

Ewa Sówka¹, Marcin Leonowicz²

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Bartłomiej Andrzejewski³

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW TYPU POLIMER-CZĄSTKA MAGNETYCZNA

Nanokompozyty wykazują unikalne własności dzięki nanometrycznym rozmiarom elementów struktury. Otrzymano materiały zawierające nanocząstki o własnościach ferromagnetycznych w osnowie polimerowej. Nanocząstki magnetyczne wygenerowano w trakcie polimeryzacji akryloamidu w stałej fazie, metodą samorozprzestrzeniającego się frontu polimeryzacji czołowej. Otrzymane polimery poddawano pirolizie w dwóch różnych temperaturach: 600 i 800°C. Następowal wówczas drugi etap, w którym polimer ulegał rozkładowi z wydzielaniem krystalitów metalicznego kobaltu. Badano również wpływ czasu wygrzewania na własności kompozytów. W celu scharakteryzowania i porównania struktury spreparowanych materiałów przeprowadzono rentgenowskie, mikroskopowe i magnetyczne badania wybranych układów. Stwierdzono obecność krystalitów kobaltu o wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów w zależności od temperatury pirolizy. Badania z zastosowaniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego potwierdziły i rozszerzyły posiadane informacje o mikrostrukturze materiałów. Ziarna proszku próbek pirolizowanych w temperaturach: 600 i 800°C miały rozmiary rzędu 50÷250 mikrometrów, nieregularny kształt oraz pory o średnicach około 15 mikrometrów. Badania magnetyczne potwierdziły, że są to układy o własnościach ferromagnetycznych. Koercja na poziomie 0,01 T klasyfikowała kompozyty jako materiały magnetycznie miękkie.

Słowa kluczowe: nanomateriały, metalopolimery, kompleksy akryloamidowe, nanokompozyty, samorozprzestrzeniający się front, polimeryzacja frontalna, właściwości magnetyczne

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER-FERROMAGNETIC NANOCOMPOSITES

Nanocomposites show unique properties because of their nanosized structural elements (Figs 3-5). Ferromagnetic materials containing nanoparticles were prepared in polymeric matrix (Table 1). Magnetic nanoparticles were generated during acrylamide polymerization in solid phase. Obtained polymers were pyrolyzed at two different temperatures: 600 and 800°C. It was followed by second stage, when the polymer was decomposed yielding metallic cobalt crystallites. The influence of heating time on composites properties was tested. The structures of obtained materials were characterized by X-ray (Figs 1-3), microscopic (Figs 4-7) and magnetic method (Figs 8-10). The presence of cobalt crystallites of size a few to tenths nanometers depending of pyrolyze temperature was detected. The studies with use of HRTEM confirmed the information about materials microstructures. The size of particles after pyrolysis in temperatures 600 and 800°C was of 50÷250 micrometers, irregular shape and pores diameter ca 15 micrometers. The ferromagnetic properties of the systems were confirmed by magnetic measurements. The coercive force on the level 0.01 T, classified the composites as magnetic soft materials.

Key words: nanomaterials, acrylamide complexes, metallopolymer, nanocomposites, self-propagating front, frontal polymerization, magnetic properties

WSTĘP

Według ogólnie akceptowanej definicji, nanomateriały są to struktury o rozmiarach nieprzekraczających 100 nm. Ich własności fizyczne i chemiczne w procesie wytwarzania powinny dać się kontrolować oraz musi istnieć możliwość konstruowania z nich większych obiektów. Z fizycznego punktu widzenia nanomateriałami mogą być metale, ceramika, materiały polimerowe oraz kompozytowe. Ich obecnie bardzo szerokie zastosowanie stanowi o coraz szybszym rozwoju technologii wytwarzania nanomateriałów. Unikalne własności nanocząstek są implikacją znacznie większej powierzchni właściwej niż materiałów konwencjonalnych o rozmiarach

