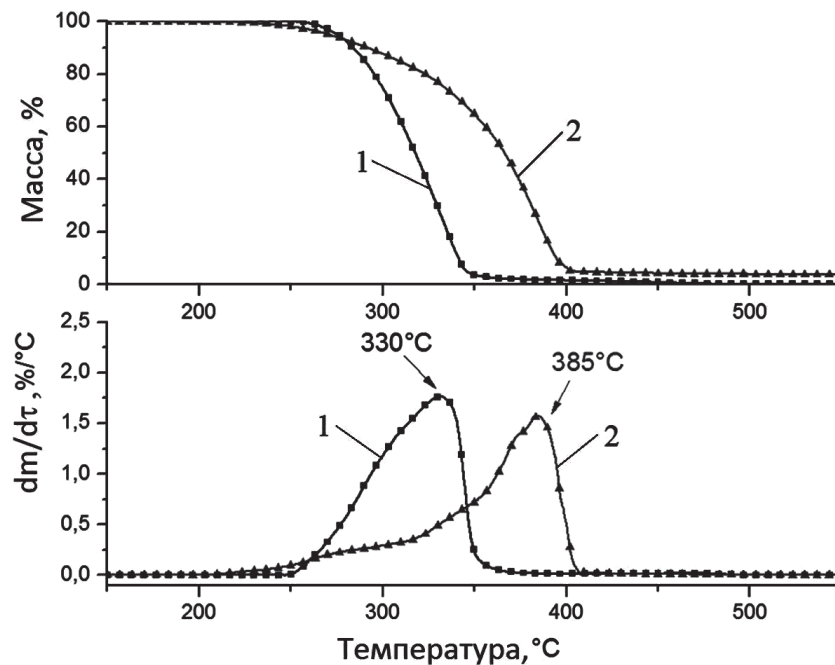


Рис. 6. Термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические кривые образцов ПП (1) и его композита с 5% наночастицами магнетита (2) при динамическом нагревании со скоростью 10 град/мин на воздухе

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) — $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$. Известно, что квазикристаллические сплавы Al-Cu-Fe благодаря высоким значениям твердости, модуля Юнга и низким коэффициентам трения используются в качестве усиливающих компонентов в композиционных материалах, в том числе и на основе полимерных матриц [27, 28]. Нами получены композиционные материалы со сплавом $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ на основе термопластичного линейного полиэтилена ЛПЭНП методом смешения в расплаве полимера в двухшнековом экструдере. Концентрацию наполнителя варьировали от 0,1 до 10 масс.% (табл. 2).

Как свидетельствуют физико-механические характеристики композиционных пленок, присутствие квазикристаллического сплава в качестве наполнителя приводит к улучшению прочностных свойств в системе ЛПЭНП— $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$, что наиболее характерно для образцов, полученных в режиме I (табл. 2, рис. 7).

Как и в системе ЛПЭНП/Fe₃O₄, с увеличением содержания наполнителя возрастает модуль упругости, но при этом растет и прочность на разрыв, особенно при малых концентрациях наполнителя (рис. 8).

Таблица 2

Физико-механические свойства нанокompозитных материалов ЛПЭНП- $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$

	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ , %
Режим I (литьевая машина, толщина заготовки 1.85 мм)			
ЛПЭНП	0,08±0,01	14,7±3,2	203±42
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 0,1%	0,16±0,02	16,0±1,1	211±37
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 0,5%	0,15±0,02	17,1±0,7	287±54
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 1%	0,16±0,01	18,9±2,5	419±34
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 3%	0,18±0,01	16,8±1,8	305±42
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 5%	0,16±0,03	17,6±0,4	250±36
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 10%	0,15±0,03	17,6±1,4	265±41
Режим II (горячее прессование, толщина пленки 0.21 мм)			
ЛПЭНП	0,32±0,01	21,8±2,7	1018±115
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 0,5%	0,30±0,01	17,5±4,2	897±30
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 3%	0,29±0,01	20,0±2,6	1045±98
ЛПЭНП + $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ 10%	0,30±0,01	17,6±4,2	921±24

