

Природный магнитный функциональный наполнитель для полимеров Natural magnetic functional filler for polymers

*А.С. ВИНДИЖЕВА¹, А.Л. СЛОНОВ¹, П.А. ЕРШОВ², В.Д. САЛЬНИКОВ²,
С.Ю. ХАШИРОВА¹, К.Р. КОЖЕМОВА¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ³*

*A.S. VINDIZHEVA¹, A.L. SLONOV¹, P.A. ERSHOV², V.D. SALNIKOV²,
S.YU. KHASHIROVA¹, K.R. KOZHEMOVA¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV³*

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, КБР, Россия

² НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

¹ Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, KBR, Russia

² REC Smart Materials and Biomedical Applications, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

³ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

amina.vindizheva@mail.ru

Проведены исследования природного магнетита, выделенного из серпентинита месторождения Кабардино-Балкарской республики, представляющего собой перспективный модификатор полимерных материалов, используемых в медицинской области. Изучены способы измельчения магнетита, проведены рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы серпентинита и магнетита. Установлено, что время измельчения минерала практически не влияет на его структуру. Показано, что способ измельчения (сухой или мокрый) влияет на размеры частиц и магнитные свойства магнетита.

Проведено исследование природного магнетита, выделенного из серпентинитовых месторождений Кабардино-Балкарской Республики, который является перспективным дисперсным наполнителем для полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: серпентинит, магнетит, полимерный материал, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, магнитные свойства

Natural magnetite obtained from serpentinite from Kabardino-Balkar Republic deposit, which is a promising modifier of polymeric materials used in the medical field, has been studied. Methods of magnetite grinding were studied, X-ray structure and X-ray phase analyses of serpentinite and magnetite were carried out. It has been established that the time of grinding the mineral has virtually no effect on its structure. It has been shown that the grinding method (dry or wet) affects the particle size and magnetic properties of magnetite.

The study of natural magnetite extracted from serpentinite deposits of the Kabardino-Balkar Republic, which is a promising disperse filler for polymer composite materials, has been carried out.

Keywords: serpentinite, magnetite, polymer material, X-ray structural analysis, X-ray phase analysis, magnetic properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-46-49

Введение

Среди многих полимерных материалов, используемых в промышленности, охране окружающей среды и биомедицине, значительное внимание привлекают композитные материалы с имманентными магнитными свойствами.

Эти композиты могут использоваться в магнитно-резонансной томографии, в качестве средств высвобождения лекарств, противораковых материалов и магнито-реологических (МР) материалов [1]. Придание полимерным материалам магнитных свойств возможно благодаря наполнителям с магнитными свойствами. Значительный интерес представляет использование природных магнитов, которые, в свою очередь, являются малоизученными. Особо привлекательно их использование в медицине [2].

Исследованию магнетита как природного наполнителя посвящены некоторые работы зарубежных исследователей. Так, автор работы [3] дает подробный обзор описания магнитных свойств магнетита через призму локальных взаимодействий. Фазовые превращения, вызванные в магнетите высокоэнергетическим помолем в шаровой мельнице, отражены в работах [4–6]. Как показало исследование, частицы магнетита претерпевают полное фазовое превращение при воздействии высокой энергии помола. Намагниченность насыщения снижается, сначала за счет уменьшения

размера частиц, а после начала фазового превращения – за счет образования в системе гематита и появления неупорядоченных спинов [7–8].

В рамках настоящей работы представлены исследования природного магнетита, выделенного из минерала серпентинита месторождения Кабардино-Балкарской республики, обладающего магнитными свойствами.

Целью работы является разработка технологии извлечения магнетита из природного серпентинита и получения порошков магнетита с разным размером частиц различными методами измельчения, анализ размеров, фракционного состава и структуры минералов методами рентгенофазового анализа, а также определение магнитных свойств порошкообразных материалов.