ziaren rzędu mikrometrów. Mają one wielkie znaczenie dla przemysłu zbrojeniowego, komputerowego, konstrukcyjnego, chemicznego oraz dla medycyny i biologii (biomateriały i leki). Odrębną grupę nanomateriałów stanowią nanocząstki magnetyczne [1]. Ich własności wraz ze zmianą rozmiarów krystalitów zmieniają się najbardziej. Celem przeprowadzonych w pracy badań była próba wytworzenia nanocząstek ferromagnetycznych w osnowie polimerowej. Założony cel osiągnięto, stosując metodę frontальной polimeryzacji. Jako substratu użyto monomeru akryloamidu kobaltu, który został poddany polimeryzacji oraz pirolizie w celu wygenerowania

¹ mgr inż., ² prof. dr hab., ³ dr

nanokrystalitów metalicznego kobaltu. Otrzymane produkty poddano badaniom charakteryzującym ich strukturę i własności. Były to: dyfrakcja rentgenowska, badania skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz badania własności magnetycznych (pętla histerezy oraz krzywe FC i ZFC).

METODYKA BADAŃ

Kompleksy akryloamidowe (monomery) poddano polimeryzacji metodą samorozprzestrzeniającego się frontu polimeryzacji czołowej. Substratami do otrzymania kompleksów akryloamidowych zawierających kobalt były: hydrat soli nieorganicznej kobaltu (azotan kobaltu) oraz akryloamid (AAm). Oba związki poddano syntezie, w wyniku której otrzymano hydrokompleks: azotan(V) tetraakrylamidu diakwa kobaltu(II) - $[(Co(AAm)_4(H_2O)_2(NO_3)_2)]$ [2]. Produkt wysuszono, a następnie poddano obróbce termicznej. W pierwszym etapie (temp. poniżej $150^\circ C$) następowało odwodnienie kompleksu, w drugim (temp. $220^\circ C$) polimeryzacja w stałej fazie metodą samorozprzestrzeniającego się frontu polimeryzacji czołowej. Ostatnim etapem była piroliza spolimeryzowanych kompleksów w temperaturach powyżej $400^\circ C$. Produktami termicznego rozkładu (pirolizy) polimerów zawierających jony kobaltu były nanometryczne cząstki metalicznego kobaltu (Co^0) w otoczce węglowej pochodzącej z rozłożonego polimeru. Pirolizę prowadzono w dwóch temperaturach: 600 i $800^\circ C$. Niżej zestawiono numery i charakterystyki opisowe próbek akryloamidowych.

TABELA 1. Charakterystyki próbek akryloamidowych
TABLE 1. Characteristics of the acrylamid samples

Nr próbki	Proces otrzymywania
1	Polimer (2.poli-Co-AAm) po frontalnej polimeryzacji (FP)
2	Polimer (4.poli-Co-AAm(FP)600t95) po FP i pirolizie w temp. $600^\circ C$ przez 95 minut
3	Polimer (6.poli-Co-AAm(FP)800t120) po FP i pirolizie w temp. $800^\circ C$ przez 120 minut

W kolumnie pierwszej numery próbek odpowiadają numeracji na poszczególnych rysunkach i wykresach. W kolumnie drugiej zamieszczono skrócony opis stanu próbki w chwili prowadzenia badań i obserwacji. Próbka 1 to produkt polimeryzacji w temperaturze $220^\circ C$. Próbki 2 i 3 to polimer akryloamidowy po pirolizie odpowiednio w 600 i $800^\circ C$. Wszystkie przedstawione powyżej próbki poddano badaniom struktury i właściwości. W pierwszym ich etapie wykonano pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej przy użyciu dyfraktometru Philips X-pert. W badaniach zastosowano promieniowanie rentgenowskie Cu- K_α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$).

