



# **Полимерные нанокомпозиты. Перспективы и проблемы.**

**Озерин А.Н.**

**Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С.Ениколопова РАН**

# Благодарность

## Сотрудники ИСПМ

- А.С.Кечекьян
- О.Т.Гриценко
- Н.С.Перов
- Е.С.Оболонкова
- Т.А.Рудакова
- В.Г.Шевченко
- Л.А.Озерина
- А.А.Кузнецов
- Г.К.Семенова
- А.М.Музафаров

## Сотрудники СКТБ «Технолог»

- В.Ю.Долматов
- В.Г.Суцев
- В.А.Марчуков

## Студенты и аспиранты ИСПМ и МФТИ

- Т.С.Куркин
- Г.Г.Алханишвили
- Е.В.Судеева
  
- РФФИ
- ФАНИ



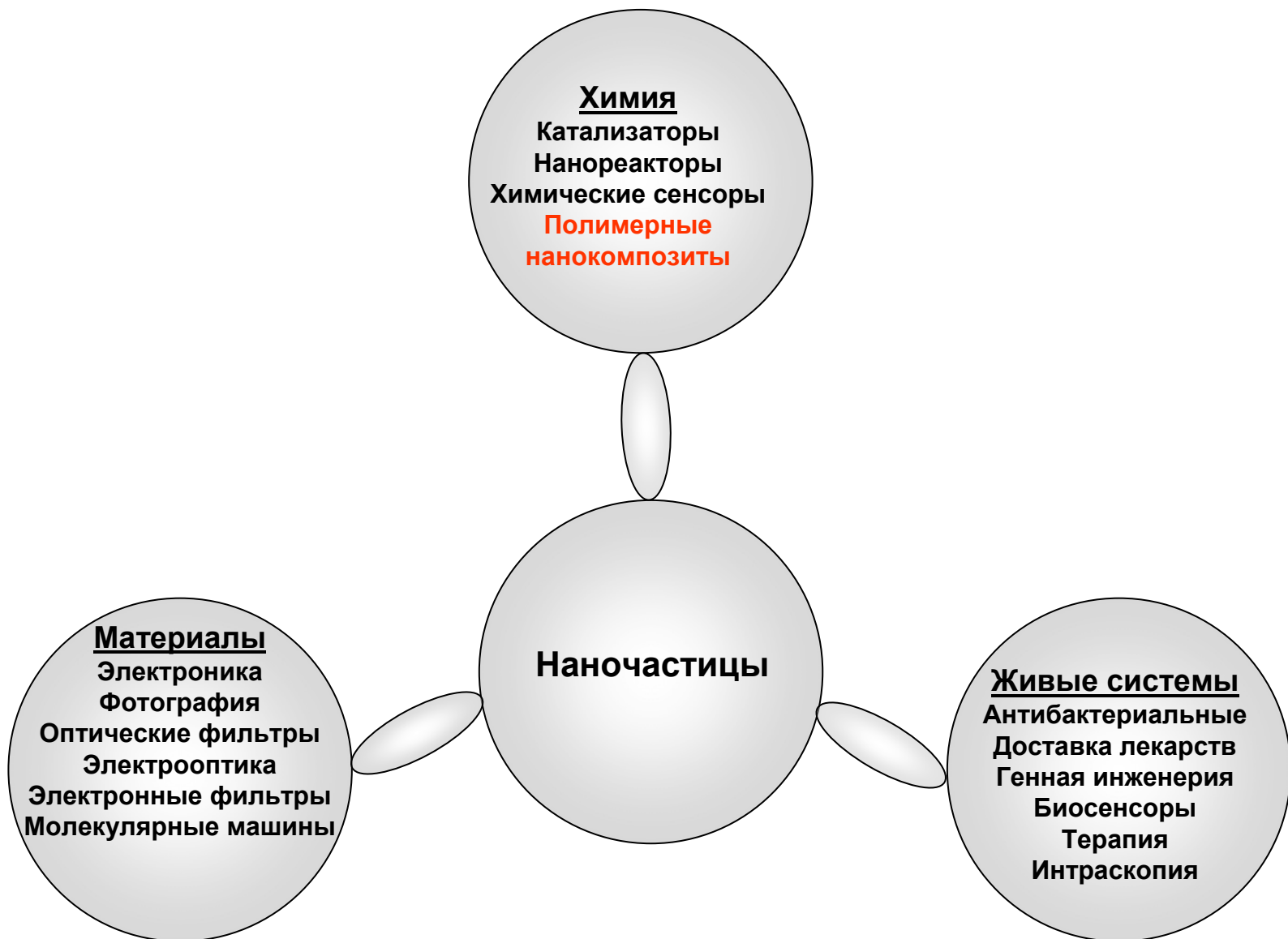
# ПЛАН ДОКЛАДА

- О наноструктуре и наночастицах
- Наноструктуры в полимерах
- Наноструктурированные полимерные композиционные материалы
- Нанокompозиты в ИСПМ

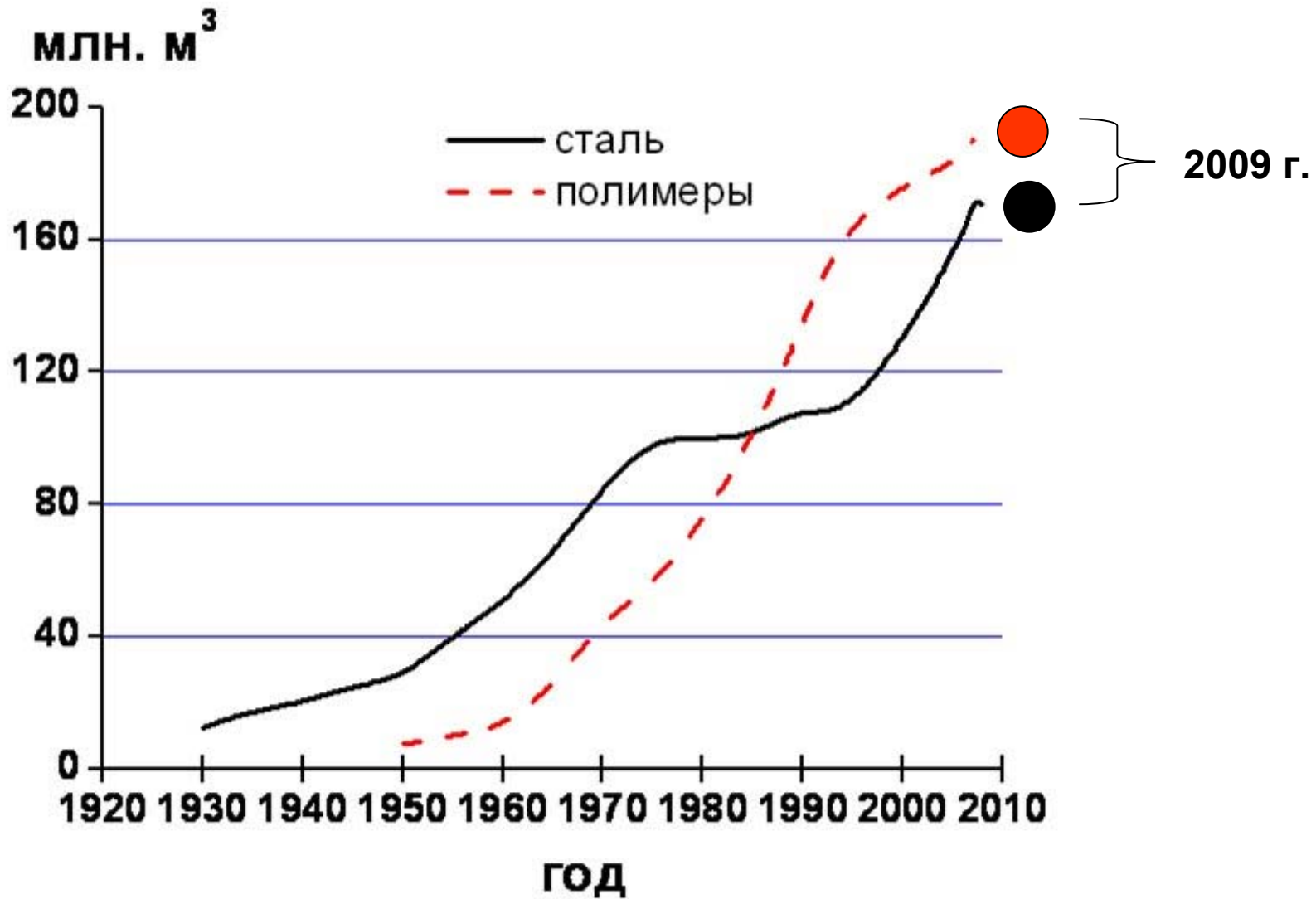
# Что такое «нанокompозиты»?

