

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ НАНОДИСПЕРСНЫМИ  
КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ**  
**В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, Т. Б. Белкова, А. И. Гончаров, А. С. Трофимова**

*Опыты, проведенные с целью изучения влияния нанодисперсных керамических порошков (НДП) на структуру меди, показали, что введение НДП (SiC), полученного механической обработкой с веществом-протектором в медь в количестве 0,04-0,004 % масс. при температуре +1150°C, приводит к уменьшению размеров зерна. Ожидаемые закономерности были проверены на полиэтилене. Показано, что добавление модификатора НДП (SiC) приводит к измельчению зерна полиэтилена до размеров меньших 0,1 мкм. Измельчением зерна полимера можно объяснить увеличение его плотности и износостойкости. При этом газопроницаемость полиэтилена падает в 1,5 раза, а паропроницаемость в 1,7 раза.*

*The experiences which have been carried out (spent) with the purpose of studying of influence нанодисперсных of ceramic powders (НДП) on structure меди have shown, that introduction НДП (SiC), received by machining with a substance-protector in медь in quantity (amount) 0,04-0,004 % of weights. At temperature +1150°C, results in reduction of the sizes of a grain. It is shown, that addition of modifier NDP (SiC) results in crushing a grain of polythene till the sizes of smaller 0,1 microns. Crushing of a grain of polymer it is possible to explain increase of his(its) density and wear resistance. Thus gas permeability of polythene falls in 1,5 times, and паропроницаемость in 1,7 раза.*

**Ключевые слова:** нанодисперсные керамические порошки, модифицирование полимеров, газопроницаемость полиэтилена, паропроницаемость полиэтилена.

Выделим основные факторы, обуславливающие структурирующую активность нанодисперсных порошков (НДП), для установления закономерностей направленного модифицирования материалов.

Присутствие дисперсной фазы в объеме полимера создает условия для его упрочнения, оказывая влияние на динамику дислокаций. В данном случае такой материал можно рассматривать как дисперсно-упрочненный композит. Рассмотрим вначале механизм упрочнения композитов, армированных дисперсными частицами. Под действием приложенного напряжения источники дислокаций образуют дислокационные петли, окружающие частицы. Число петель дислокаций  $n$  зависит от расстояния между частицами:

$$n = l_p \sigma / G_m |b^{\rightarrow}|, \quad (1)$$

где  $l_p$  – расстояние между частицами;  $\sigma$  – приложенное напряжение;  $G_m$  – модуль сдвига материала матрицы;  $b^{\rightarrow}$  – вектор Бюргерса дислокации.

Напряжение сдвига, действующего на частицу, равно:

$$\tau = l_p \sigma^2 / G_m |b^{\rightarrow}|, \quad (2)$$

а предел текучести материала, упрочненного частицами, равен:

$$\sigma_{\tau} = (G_p G_m |b^{\rightarrow}| / l_p C)^{0.5}, \quad (3)$$

где  $G_p$  – модуль сдвига материала частицы;  $C$  – постоянная, характеризующая тип материала [Миркин, Л. И. Физические основы прочности и пластичности (Введение в теорию дислокаций). – М.: МГУ, 1968. – 538 с.].

Итак, при модифицировании дисперсными частицами может быть достигнуто упрочнение композита – повышение предела текучести. Причем модуль сдвига материала частицы  $G_p$  должен превосходить модуль сдвига материала матрицы  $G_m$ , иначе упрочнения не произойдет. Если частица не смочена материалом, то тогда между материалом и частицей будет пузырь с модулем сдвига равным нулю, поэтому из формулы (3) видно, что предел текучести равен нулю и, следовательно, материал разупрочняется. Следовательно, основным моментом для уп-

рочнения материалов дисперсными частицами является их смачиваемость.

Итак, для того, чтобы частицы модификатора могли изменять свойства материала, они должны смачиваться этим материалом. В противном случае, эти частицы выступают в качестве дефектов структуры, ухудшающие свойства материала.

Известно [1], чтобы ультрадисперсные частицы могли изменять свойства материалов, в которые их вводят, необходимо, чтобы НДП смачивались этим материалом.

Существует две модели обуславливающие эффективность смачивания НДП. Первая связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием кривизны (размера наночастиц) [2].

Вторая связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием электрического поля (Тиллер) [3].