Экспериментальная часть

Измельчение природного серпентинита

Природный минерал серпентинит месторождения Кабардино-Балкарской республики размером образцов до 10 см подвергли измельчению в лабораторной мельнице ножевого типа LM-400 Stegler (Китай) объемом 400 мл. В результате измельчения получали образцы частиц, размер которых определяли методом ситового анализа в соответствии с ГОСТ 27562–87 «Определение гранулометрического состава методом ситового анализа». После

измельчения минерала размер частиц не превышал ~500 мкм. Полученный крупнодисперсный порошок минерала измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 (Германия) объемом 500 мл. Мелющие шары были изготовлены из бразильского агата диаметром 15 мм. Одновременная загрузка минерала составляла 25 г, время измельчения – 10 мин, скорость измельчения – 500 об/мин. Отношение массы шаров к массе материала в шаровой мельнице составило 4:1. После измельчения получали мелкодисперсный порошок минерала с размерами частиц примерно до 40 мкм.

Определение строения серпентинита и магнетита методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы серпентинита и магнетита проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (Россия). Обработку дифрактограмм осуществляли с помощью пакета программ PDWin 4.0.

Выделение магнетита из серпентинита. Технологическая операция выделения порошка магнетита из серпентинита после измельчения в шаровой мельнице состоит из ряда последовательных стадий: полученный порошок помещается в химический стакан с дистиллированной водой и выдерживается в течение восьми часов, затем в полученную водную дисперсию помещается неодимовый магнитный диск размером 30×10 мм. Магнитные частицы магнетита захватываются магнитом, а затем их переносят в дистиллированную воду, и в ней происходит отделение магнетита от неодимового магнитного диска. Извлеченный порошок магнетита помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 100°C до постоянной массы порошка.

Определение количественного содержания магнетита в серпентините.

Для определения содержания магнетита в серпентините использовали физические методы разделения смесей различных минералов: магнетит + кварцевый песок + слоистый силикат. Предварительно отделяли слоистый силикат от смеси магнетита с песком в дистиллированной воде методом осаждения частиц разной плотности. Затем путем декантирования сливали жидкую фазу с твердого осадка и смесь песка и магнетита разделяли, используя магнитные свойства частиц магнетита, которые притягиваются к неодимовому магниту.

Измельчение магнетита в шаровой мельнице. Для получения магнетита с разным размером частиц проводили его измельчение в шаровой мельнице в течение 10 минут двумя методами: сухим и мокрым (дистиллированная вода).

Определение размера частиц магнетита осуществляли методом ситового анализа с использованием оборудования Fritsch Analysette 3 spartan Pulverisette 0 и лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия).

Измерения магнитных свойств порошков магнетита проводили с использованием вибрационного магнитометра (VSM Lakeshore 7400 System, США) в магнитном поле ±11 кЭ при комнатной температуре (~295 К). Для оценки значения намагниченности насыщения (M_s) был применен закон приближения к насыщению [9].

Результаты и их обсуждение

Исследование образцов природного серпентинита проводили с применением рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Образцы предварительно измельчали с использованием лабораторной мельницы ножевого типа и шаровой лабораторной мельницы. Фракционный состав серпентинита после измельчения представлен на рис. 1.

Проведенные рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы показали, что химический состав образцов соответствует минералу лизардиту, относящемуся к группе серпентинита. Метод измельчения и размер частиц практически не оказывает влияния на

параметры кристаллической решетки серпентинита лизардитовой формы и его свойства (рис. 2, табл. 1).