Wykorzystując zjawisko poszerzenia pików dyfrakcyjnych, gdy wielkość ziaren fazy krystalicznej wynosi mniej niż 100 nm , można oszacować średni rozmiar krystalitów fazy obecnej w próbce. Wykorzystano do tego celu metodę Scherrera. Zakładając, że poszerzenie pików dyfrakcyjnego wynika z małej wielkości ziaren, średnica połowkowa może być wyrażona w funkcji średnicy krystalitów t jako

$$B = \frac{0,9\lambda}{t \cos\theta}$$

gdzie:

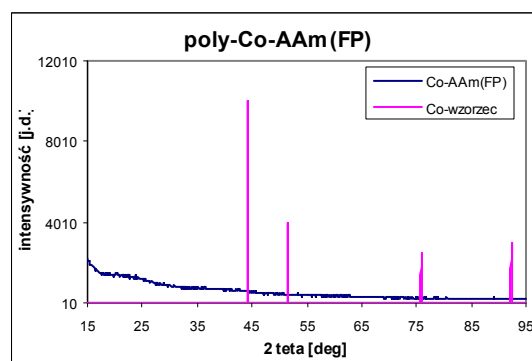
- B - czysta szerokość pików rentgenowskiego (w radiach),
- kątem θ - kątem braggowskim odpowiadającym badanemu pikowi dyfrakcyjnemu,
- λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego.

Mikrostrukturę analizowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3500N, natomiast do obserwacji nanokrystalitów kobaltu zastosowano elektronowy mikroskop transmisyjny JEM 3010. Pętla histerezy zarejestrowano w trzech temperaturach: 50 , 100 i 250 K w celu zbadania zależności własności magnetycznych od temperatury. Krzywe FC i ZFC posłużyły do określenia procesów przemagnesowania w funkcji temperatury.

WYNIKI BADAŃ

Dyfrakcja rentgenowska

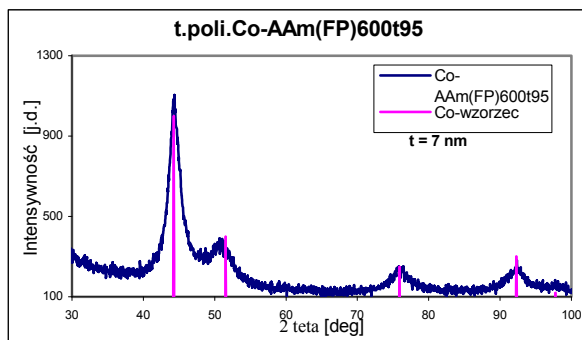
Poniżej przedstawiono dyfraktogramy wszystkich próbek wymienionych w tabeli 1.



Rys. 1. Polimer (poli-Co-AAm) - próbka 1

Fig. 1. Polymer (poli-Co-AAm) - sample 1

Rysunek 1 przedstawia akryloamid kobaltu po frontalnej polimeryzacji w temperaturze $220^\circ C$. Struktura produktu jest amorficzna, o czym świadczy brak pików dyfrakcyjnych. „Płaski” dyfraktogram ma wygląd często spotykany w przypadku polimerów. Nie zaobserwowano w próbce również śladów kobaltu.

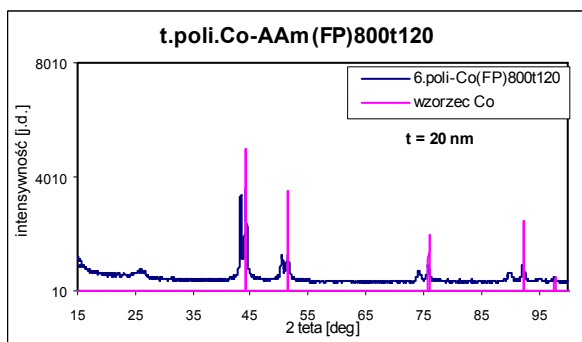


Rys. 2. Polimer po pirolizie - próbka 2

Fig. 2. Polymer after pyrolysis - sample 2

Dyfraktogram przedstawiony na rysunku 2 różni się zdecydowanie od poprzednich. Dotyczy polimeru po pirolizie w temperaturze 600°C. Wyraźnie widać piki metalicznego kobaltu. Nie ma sygnałów pochodzących od innych faz.