Причинами же возникновения поля могут являться т. н. электроконтактное взаимодействие и различные дефекты структуры механохимически обработанных порошков: заряды на поверхности частиц, сквозные нанопоры, которые являются повышенными каналами проводимости, ион-радикалы и т. д. За основу была взята модель У. Тиллера, в которой анализируются особенности электрического поля, связанные со свойствами частиц. Им были получены оценки электростатического вклада для параметра смачивания подложки расплавом. При тесном контакте двух сред возникает разность потенциалов, равная разности уровней Ферми. При этом формируются два слоя электрических зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы. Таким образом, граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор. Удельная энергия данного конденсатора рассматривалась У. Тиллером как отрицательный вклад в поверхностное натяжение.

Для смачиваемости вводимых в материал частиц можно также покрыть их поверхность веществами, совместимыми с материалом, в который они вводятся.

Таким образом, чтобы УДП могли модифицировать материалы, в которые они вводятся, они должны быть или очень малы, или должны быть заряжены, или их поверхность должна быть покрыта веществами, совместимыми с материалом, в который они вводятся.

Рассмотрим первую возможность и выясним, какого размера должны быть УДП, чтобы они легко смачивались любым материалом. Для этого рассмотрим работу [4]. Минимальный размер частиц, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, равна одному нм (оценка Бацанова). Но частицы таких размеров, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, в изолированном состоянии не могут быть твердыми. Поэтому частицы такого размера, попадая на любой материал, смачиваются с ним, и энергия этого взаимодействия превышает энергию химических связей. Таким образом, этот механизм работает, когда размер УДП находится в пределах 1-3 нм.

Средний размер частиц карборунда на самом деле после механической обработки составляет порядка 50 нм. То есть средний размер частиц больше, а результат модификации не хуже. Это связано с тем, что при механической обработке карборунда происходит разрыв химических связей и в объеме частиц карборунда накапливается заряд. Эти заряженные частицы, согласно теории Тиллера, хорошо смачиваются полимерами, образуя при этом новую приповерхностную фазу поляризованного полимера.

В случае, когда механической обработкой не удается стабилизировать заряды в объеме частиц, как это происходит, например, при механообработке карбоната кальция, необходимо использовать метод покрытия их поверхности веществом, совместимым с материалом, в который они вводятся. Так, при совместной механической обработке карбоната кальция с полимером удается полностью плакировать поверхность частиц карбоната кальция. А уже эти плакированные полимером частицы можно использовать для модификации полимера.

Для сплавов с малым размером частиц расчет по формуле (3) становится неверным. В этом случае напряжение сдвига, действующее на дисперсные частицы сферической формы размером  $d$ , определяется соотношением:  $\tau = 2n G_m |b^{\rightarrow}| / d$ , здесь предел текучести сплава обратно пропорционален размеру частиц:

$$\sigma_{\tau} = 2G_m |b^{\rightarrow}| / d, \quad (4)$$

а частицы действуют как препятствия, задерживающие движение дислокаций, то есть дислокационная петля велика по сравнению с расстоянием между частицами.

Таким образом, теория показывает, что предел текучести дисперсно-упрочненных сплавов, содержащих крупные частицы (размеры частиц более 0,1 мкм (100 нм)), зависит от прочности как матрицы, так и вещества частицы, а при малых размерах частиц прочность сплава прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы и обратно пропорциональна

размеру частиц (размеры частиц 0,001-0,03 мкм (1-30) нм) и не зависит от материала частиц.

Впервые полимерные наноккомпозиты (ПНК) на основе слоистого силиката – монтмориллонита и нейлона-6 – получили в начале 90-х годов исследователи из Японии [5, 6]. Модуль упругости разработанных ПНК в 1,7 раз, а прочность в 1,4 раза превышали характеристики исходного нейлона-6. Такое существенное улучшение механических свойств сопровождалось уменьшением в 1,5 раза коэффициента теплового расширения, повышением температуры размягчения с 65 до 152°C, что достигалось при содержании всего 4,7 масс.% наполнителя. Полученный материал был значительно легче традиционно используемых композитов с тем же комплексом механических и теплофизических характеристик, в которых содержание неорганической компоненты обычно составляет 20-30 масс.%. Эта же группа авторов обнаружила, что введение глинистых минералов в полимер приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии различных газов в полимерной матрице [7].