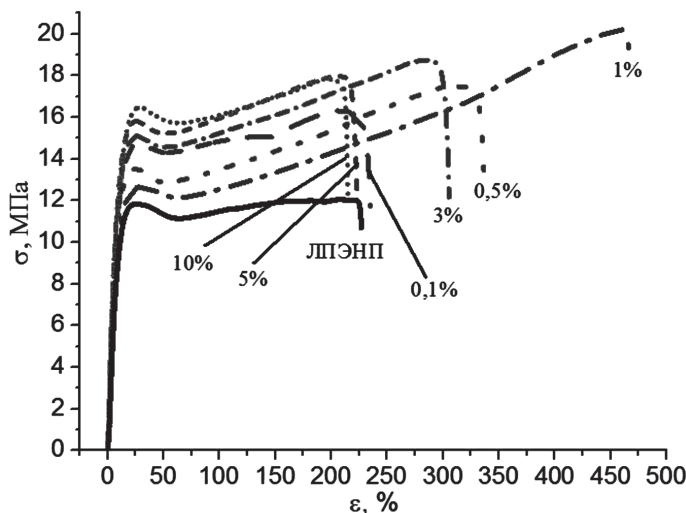


Рис. 7. Кривые напряжение-деформация для исходного ЛПЭНП и нанокompозитов ЛПЭНП/ $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ с различным содержанием наполнителя

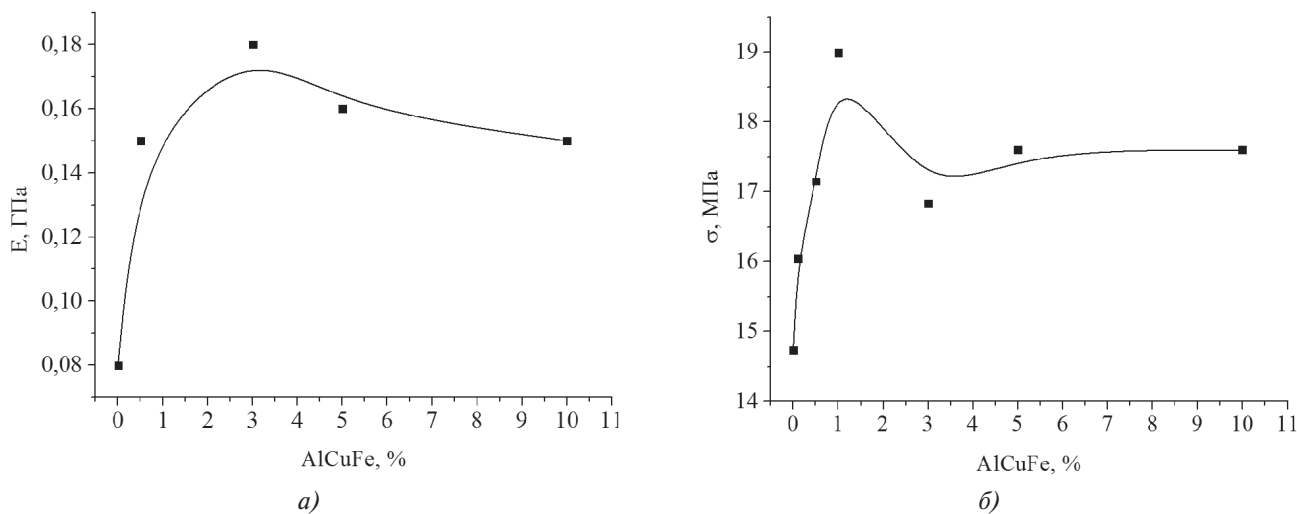


Рис. 8. Зависимости модуля упругости (а) и прочности на разрыв (б) нанокompозита ЛПЭНП/ $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ от содержания наполнителя