- Традиционно под термином "**композиционные**" материалы понимают некоторые многофазные многокомпонентные системы, в которых объединены несколько материалов, отличающихся по составу или форме в макромасштабе, с целью получения специфических свойств или характеристик конечного материала.
- При этом отдельные составляющие системы сохраняют свою индивидуальность и свойства в такой степени, что они проявляют межфазную границу и работают в некотором "синергетическом ансамбле", достигая улучшения свойств, недоступных каждому компоненту в отдельности.
- В последнее время широкое распространение получил новый класс композиционных материалов, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона. Эти материалы получили название "**нанокompозиты**".

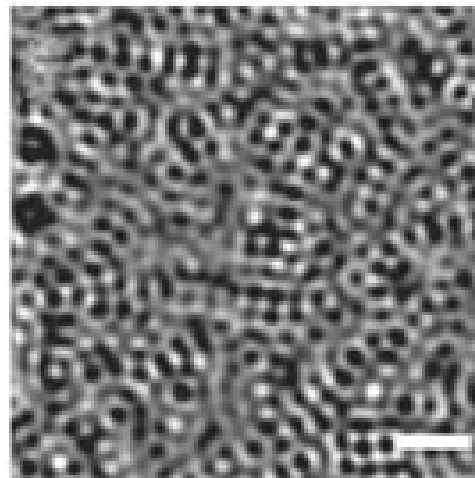
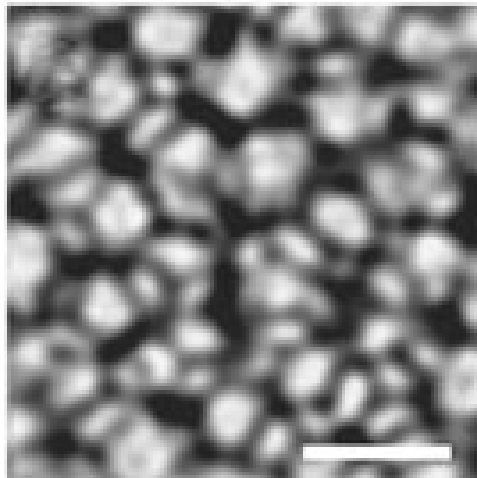
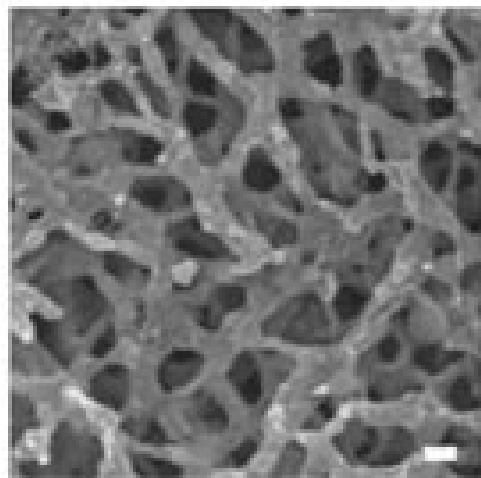
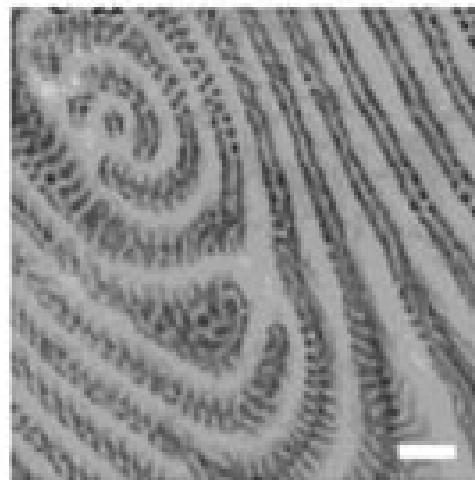
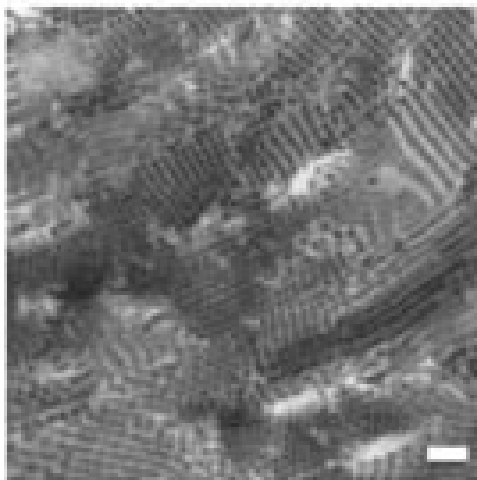
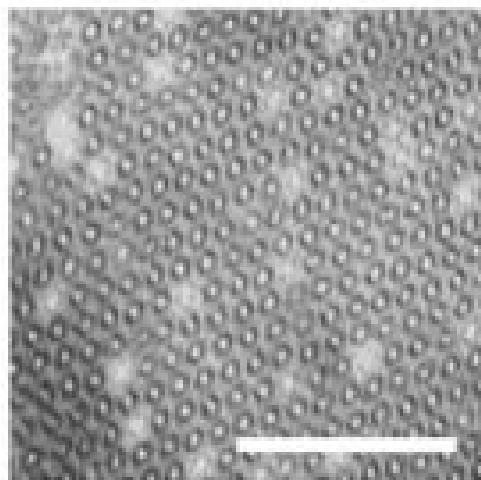
# *Наночастицы в науке и технологиях*