Модуль сдвига полимера всегда меньше модуля сдвига керамики, поэтому повышение предела текучести при модифицировании полимеров частицами керамики всегда обеспечено. Однако, как видно из формулы (3), предел текучести можно увеличить, уменьшив расстояние между частицами. Это можно сделать, увеличив количество керамических частиц. Количество частиц можно увеличить двумя способами: увеличив количество керамики или уменьшить размеры частиц при той же массе керамики. Так как количество частиц из одного и того же объема возрастает в 1000 раз, если размер частиц уменьшить в 10 раз, то расстояние между частицами также уменьшится в 1000 раз. Поэтому, если сейчас используются «мастербатчи» с размером керамических частиц порядка 1 мкм, то переход в нанобласть (размеры частиц меньше 0,1 мкм) должно привести к повышению предела текучести композита при существенно меньшей концентрации керамических частиц.

Механохимический способ получения «мастербатчей» наиболее пригоден для этих целей, так как позволяет одновременно в одной операции получать нанодисперсность керамических порошков, плакировать их для увеличения смачиваемости и в результате диспергирования увеличить смачиваемость частиц за счет появления зарядов на частицах [8].

Обычный ПЭВД отличается от СВМП тем, что ПЭВД имеет температуру плавления порядка 120°C, а СВМП имеет примерно такую же температуру размягчения. Для исследований применялся ПЭВД базовой марки 15803-020 с плотностью 0,916 г/см<sup>3</sup>, с  $m_w = 5 \cdot 10^4$  и характеристической вязкостью 1,0. Карборунд (SiC) с удельной поверхностью 6,7 м<sup>2</sup>/г (МЗ) получен с применением центробежно-планетарных мельниц и содержит частицы размером от 2000 до 100 нм.

В таблице 1 приведены данные по влиянию модифицирования на показатель истирания композиций ПЭВД, полученные по ГОСТ 11012-69 Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ.

Из таблицы 1 видно, что, в отличие от СВМП, количество введенного модификатора приводит к монотонному увеличению износостойкости, и даже 20 % количество модификатора приводит к образцам, износостойкость которых в два раза хуже, чем у исходного СВМП.

Таблица 1

**Влияние модифицирования на показатель истирания композиций ПЭВД**

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель истирания, мм <sup>3</sup> /м
ПЭВД 15803-020 (ПЭ)	0,9164	1,12
СВМПЭ	0,936	0,26
ПЭ+1 % М2	0,926	0,85
ПЭ+4 % М2	0,939	0,84
ПЭ+7 % М2	0,964	0,78
ПЭ+10 % М2	0,985	0,72
ПЭ+15 % М2	1,017	0,55
ПЭ+20 % М2	1,064	0,45
ПЭ+1 % М3	0,924	1,37
ПЭ+4 % М3	0,935	1,18
ПЭ+7 % М3	0,966	0,98
ПЭ+10 % М3	0,987	0,80
ПЭ+15 % М3	1,019	0,62
ПЭ+20 % М3	1,065	0,59

Опыты, проведенные с целью изучения влияния УДП на структуру меди, показали, что введение УДП (SiC), полученного механической обработкой с веществом – протектором в медь в количестве 0,04 % масс. при температуре +1150 С, также приводит к уменьшению размеров зерна (рис. 1б), по сравнению с медью без УДП (рис. 1а). Уменьшение же количества УДП до 0,004 % масс. приводит к еще большему измельчению зерна (рис. 1в).

На опытном заводе цветного литья (г. Новосибирск) проводились опытно-промышленные работы по получению медных наконечников для фурм кислородных конвертеров и электродов для плазмотронов методом литья с кристаллизацией под давлением с применением модификатора SiC, механохимически плакированного цирконием (50 % SiC + 50 % Zr), в количестве 0,05 % SiC по массе.

Аналогично меди немодифицированный полиэтилен состоит из крупных зерен (рис. 2а).

Добавление модификатора в количестве 5 % SiC приводит к измельчению зерна полиэтилена до размеров порядка 0,3 мкм (рис. 2б). А уменьшение количества модификатора до 0,1 % SiC приводит к измельчению зерна полиэтилена до размеров меньше 0,1 мкм (рис. 2в).