Полученные зависимости согласуются с литературными данными. Так, например, для системы сверхвысокомолекулярный полиэтилен — квазикристаллический сплав Pt-Zr показано, что введение металлического сплава значительно повышает износостойкость композиционного материала [29]. По-видимому, улучшение вязкоэластических характеристик полимерного композиционного материала в присутствии квазикристаллического наполнителя наряду с увеличением его модуля упругости и сохранением демпфирующих свойств полимерной матрицы может представлять интерес для использования таких композитов в качестве износостойких покрытий, компонентов поверхности трущихся изделий и т.д.

Радиационно-защитные и диэлектрические свойства нанокomпозиционных материалов. В результате радиационного воздействия в материалах протекают различные физико-химические процессы, приводящие к ухудшению их эксплуатационных характеристик. По имеющимся оценкам, например, более половины отказов в работе оборудования космических аппаратов обусловлено радиационными эффектами, вызываемыми воздействием электронов и ионов в диапазоне энергии 10^3 — 10^{20} эВ [30]. Обнаружены индуцируемое бета-излучением изменение микротвердости монокристаллов кремния и склонность к развитию трещин при его индентировании [31, 32]. Разработка функциональных материалов, обладающих радиационной стойкостью и радиационно-защитными свойствами при воздействии различных видов излучения, является весьма актуальной задачей.

Защитное действие по отношению к бета-излучению исследуемых нанокomпозиционных систем изучалось методом дозиметрии. Для этого образец нанокomпозитного материала в виде пленочной пластины помещали между радиоактивным источником и дозиметром и измеряли интенсивность

прошедшего излучения. Для выявления оптимальных характеристик (величины максимального ослабления бета-излучения) защитного материала варьировали состав высокодисперсной металлической фазы, ее концентрацию и способ введения в полимерную матрицу. Ранее показано [33], что наилучший эффект ослабления бета-излучения обнаруживает композит ПП-квазикристаллический сплав с содержанием 25 масс.% Al_7Cu_2Fe . Как видно из табл. 3, с увеличением содержания наполнителя в композитах ЛПЭНП/ $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ и ЛПЭНП/ Fe_3O_4 происходит монотонное ослабление потока бета-излучения.

Интересно, что исследования диэлектрических характеристик для данных нанокomпозитных пленок с теми же концентрациями металлосодержащих наполнителей показали симбатный характер зависимости величины диэлектрической проницаемости композита от содержания в нем металлодисперсной фазы (табл. 4). Обнаружена корреляция между долей проходящего через композит бета-излучения и диэлектрическими свойствами композита ϵ' на основе ЛПЭНП или ПП с различным содержанием наполнителя (рис. 9). Так, коэффициент линейной корреляции Пирсона между ними составляет 0,84 и 0,99, соответственно. Согласно градации силы связи по шкале Чертока, это соответствует сильной и очень сильной связи между проходящим бета-излучением через композит и диэлектрическими свойствами композита ϵ' на основе ЛПЭНП или ПП.

Такая зависимость может представлять интерес для проведения экспресс-анализа защитных свойств композита при их использовании в качестве радиационно-защитных материалов и открывает дополнительные возможности использования полимерных композитов с высокодисперсными металлосодержащими наполнителями.

Таблица 3

Ослабление мощности экспозиционной дозы бета-излучения $P_{\text{экс}}^{\text{II}}$ в нанокomпозитных образцах по отношению к первоначальной $P_{\text{экс}}^{\text{I}}$

ЛПЭНП/ Fe_3O_4		ЛПЭНП/ $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$	
Содержание Fe_3O_4 , %	$P_{\text{экс}}^{\text{I}}/P_{\text{экс}}^{\text{II}}$, %	Содержание $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$, %	$P_{\text{экс}}^{\text{I}}/P_{\text{экс}}^{\text{II}}$, %
0	53	0	53
0,5	58	0,1	65
1	66	0,5	65
3	70	1	66
5	72	3	67
10	72	5	69
20	73	10	72