Ponieważ z kształtu pików wynikało, że krystality mają rozmiary rzędu nanometrów, zastosowano metodę Scherrera, aby oszacować ich wielkość. Dla polimeru po pirolizie w 600°C wartość ta wynosiła około 7 nm.



Rys. 3. Polimer po pirolizie - próbka 3

Fig. 3. Polymer after pyrolysis - sample 3

Dyfraktogram polimeru po pirolizie w temperaturze 800°C (próbka 3) pokazuje dobrze wykształcone piki kobaltu (rys. 3). Są one podwójne. Przyczyny powstania podwójnych pików nie zostały w pełni wyjaśnione. W porównaniu z próbką pirolizowaną w temperaturze 600°C piki rentgenowskie są węższe, co wskazuje na większe rozmiary krystalitów. Ich szacunkowa wielkość to około 20 nm. Zwiększenie rozmiarów ziaren może być spowodowane spiekaniem małych krystalitów pod wpływem wysokiej temperatury oraz dłuższym czasem wygrzewania.

TABELA 2. Rozmiary cząstek Co oszacowane ze wzoru Scherrera

TABLE 2. Sizes of Co nanoparticles, estimated by Scherrer method

Numer próbki	Rozmiar krystalitów Co, nm
2	7

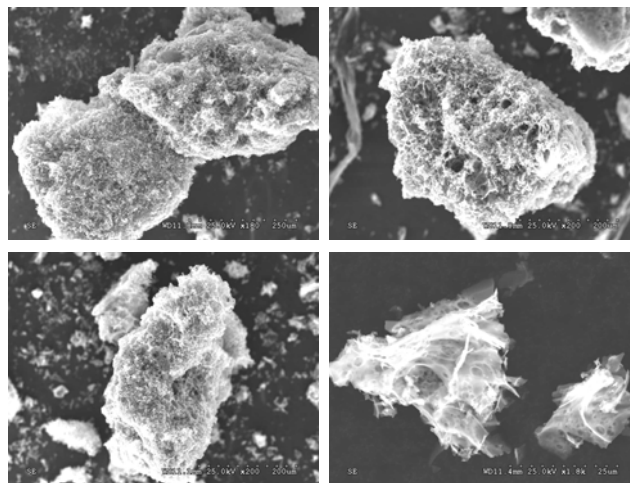
3	20
---	----

Mikrostruktury SEM oraz TEM

Aby potwierdzić posiadane informacje oraz uzyskać szczegółowe dane na temat struktury oraz rzeczywistej budowy badanych układów, poniżej przedstawiono zdjęcia struktur otrzymanych z mikroskopów elektronowych: skaningowego i transmisyjnego.

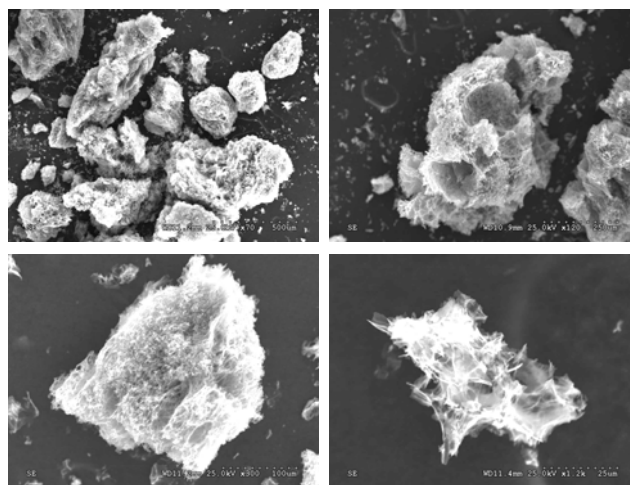
Ponieważ w polimerze akryloamidu kobaltu nie-poddawanemu obróbce termicznej nie zaobserwowano nanokrystalitów kobaltu, poniżej przedstawiono wyniki obserwacji mikroskopowych oraz badań magnetycznych próbek pirolizowanych - 2 i 3.