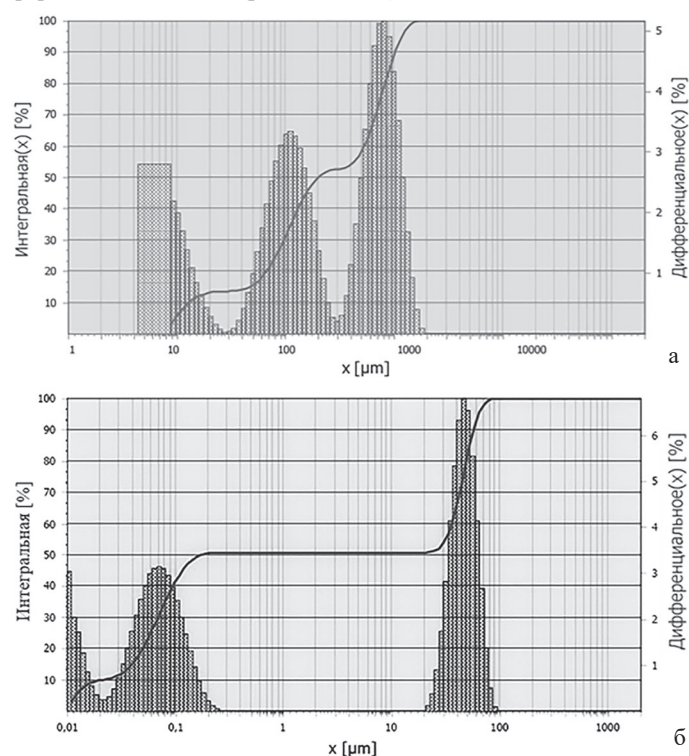


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по размерам частиц серпентинита измельченного в лабораторной мельнице ножевого типа (а) и в планетарной шаровой мельнице (б).

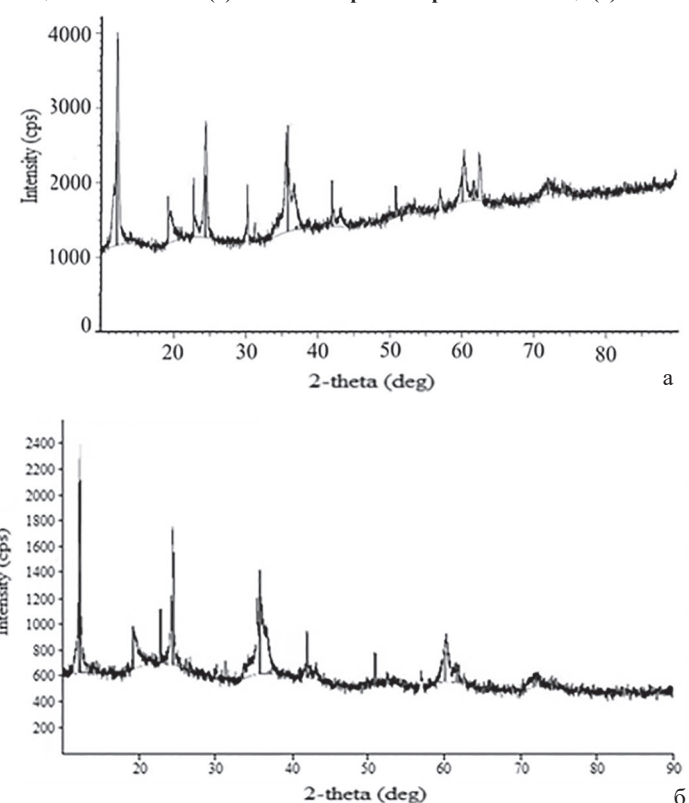


Рис. 2. Рентгенограмма образца природного серпентинита лизардитовой формы Кабардино-Балкарского месторождения измельченного в лабораторной мельнице ножевого типа (а) и в планетарной шаровой мельнице (б).

Таблица 1. Параметры структуры порошков серпентинита лизардитовой формы, полученных в ножевой и планетарной мельницах.

Измельчение в лабораторной мельнице	Бимодальное распределение частиц, мкм	Химическая формула	Наименование	Структура	Объем элементарной ячейки
Ножевой тип	0,09 и 100	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Лизардит	Гексагональная	178,26 Å ³
Планетарная шаровая	0,01 и 40	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$			178,09 Å ³

Извлечение магнетита, обладающего магнитными свойствами, из серпентинита лизардитовой формы проводили из порошка минерала серпентинита со средним размером частиц 40 мкм, т.к. именно этот размер, как показывает исследование, является оптимальным для процесса захватывания магнитом частиц магнетита.