Таблица 4

Диэлектрические свойства нанокomпозиционных пленок на основе ЛПЭНП

ЛПЭНП/Fe ₃ O ₄		ПП/Al ₆₅ Cu ₂₂ Fe ₁₃	
Содержание Fe ₃ O ₄ , %	ε'	Содержание Al ₆₅ Cu ₂₂ Fe ₁₃ , %	ε'
0	2	0	2.01
0,5	2.06	5	2.16
1	2.1	25	3.02
3	2.12	50	3.9
5	2.24	-	-
10	2.25	-	-
20	2.33	-	-

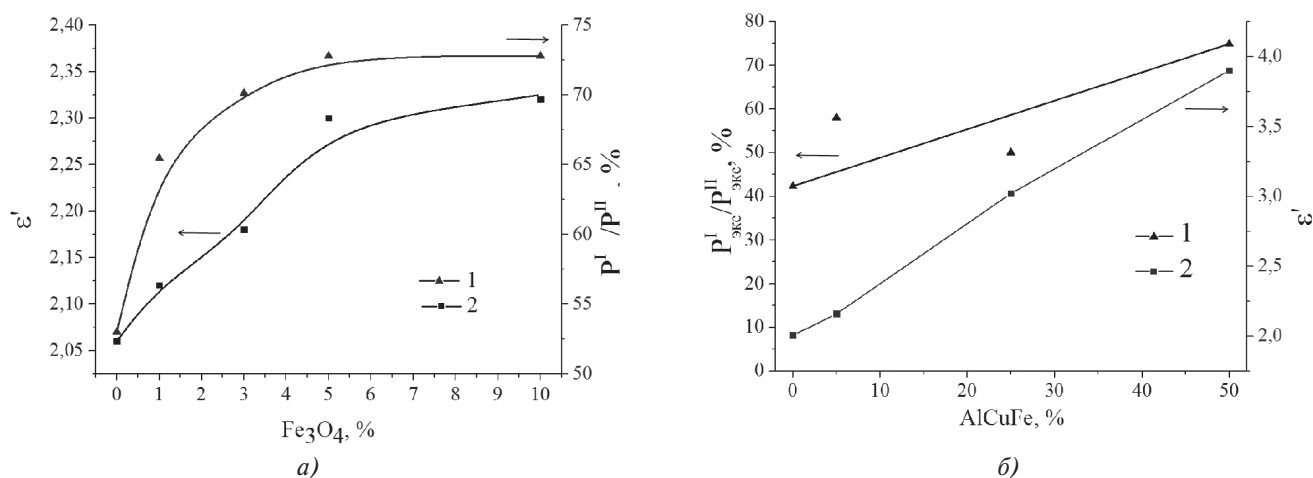


Рис. 9. Зависимости относительной интенсивности бета-излучения (1) и ϵ' (2) от содержания наполнителя композиционных материалов на основе ЛПЭНП (а) и ПП (б)

Выводы

Композиционные материалы на основе термопластичных матриц ЛПЭНП, ПП и высокодисперсных частиц магнетита или квазикристаллического сплава Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ получены методом смешения компонентов в расплаве полимера. Показан стабилизирующий эффект высокодисперсных металлосодержащих наночастиц при термической деструкции термопластичных материалов на основе ПП. Исследования физико-механических свойств полученных композиционных пленок показали, что с увеличением содержания нанонаполнителя увеличивается модуль упругости, в то время как прочность на разрыв уменьшается. Композиционные материалы рассматриваемого типа проявляют радиационные защитные свойства по отношению к бета-излучению. Обнаружена высокая корреляция доли проходящего бета-излучения и относительной диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе полиолефиновых матриц с металлосодержащим наполнителем.