Rysunki 4 i 5 przedstawiają polimer po pirolizie (próbki 2 i 3). Wysokotemperaturowa obróbka (600 i 800°C) nie wpływa na kształt ziaren proszku. Są one nieregularnego kształtu oraz znacznie się różnią rozmiarami. Wzrost temperatury pirolizy zmniejsza porowatość proszków.



Rys. 4. Mikrostruktury polimeru po pirolizie - próbka 2, SEM

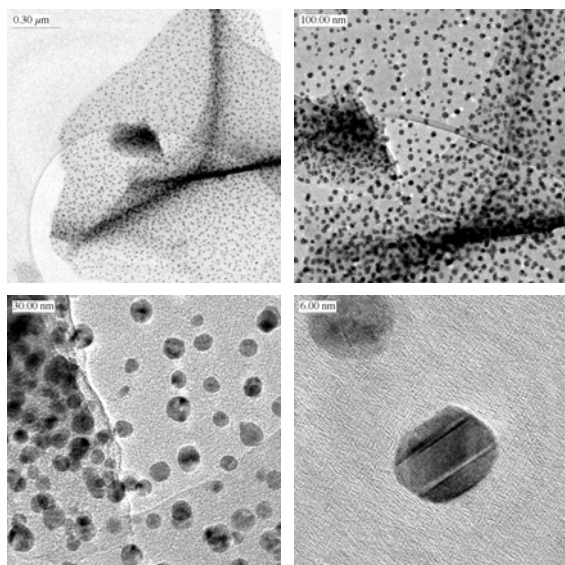
Fig. 4. Microstructures of polymer pyrolysis - sample 2, SEM



Rys. 5. Mikrostruktury polimeru po pirolizie - próbka 3, SEM

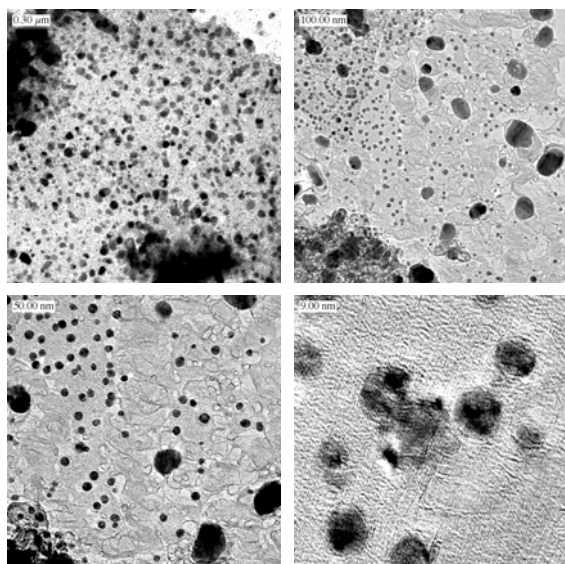
Fig. 5. Microstructures of polymer after pyrolysis - sample 3, SEM

Analizując struktury otrzymane w mikroskopie transmisyjnym, możemy powiedzieć znacznie więcej o budowie i wielkości krystalitów kobaltu. Na wszystkich poniższych zdjęciach są to czarne punkty lub ich skupiska.



Rys. 6. Mikrostruktury polimeru po pirolizie - próbka 2, TEM
Fig. 6. Microstructures of polymer after pyrolysis - sample 2, TEM

Na rysunku 6 przedstawiono polimer pirolizowany w 600°C. Widoczne krystality są rozmiarów około 7 nm, co dobrze koresponduje z wynikami otrzymanymi na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich. Ponadto, krystality kobaltu są niemal kuliste, jednakowych rozmiarów oraz równomiernie rozmieszczone na obserwowanej powierzchni.