При выделении частиц магнетита из природного минерала серпентинита лизардитовой формы было установлено, что его количество в горной породе составляет не более 2–2,5%.

Магнетит, выделенный из серпентинита, измельчали в шаровой мельнице двумя способами: сухого и мокрого помола. Полученные порошки серпентинита лизардитовой формы исследовали на рентгеновском дифрактометре. Полученные рентгенограммы приведены на рис. 3. Показано, что в образце порошка магнетита отсутствуют пики гематита и вустита, а структура соответствует кубической решетке.

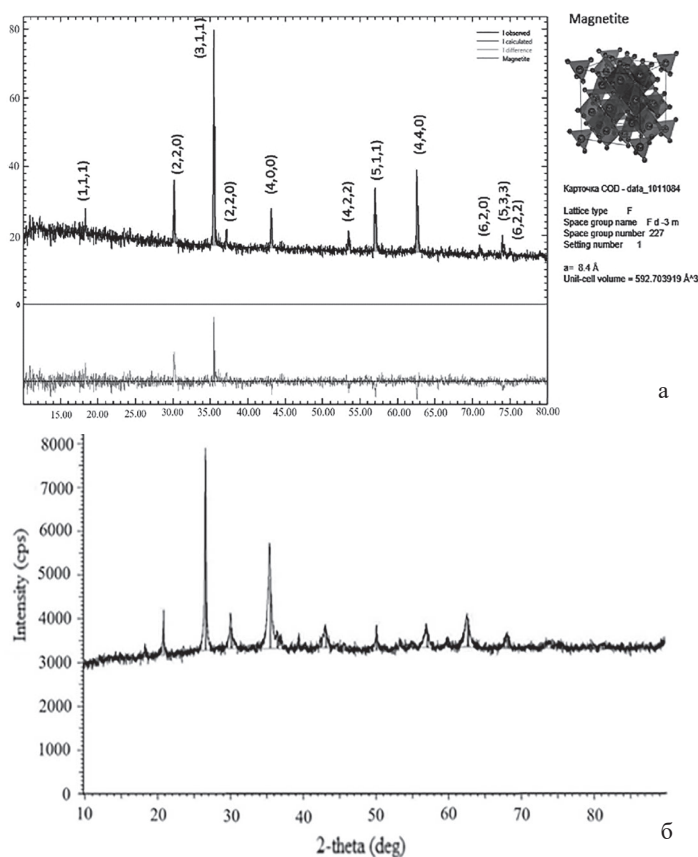


Рис. 3. Рентгенограмма образца магнетита после измельчения в шаровой мельнице сухим (а) и мокрым (б) способом.

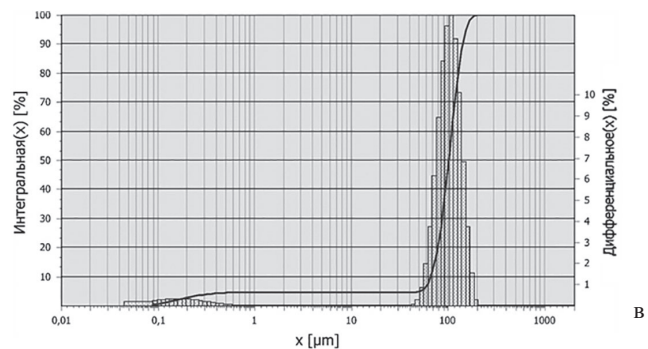
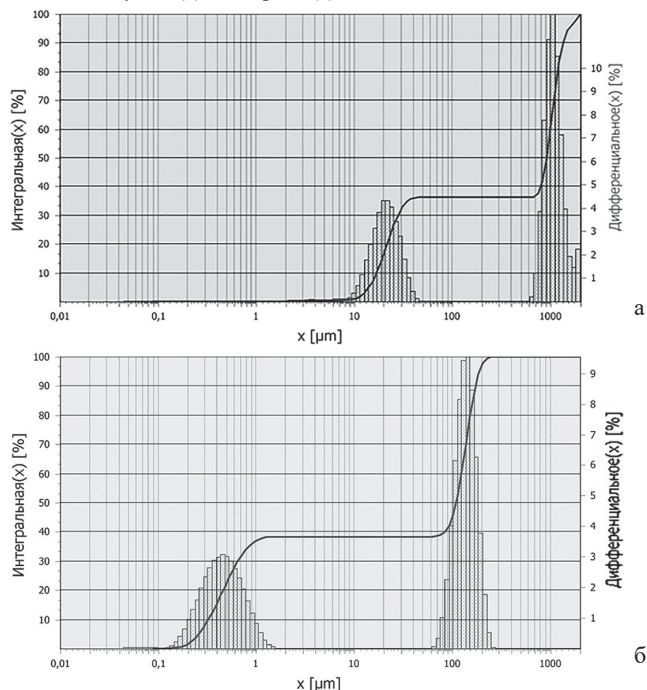