Авторы благодарят с.н.с. В.А. Лесничую за проведение физико-механических испытаний композитов и с.н.с. Н.Д. Голубеву за помощь в работе.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания РФ в сфере научной деятельности (ФАНО №0089-2014-0025).

Библиографический список

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
2. Donnet J.V. Nano- and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. No. 8, pp. 1085-1088.
3. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокomпозиты. — М.: Наука, 2015. — 494 с.
4. Ramesh G.V., Porel S., Radhakrishnan T.P. Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles // Chemical Society Reviews. 2009. Vol. 38, pp. 2646-2656.

5. Mbhele Z.H., Salemane M.G., van Sittert C.G.C.E., Nedeljkovic' J.M., Djokovic' V., Luyt A.S. Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites // Chemistry of Materials. 2003. Vol. 15, pp. 5019-5024.
6. Mendoza C., Pietsch T., Gutmann J.S., Jehnichen D., Gindy N., Fahmi A. Block copolymers with gold nanoparticles: correlation between structural characteristics and mechanical properties. // Macromolecules. 2009. Vol. 42. No. 4, pp. 1203-1211.
7. Помогайло Д.А., Спириин М.Г., Джардималиева Г.И., Скобеева В.М., Смытнына В.А. Спектрально-люминесцентные свойства нанокмозитов CdS в полимерной оболочке // Вестник Московского авиационного института. 2015. Т. 22. № 2. С. 170-177.
8. Krueenate J., Tongpool R., Panyathanmaporn T. Optical and mechanical properties of polypropylene modified by metal oxides // Surface and Interface Analysis. 2004. Vol. 36, pp. 1044-1047.
9. Wang Z., Wang X., Zhang Z. Nucleating activation and spherical crystals morphology of LLDPE/LDPE/TiO₂ nano composites prepared by non-isothermal crystallization // Journal of Dispersion Science and Technology. 2009. Vol. 30, pp. 1231-1236.
10. Помогайло Д.А., Фетисов Г.П., Кокишаров С.А., Помогайло С.И., Кыдралиева К.А. Нанокмозиты на основе полиэтиленовых пленок, декорированные медью: получение, структура и антикоррозионные свойства // Технология металлов. 2015. № 9. С. 36-41.
11. Ding P., Qu B. Synthesis of exfoliated PP/LDH nanocomposites via melt-intercalation: structure, thermal properties, and photo-oxidative behavior in comparison with PP/MMT nanocomposites // Polymer engineering and science. 2006. Vol. 46. No. 9, pp. 1153-1159.
12. Ji Y., Li B., Ge S., Sokolov J.C., Rafailovich M.H. Structure and nanomechanical characterization of electrospun PS/clay nanocomposite fibers // Langmuir. 2006. Vol. 22. No. 3, pp. 1321-1328.
13. Costantino U., Gallipoli A., Nocchetti M., Camino G., Bellucci F., Frache A. New nano-composites constituted of Polyethylene and organocally modified ZnAl-hydroxalcalites // Polymer degradation and stability. 2005, vol. 90, no.3, pp. 586-590.
14. Ciardelli F., Coiai S., Passaglia E., Pucci A., Rugg G. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials // Polymer international. 2008. Vol. 57. No. 6, pp. 805-836.
15. Lewis T.J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level // IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation. 2004. Vol. 11. No. 5, pp. 739-753.
16. Roy M., Nelson J.K., Mac Crone R.K., Schadler L.S., Reed C.W., Keefe R., Zenger W. Polymer nanocomposite dielectrics — The role of the interface // IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation. 2005. Vol. 12. No. 4, pp. 629-643.
17. Tanaka T., Kozako M., Fuse N., Ohki Y. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics // IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation. 2005. Vol. 12. No. 4, pp. 669-681.
18. Huang X., Kim C., Jiang P., Yin Y., Li Z. Influence of aluminum nanoparticle surface treatment on the electrical properties of polyethylene composites // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 105. No.1, pp. 104-105.
19. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 407 с.
20. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Успехи и проблемы фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 437-453.
21. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 16 с.
22. Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene // Polymer. 2005. Vol. 46. No.19, pp. 8386-8395.
23. Modesti M., Lorenzetti A., Bon D., Besco S. Thermal behaviour of compatibilized polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions // Polymer Degradation and Stability. 2006. Vol. 91, pp. 672-680.
24. Zanetti M., Bracco P., Coste L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites // Polymer degradation and stability. 2004. Vol. 85. No.1, pp. 657-665.
25. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Помогайло С.И., Рощупкина О.С., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Leonowicz M. Металлосодержащие наночастицы со структурой ядро — полимерная оболочка // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 4. С. 457-465.
26. Sowka E., Leonowicz M., Andrzejewski B., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Processing and properties of composite magnetic powders containing Co nanoparticles in polymeric matrix // Journal of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 423, pp. 123-127.
27. Bloom P.D., Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V. Fabrication and wear resistance of Al-Cu-Fe quasicrystal-epoxy composite materials // Materials Science and Engineering. A. 2003. Vol. 360. No. 1-2, pp. 46-57.
28. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Danilov V.D. Preparation of Al-Cu-Fe quasicrystalline powdered alloys and related materials by mechanical activation // Crystallography Reports. 2007. Vol. 52. No. 6, pp. 953-965.
29. Schwartz C.J., Bahadur S., Mallapragada S. K. Effect of crosslinking and Pt-Zr quasicrystal fillers on the mechanical properties and wear resistance of UHMWPE for use in artificial joints // Wear. 2007. Vol. 263, pp. 1072-1080.
30. Новиков Л.С., Милеев В.Н., Воронина Е.Н., Галанина Л.И. Маклецов А.А., Синолиц В.В. Радиацион-