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки а) немодифицированной меди, б) модифицированной 0,04 % масс. SiC, в) модифицированной 0,004 % масс. SiC

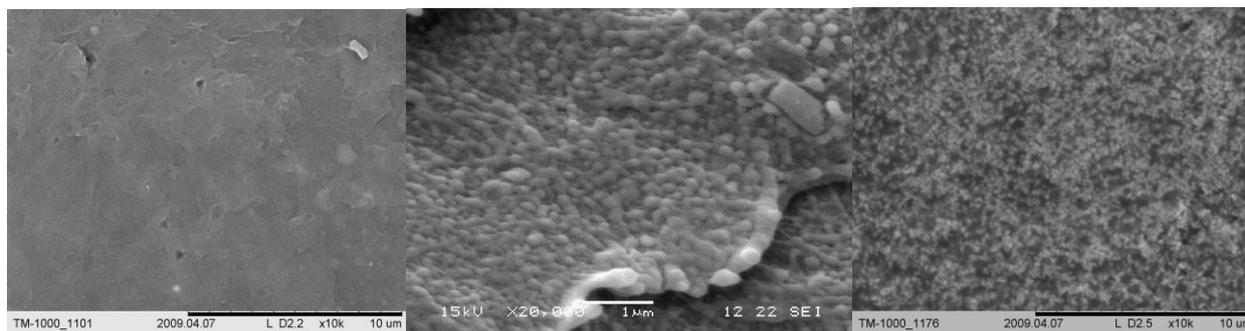


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов исходного (немодифицированного) полиэтилена, полученного: экструзией (а), термическим прессованием (б) и термическим прессованием после модификации керамическими нанопорошками (в)

Измельчением зерна полимера можно объяснить увеличение его износостойкости. При этом газопроницаемость полиэтилена падает в 1,5 раза, а паропроницаемость – в 1,7 раза.

Измельчением зерна полимера можно объяснить увеличение его плотности при введении в него даже сотых долей процента нанодобавок керамических частиц (табл. 2).

Из данных РФА следует, что введение керамических нанопорошков в полимер приводит к уменьшению его кристалличности. Если же достаточно гомогенно перемешать нанопорошок с полимером,

то даже сотых долей процента нанопорошка достаточно для того, чтобы полностью исчезла кристалличность полимера.

Таблица 2

Плотности образцов полиэтилена при его модификации

Образец	Модификатор	Смеситель	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Исходный полиэтилен (ПЭ)	-	-	0,927
ПЭ-32-20"	25% TiO <sub>2</sub>	АГО-3	1,05
ПЭ-24-20"	5% TiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,966
ПЭ-61-20"	1% TiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,937
ПЭ-73-20"	0,01% TiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,927
ПЭ-30-20"	10% SiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,980
ПЭ-27-20"	5% SiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,952
ПЭ-65-20"	1% SiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,956
ПЭ-74-20"	0,01% SiO <sub>2</sub>	АГО-3	0,929
ПЭ-23-20"	5% CaCO <sub>3</sub>	АГО-3	0,957
ПЭ-289-20"	5% Na-B	АГО-3	0,950

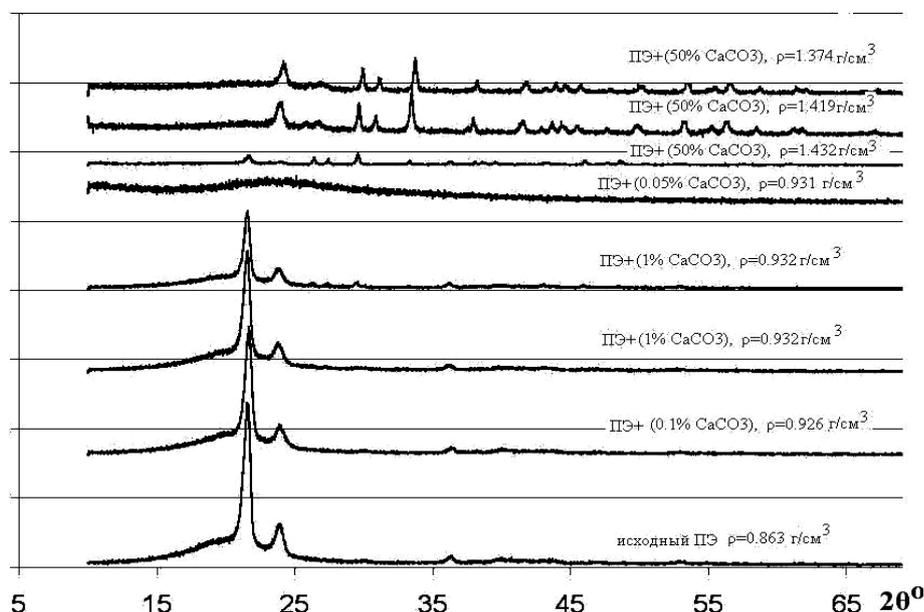


Рис. 3. Данные РФА модифицированных образцов полиэтилена

Изменение кристалличности полимера при введении в него керамических частиц связано с появлением приповерхностной фазы вокруг частиц (рис. 4).