Рис. 4. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц измельчённого сухим способом магнетита по размерам; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

С помощью набора вибросит с размером ячеек от 25 до 50 мкм проводили фракционирование порошка магнетита.

Результаты анализа размера частиц магнетита, измельчённого сухим способом, приведены на рис. 4. Как показало исследование, при сухом измельчении с уменьшением размера частиц магнетита наблюдается их слипание, что приводит к обусловленному магнитным взаимодействием частиц формированию более крупных агломератов с достаточно рыхлой структурой.

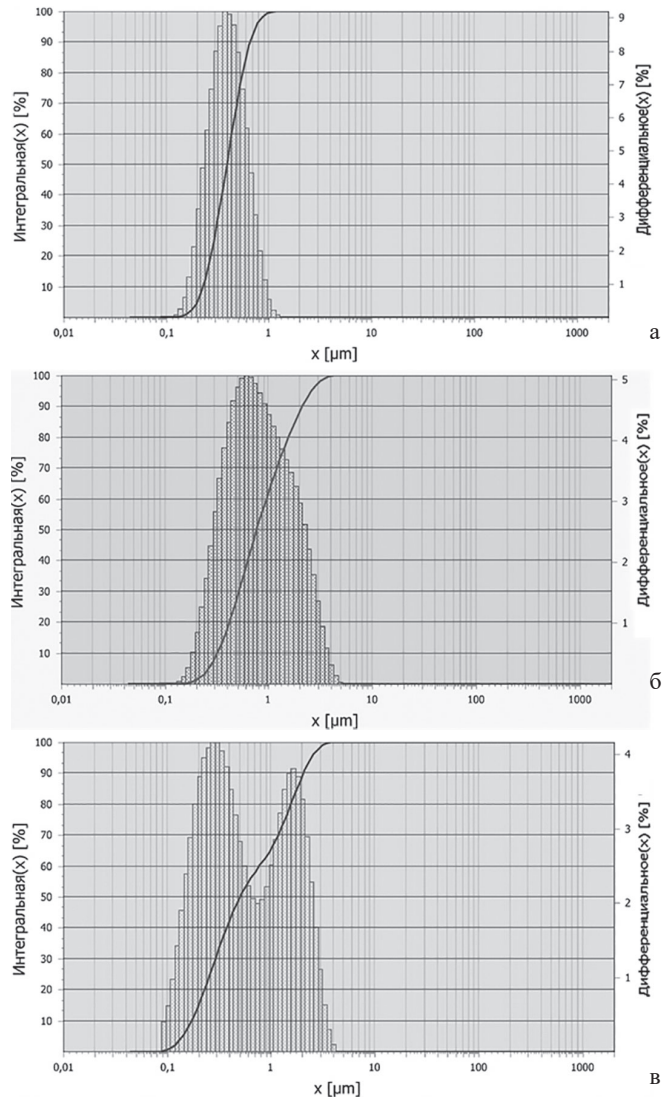


Рис. 5. Интегральные кривые распределения частиц измельчённого мокрым способом магнетита по размерам; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