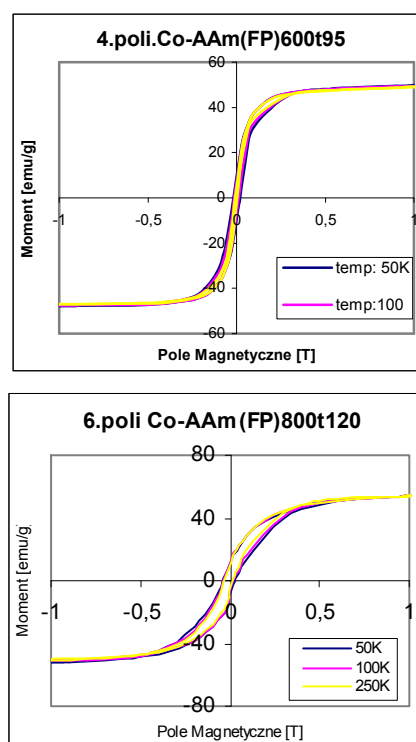
Rys. 7. Mikrostruktury polimeru po pirolizie - próbka 3, TEM
Fig. 7. Microstructures of polymer after pyrolysis - sample 3, TEM

W przypadku próbki 3 (rys. 7), po pirolizie w temperaturze 800°C, zaobserwowano rozrost krystalitów ko-

baltu. Nastąpiła również aglomeracja małych krystalików w większe struktury. Można też zauważyć zróżnicowanie wielkości poszczególnych krystalitów. Obok bardzo małych (ok. 7 nm) znajdowały się kilkakrotnie większe, o średnicy ok. 20 nm. Zgadza się to z wyliczeniami na podstawie szerokości poławkowej pików rentgenowskich.

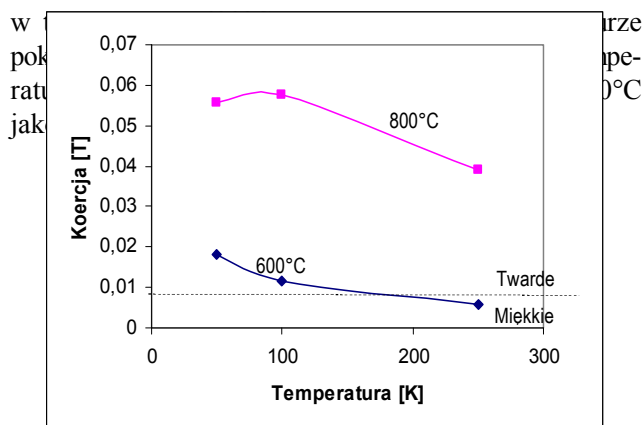
Pomiary magnetyczne

Na rysunkach poniżej zestawiono pomiary własności magnetycznych. Są to pętle histerezy wykonane w temperaturach: 50, 100 i 250 K. Podpisy nad wykresami zawierają numer próbki oraz jej charakterystykę, zgodnie z tabelą 1.



Rys. 8. Pętle histerezy - próbki 2 i 3
Fig. 8. Hysteresis loops - samples 2 and 3

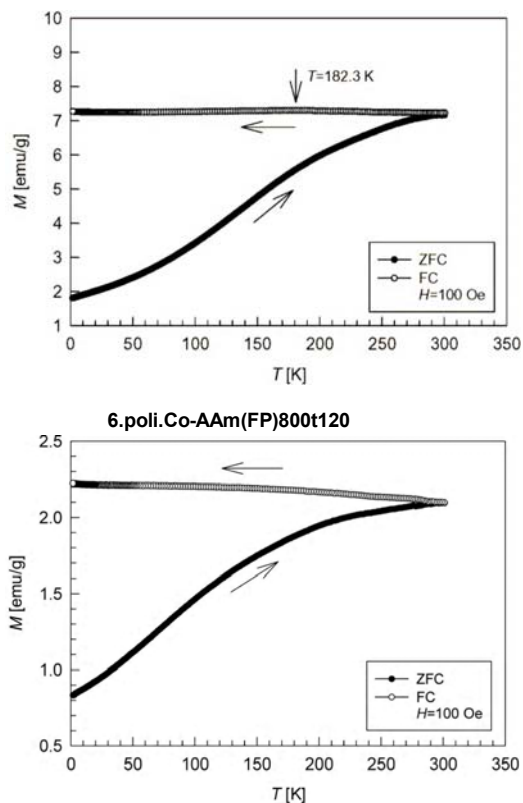
Na rysunku 8 przedstawiono pętle histerezy próbek po FP i pirolizie - 2 i 3. Koercja materiału zależy od temperatury pirolizy i, w mniejszym stopniu, od temperatury pomiaru. Na rysunku 9 pokazano zależność koercji od temperatury dla próbek 2 i 3. Im wyższa temperatura pirolizy i większy rozmiar krystalitów, tym koercja jest większa. Obniżenie koercji wraz z temperaturą związane jest najprawdopodobniej ze spadkiem anizotropii magnetycznej komórki kobaltu wraz z temperaturą. Jest dosyć trudno sklasyfikować otrzymane materiały. Według ogólnie przyjętej klasyfikacji, magnetyki o koercji poniżej 0,01 T przyjęto uważać jako miękkie. Otrzymane materiały leżą blisko tej granicy. W myśl tej klasyfikacji wszystkie nanokompozyty po pirolizie