Для доказательства появления новой фазы на рисунках 5 и 6 приведены данные ДТА. По данным ДТА, в исходном образце СВМПЭ наблюдается тепловой эффект при температуре 140°C (рис. 5). Разложение ПЭ начинается при 460°C. После введения в СВМПЭ ультрадисперсных порошков неорганических модификаторов наблюдается дополнительный тепловой эффект в районе 400°C (рис. 6), что и доказывает появление новой аморфной фазы, обладающей повышенной термической устойчивостью.

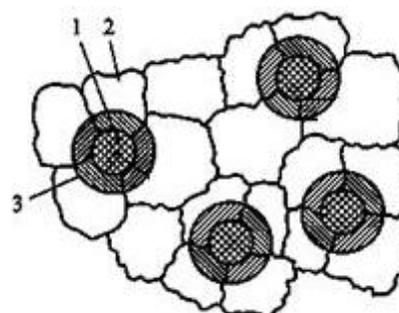


Рис. 4. Схема формирования структуры полимера при его наполнении модифицирующими керамическими частицами: 1 – частица модификатора; 2 – частица полимера; 3 – поверхностный слой полимера на границе с модифицирующей частицей

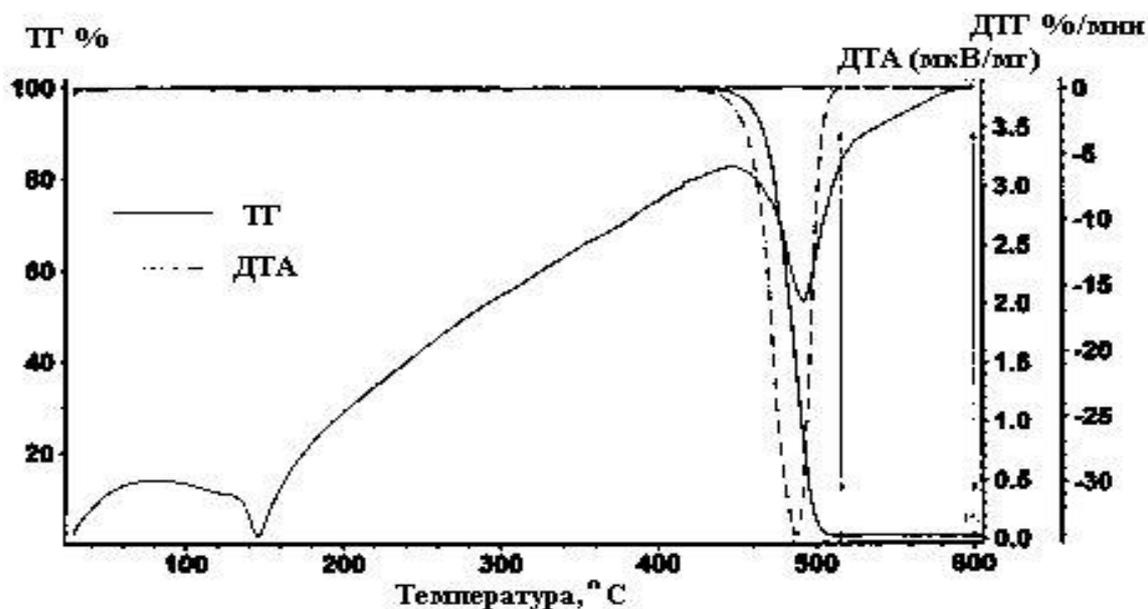


Рис. 5. Данные ДТА исходного полиэтилена

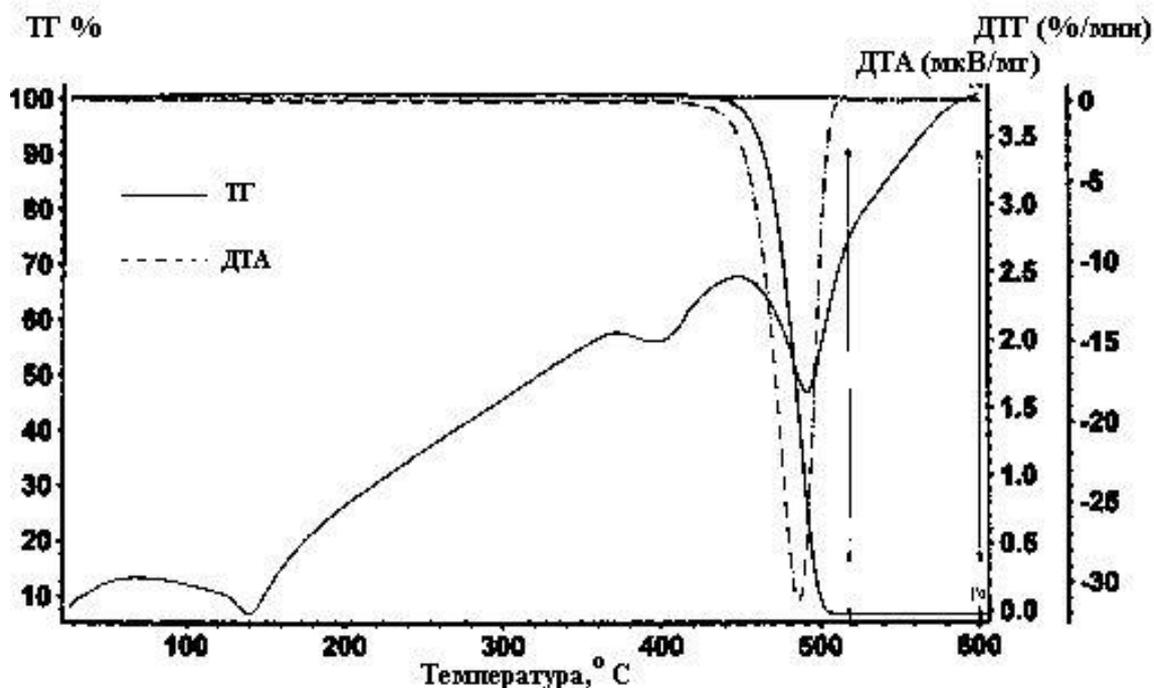


Рис. 6. Данные ДТА полиэтилена с 7 % содержанием SiC

### Выводы

Таким образом, анализ влияния модификации твердых тел наночастицами показал, что при малых размерах частиц прочность сплава прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы и обратно пропорциональна размеру частиц (размеры частиц 0,001-0,03 мкм (1-30) нм) и не зависит от материала частиц. Модификация полиэтилена наночастицами приводит к измельчению зерна полимера, так же, как и модификация металлов. Обнаружено, что при модификации полиэтилена наночастицами образуется новая приповерхностная фаза полимера и разрушается его кристаллическая структура.