Результаты анализа размера частиц магнетита, измельчённого мокрым способом, приведены на рис. 5. Полученные при мокром помоле высокодисперсные частицы магнетита не агломерируют, что, по-видимому, связано с образованием ОН-групп на поверхности частиц и возникновением дефектов на поверхности частиц

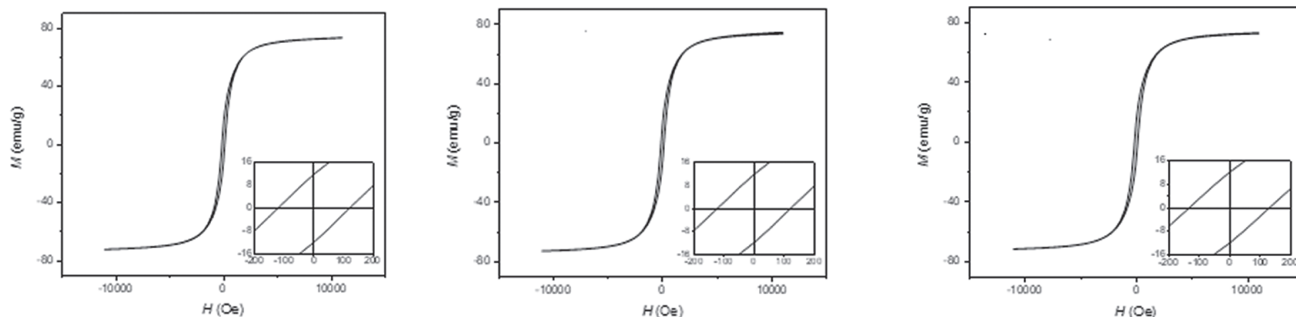


Рис. 6. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для образцов магнетита после измельчения в шаровой мельнице мокрым способом; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

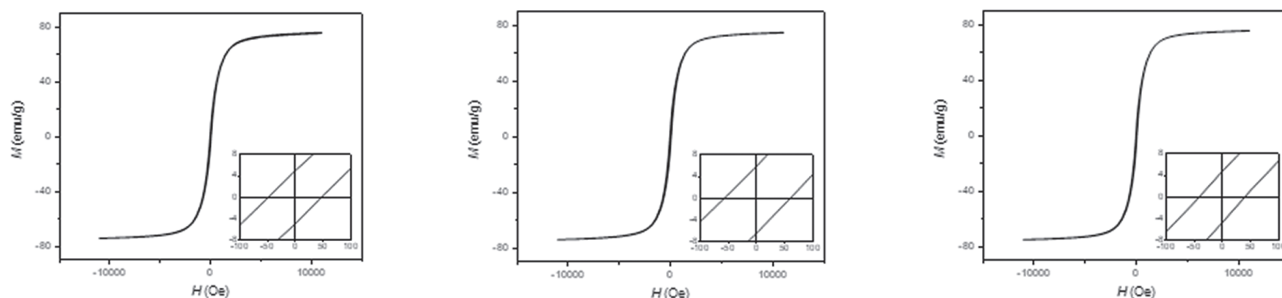


Рис. 7. Зависимость намагниченности от напряженности поля для образцов магнетита после измельчения в шаровой мельнице сухим способом; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

[10, 11], что способствует отталкиванию и ослаблению суперобменного взаимодействия между частицами. Установлено, что при измельчении магнетита мокрым способом частицы имеют размеры от 0,1 до 8 мкм.

Зависимости намагниченности порошкообразных образцов магнетита с разным размером частиц, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 6 и 7.

Значения насыщения намагниченности (M_S), коэрцитивной силы (H_C) и приведенной остаточной намагниченности (M_R/M_S) для магнетита с разными размерами частиц, полученные с использованием LAS [12], представлены в табл. 2.

Результаты анализов показали, что при измельчении магнетита мокрым способом наблюдаются повышенные значения приведенной остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. По-видимому, это связано с различным размером кристаллитов, катионному распределению в структуре шпинели, появлению различных дефектов, зависящих от метода помола [13, 14].