- ные воздействия на материалы космической техники // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 3. С. 32-48.
31. Головин Ю.И., Дмитриевский А.А., Пушкин И.А., Сучкова Н.Ю. Обратимое изменение микротвердости кристаллов Si, вызванное малодозовым облучением электронами при комнатной температуре // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 10. С. 1790-1792.
32. Дмитриевский А.А., Ефремова Н.Ю., Шуклинов А.В. Влияние низкоинтенсивного бета-излучения на склонность к образованию трещин при индентировании кремния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 4. С. 63-64.
33. Бычков А.Н., Джардималиева Г.И., Фетисов Г.П., Вальский В.В., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д. Получение и характеристика металлополимерных нанокompозитов с радиационно-защитными свойствами // Технология металлов. 2015. № 11. С. 2-9.

NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON METALLIC NANOPARTICLES AND THERMOPLASTIC POLYMER MATRICES: PRODUCTION AND PROPERTIES

Bychkov A.N.^{1*}, Fetisov G.P.^{1**}, Kydralievа K.A.^{1***}, Sokolov E.A.^{2****}, Dzhardimalieva G.I.^{2*****}

¹ Moscow Aviation Institute (National Research University),

MAI, 4, Volokolamskoe shosse, Moscow, A-80, GSP-3, 125993, Russia

² Branch of Tal'rose Institute of Energetic Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, 1, Academician Semenov av., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

* e-mail: bnm.90@mail.ru

** e-mail: fetisov901@mail.ru

*** e-mail: k_kamila@mai.ru

**** e-mail: sokolov@binep.ac.ru

***** e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Abstract

A line of composite materials based on low-density linear polyethylene (LDPE) thermoplastic matrices, polypropylene (PP) and metallic nanoparticles was produced by mixing in polymer melt. The results of dynamic mechanical analysis of PP based composites with metallic nanoparticles, namely the product of Co (II) acrylamide nitrate complex and 2% FeCoAAm co-crystallizant thermolysis, within the temperature range from -50 °C to +150 °C revealed, that low concentration of nano-filler (1 wt.%) does not lead to noticeable changes in dynamic elastic modulus, nano-composite mechanical losses and loss tangent. Thermooxidative degradation results indicated the increase of thermostability for above said PP-based composites compared to the initial PP at 4 and 8 wt.% of nanoparticles.