### Литература

1. Сабуров, В. П. Низкотемпературная плазма 12. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов [Текст] / В. П. Сабуров, А. Н. Черепанов, М. Ф. Жуков, Г. В. Галевский, Г. Г. Крущенко, В. Т. Борисов. – Новосибирск: Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
2. Калинина, А. П. Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах [Текст] / А. П. Калинина, А. Н. Черепанов, В. А. Полубояров, З. А. Коротаяева

// Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 275 – 281.

3. Tiller, W. A. The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory: pure liquids [Текст] / W. A. Tiller, T. R. Takanashi // Acta metallurgica. – 1969. – V. 17. – № 4. – P. 315 – 324.

4. Бацанов, С. С. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ [Текст] / С. С. Бацанов, В. П. Бокарев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16. – № 9. – С. 1650 – 1652.

5. Kojima, Y. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam. [Текст] / Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito // J. Polym. Sci., Part A. – 1993. – V.31. – P. 983 – 986.

6. Kojima, Y. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid [Текст] / Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito // J. Polym. Sci., Part A. – 1993. – V.31. – P. 1755 – 1758.

7. Yano, K. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. [Текст] / K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito // J. Polym. Sci., Part A. – 1993. – V. 31. – P. 2493 – 2498.

8. Андрюшкова, О. В. Механохимия создания материалов с заданными свойствами [Текст] / О. В. Андрюшкова, В. А. Полубояров, И. А. Паули, З. А. Коротаяева. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. – 361 с.