Таблица 2. Магнитные свойства образцов магнетита с разным размером частиц.

Образец	Способ измельчения	M_S (emu/g)	H_C (Oe)	M_R/M_S
а) < 25 мкм	Мокрое	76	121	0,157
б) ≤ 50 мкм	Мокрое	78	121	0,150
в) > 50 мкм	Мокрое	75	131	0,160
а) < 25 мкм	Сухое	79	47	0,062
б) ≤ 50 мкм	Сухое	77	58	0,079
в) > 50 мкм	Сухое	72	40	0,066

Таким образом, разработана технология извлечения и получения порошков магнетита – наполнителя с магнитными функциональными свойствами из серпентинита лизардитовой формы Кабардино-Балкарского месторождения. Получены порошки магнетита с разным размером частиц и фракции с размером частиц от 0,1 до 8 мкм.

Результаты проведенных рентгеноструктурных исследований показали, что метод измельчения серпентинита, а также размер частиц практически не влияет на параметры кристаллической решетки минерала. Способ измельчения магнетита оказывает существенное влияние на коэрцитивную силу (H_C) и приведенную остаточную намагниченность (M_R/M_S), способен повлиять на магнитные свойства материала и практически не сказывается на насыщении намагниченности (M_S).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2023-005.

Литература

- Wang Y., Ahmadi Moghaddam H., Palacios Moreno J., Mertini P. Magnetically filled polymer composites – morphological characterization, experimental and stochastic analysis of mechanical properties by finite element method // *Polymers*. 2023. V. 15. PP. 2897–2907. <https://doi.org/10.3390/polym15132897>.
- Kebede K., Kefeni, Titus A.M. Msagati, Thabo T.I. Nkambule, Bhikie B. Mamba. Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. V. 107. PP.110–314. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110314.
- Dionne G. F. *Magnetic oxides*. New York: Springer. 2009. 15 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-0054-8.
- Robertson E.C. *Thermal properties of rocks*. United States Department of the interior. Geological Survey.1988. 107 p. DOI:10.3133/OFR88441.
- Chunpeng H. Y. L., Yixin H. Heating rate of minerals and compounds in microwave field // *Transaction of NFsoc*. 1996. V. 6, N. 1. PP. 35–40.
- Xanthos M. *Functional fillers for plastics*. John Wiley and Sons. 2010. 419 p.
- Ehrmann G., Blachowicz T., Ehrmann A. Magnetic 3D-printed composites—production and applications // *Polymers*. 2022. V. 14, N. 18. PP. 38–95. <https://doi.org/10.3390/polym14183895>.
- Mungale K. Compression molding of anisotropic NdFeB bonded magnets in a polycarbonate matrix // *Materialia*. 2021. V. 19. PP. 101–167. DOI:10.2139/ssrn.3844700.
- Morrish Allan H. *The physical principles of magnetism*, 2001. 700 p. DOI:10.2139/ssrn.3844700.
- Lenaz D., Skogby H., Nestola F., Princiville F. OH incorporation in nearly pure $MgAl_2O_4$ natural and synthetic spinels // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. PP. 475–479. DOI: 10.1016/j.gca.2007.10.020.
- Shateraba di Z., Nabiyouni G., Goya G.F. The effect of the magnetically dead layer on the magnetization and the magnetic anisotropy of the dextran-coated magnetite nanoparticles // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 128. PP. 631–641.
- Grössinger R. A critical examination of the law of approach to saturation. I. Fit procedure, 1981. 500 p. DOI:10.1002/PSSA.2210660231.
- David J. Dunlop. Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: A test of pseudo-single-domain remanence models // *Journal of Geophysical Research*. 1986. V. 91. PP. 9569–9584. DOI: 10.1029/JB091iB09p09569.
- Néel L. Some theoretical aspects of rock-magnetism // *Advances in Physics*. 1955. V. 4. PP. 191–243. <https://doi.org/10.1080/00018735500101204>.