The authors obtained nanocomposite materials based on polyolefin matrix and pre-synthesized by chemical co-deposition magnetite nanoparticles such as LDPE-Fe₃O₄ and PP-Fe₃O₄. According to X-ray diffraction analysis, the major component in the system was magnetite nanoparticles with an average size of 15 nm. These results correspond to scanning electron microscopy data. The paper demonstrates that with the

increase of nanoparticles content in polymer, and with magnetite high content in particular, the elastic modulus increases, and the tensile strength value decreases. Thermal behavior analysis in the PP-Fe₃O₄ (at 4 wt.%) system indicates that nanocomposite thermo-oxidative degradation reduced compared to the initial polypropylene, and the temperature of maximum degradation start-up increases from 300°C to 385°C.

Composite materials based on LDPE and Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ with alloy (0.1 to 10 wt.%) were produced. The paper demonstrates that the presence of quasi-crystalline alloy as a filler leads to composites' strength properties improvement. Unlike LDPE-Fe₃O₄ systems, a tensile strength of LDPE-Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ increases with low filler concentrations.

Protective action of the nanocomposite systems under test in relation to beta-radiation was studied using dose metering method. It was demonstrated that with filler content increase in LDPE-Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ and LDPE-Fe₃O₄ composites beta-radiation flux attenuation occurs. A high correlation between the portion of passing beta-radiation and relative dielectric constant of composite materials based on thermoplastic polymer matrix with metal-filler was observed.

Keywords: metallic nanoparticles, nanocomposite materials, thermolysis, radiation protection properties, dielectric properties.