4.poli.Co-AAm(FP)600t95

Rys. 9. Zależność koercji od temperatury dla próbek 2 i 3

Fig. 9. Dependence the coercive force of temperature for samples 2 and 3



Rys. 10. Krzywe FC oraz ZFC próbek 2 i 3

Fig. 10. FC and ZFC curves for samples 2 and 3

Zbadano również przebieg krzywych FC i ZFC (rys. 10). Wszystkie krzywe mają podobne przebiegi. Na krzywych tych nie uwidacznia się temperatura blo-

kowania. Przyjmuje się, że krytyczna wielkość cząstki kobaltu, poniżej której wykazuje on własności superparamagnetyczne, wynosi 8 nm [3]. Pomimo że w naszym przypadku średnia wielkość cząstek wynosi ok. 7 nm przebieg krzywych nie potwierdza przejścia do stanu superparamagnetycznego. Jest to zbliżone z wykresami na rysunku 8, które wykazują istnienie histerezy w całym zakresie temperatur. Krzywe schodzą się dopiero w temperaturach pokojowych. Duża rozbieżność w ich przebiegu w niższych temperaturach wskazuje na istnienie w cząstkach nieodwracalnych procesów magnetycznych.

WNIOSKI

Z uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski: Zastosowanie frontальной polimeryzacji umożliwiło przeprowadzenie jej w stałej fazie, bez dodatku rozpuszczalnika czy inicjatorów reakcji chemicznej. Z porównania zestawów zdjęć uzyskanych z mikroskopu skaningowego nie można stwierdzić wpływu temperatury wygrzewania na kształt cząstek proszku. Wygrzewanie ma natomiast wpływ na porowatość ziaren proszku. Próbkę pirolizowaną posiadają widoczne na powierzchni ziaren pory o średnicach od około 20 do 200 mikrometrów. Wielkość porów zależy od temperatury pirolizy. Im jest wyższa, tym mniejsza średnica porów. Piroliza polimerów akryloamidowych prowadzi do generacji cząstek metalicznego kobaltu. Temperatura pirolizy wpływa na wielkość krystalitów Co oraz na stopień zaglomerowania cząstek. Badane materiały mają cechy miękkich magnetyków. Ich koercja zależy od temperatury. Mimo odpowiednich rozmiarów krystalitów kompozyty nie wykazują własności paramagnetycznych.

LITERATURA

- [1] Ławecka M., Rozprawa doktorska, Warszawa 2004, 9-11.
- [2] Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Volpert V.A., Frontal Polymerization of Metal-Containing Monomers: A Topical Review, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers 2002, 12, 1/2, June.
- [3] Weller D., Moser A., Folks L., Best M.E., Lee W., Toney M.F., Schwickert M., Thiele J.U., IEEE Trans. Magn. 2000, 36, 10.

Recenzent
Zygmunt Nitkiewicz