References

- Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* (Metals' nanoparticles in polymers), Moscow, Khimiya, 2000, 672 p.
- Donnet J.B. Nano- and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites Science and Technology*, 2003, vol. 63, no. 8, pp. 1085-1088.
- Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. *Metallopolimernye gibridnye nanokompozity* (Metal-polymer hybrid nanocomposites), Moscow, Nauka, 2015, 494 p.
- Ramesh G.V., Porel S., Radhakrishnan T.P. Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, pp. 2646–2656.
- Mbhele Z.H., Salemane M.G., van Sittert C.G.C.E., Nedeljkovic' J.M., Djokovic' V., Luyt A.S. Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, pp. 5019-5024.
- Mendoza C., Pietsch T., Gutmann J.S., Jehnichen D., Gindy N., Fahmi A. Block copolymers with gold nanoparticles: correlation between structural characteristics and mechanical properties. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, no. 4, pp. 1203-1211.
- Pomogailo D.A., Spirin M.G., Dzhardimalieva G.I., Skobeeva V.M., Smyntyna V.A. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*, 2015, vol. 22, no. 2, pp. 170-177.
- Kruenate J., Tongpool R., Panyathanmaporn T. Optical and mechanical properties of polypropylene modified by metal oxides. *Surface and Interface Analysis*, 2004, vol. 36, pp. 1044–1047.
- Wang Z., Wang X., Zhang Z. Nucleating activation and spherical crystals morphology of LLDPE/LDPE/TiO₂ nano composites prepared by non-isothermal crystallization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, vol. 30, pp. 1231-1236.
- Pomogailo D.A., Fetisov G.P., Koksharov S.A., Pomogailo S.I., Kydraliev K.A. *Tekhnologiya metallov*, 2015, no. 9, pp. 36-41.
- Ding P., Qu B. Synthesis of exfoliated PP/LDH nanocomposites via melt-intercalation: structure, thermal properties, and photo-oxidative behavior in comparison with PP/MMT nanocomposites. *Polymer engineering and science*, 2006, vol. 46, no. 9, pp. 1153-1159.
- Ji Y., Li B., Ge S., Sokolov J.C., Rafailovich M.H. Structure and nanomechanical characterization of electrospun PS/clay nanocomposite fibers. *Langmuir*, 2006, vol. 22, no. 3, pp. 1321-1328.
- Costantino U., Gallipoli A., Nocchetti M., Camino G., Bellucci F., Frache A. New nano-composites constituted of Polyethylene and organocally modified ZnAl-hydrotalcites. *Polymer degradation and stability*, 2005, vol. 90, no.3, pp. 586-590.
- Ciardelli F., Coiai S., Passaglia E., Pucci A., Rugg G. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials. *Polymer international*, 2008, vol. 57, no. 6, pp. 805-836.
- Lewis T.J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2004, vol. 11, no. 5, pp. 739-753.
- Roy M., Nelson J.K., Mac Crone R.K., Schadler L.S., Reed C.W., Keefe R., Zenger W. Polymer nanocomposite dielectrics - The role of the interface. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2005, vol. 12, no. 4, pp. 629-643.
- Tanaka T., Kozako M., Fuse N., Ohki Y. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2005, vol. 12, no. 4, pp. 669-681.
- Huang X., Kim C., Jiang P., Yin Y., Li Z. Influence of aluminum nanoparticle surface treatment on the electrical properties of polyethylene composites. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, no.1, pp. 104-105.
- Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye khimicheskie veshchestva* (Pure chemicals), Moscow, Khimiya, 1974, 407 p.
- Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*, 2004, vol. 46, no. 3, pp. 437-453.
- Plastmassy. Metod ispytaniya na pastyazhenie. GOST 11262-80* (Plastic. Test method tensile, State Standart 11262-80), Moscow, Standarty, 1986, 16 p.
- Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene. *Polymer*, 2005, vol. 46, no.19, pp. 8386-8395.
- Modesti M., Lorenzetti A., Bon D., Besco S. Thermal behaviour of compatibilized polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, pp. 672-680.
- Zanetti M., Bracco P., Coste L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 2004, vol. 85, no.1, pp. 657-665.
- Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Golubeva N.D., Pomogailo S.I., Roshchupkina O.S., Novikov G.F., Rozenberg A.S., Leonowicz M. *Kolloidnyi zhurnal*, 2011, vol. 73, no. 4, pp. 457-465.
- Sowka E., Leonowicz M., Andrzejewski B., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Processing and properties of composite magnetic powders containing Co nanoparticles in polymeric matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 423, pp. 123-127.
- Bloom P.D., Baikerikar K.G., Andereg J.W., Sheares V.V. Fabrication and wear resistance of Al–Cu–Fe quasicrystal-epoxy composite materials. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 360, no. 1-2, pp. 46-57.
- Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Danilov V.D. Preparation of Al-Cu-Fe quasicrystalline powdered alloys and related materials by mechanical activation.

- Crystallography Reports*, 2007, vol. 52, no. 6, pp. 953-965.
29. Schwartz C.J., Bahadur S., Mallapragada S.K. Effect of crosslinking and Pt–Zr quasicrystal fillers on the mechanical properties and wear resistance of UHMWPE for use in artificial joints. *Wear*, 2007, vol. 263, pp. 1072–1080.
 30. Novikov L.S., Mileev V.N., Voronina E.N., Galanina L.I. Makletsov A.A., Sinolits V.V. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*, 2011, no. 3, pp. 32-48.
 31. Golovin Yu.I., Dmitrievskii A.A., Pushnin I.A., Suchkova N.Yu. *Fizika tverdogo tela*, 2004, vol. 46, no. 10, pp. 1790-1792.
 32. Dmitrievskii A.A., Efremova N.Yu., Shuklinov A.V. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*, 2011, no. 4, pp. 63–64.
 33. Bychkov A.N., Dzhardimalieva G.I., Fetisov G.P., Val'skii V.V., Golubeva N.D., Pomogailo A.D. *Tekhnologiya metallov*, 2015, no. 11, pp. 2-9.