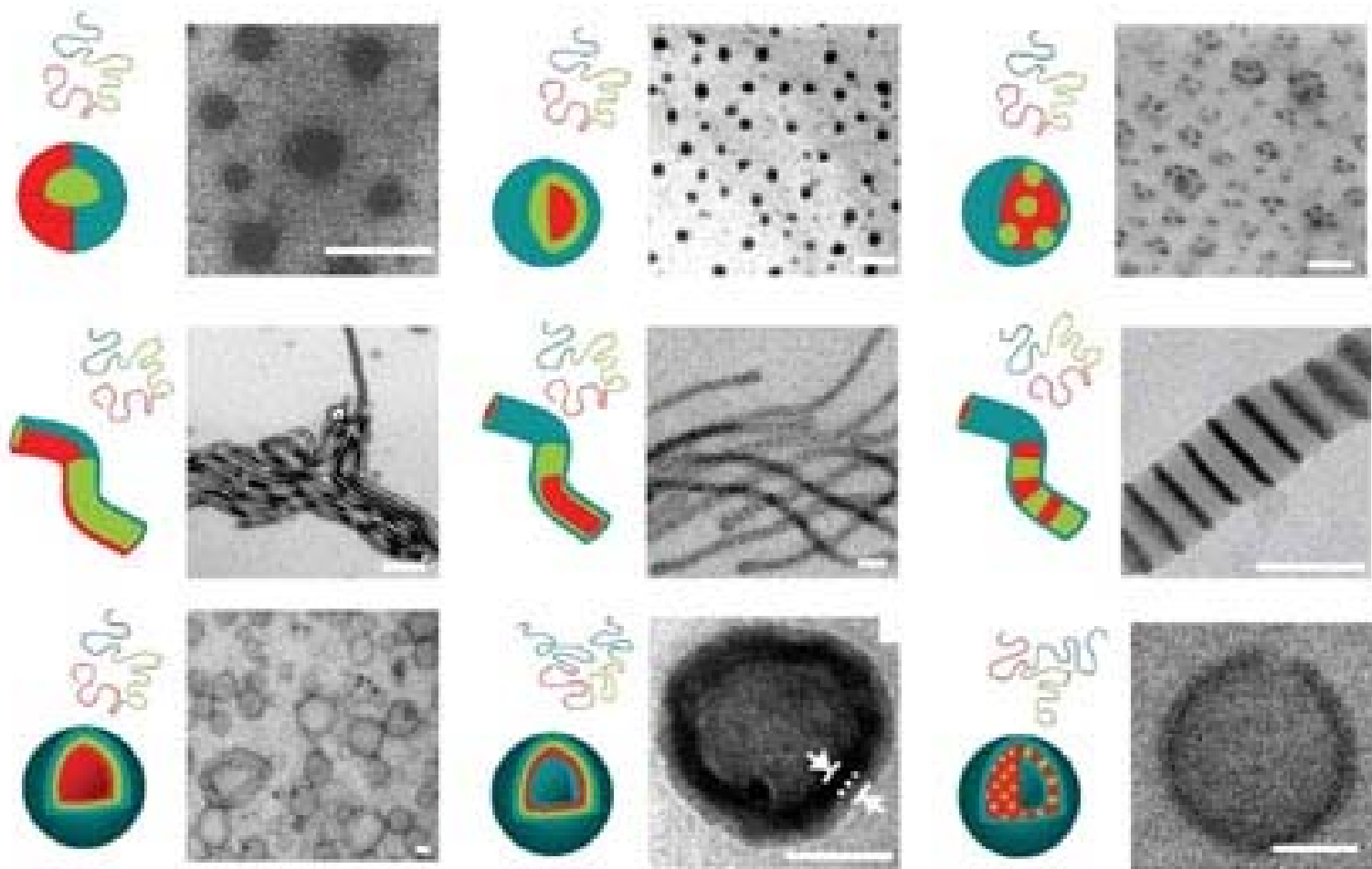
# Объем производства полимеров



# *Примеры формирования полимерных наноструктур в процессе фазового разделения*

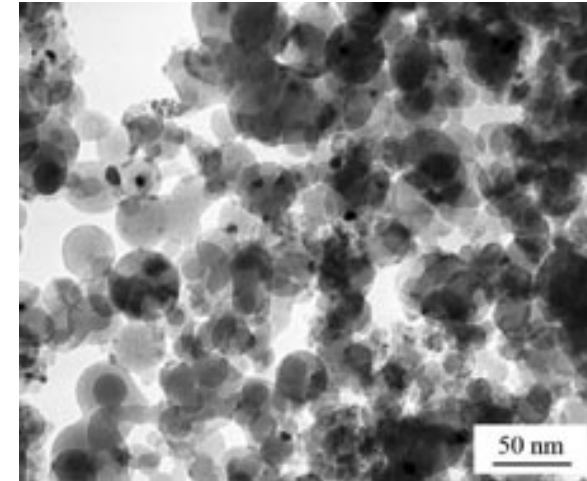
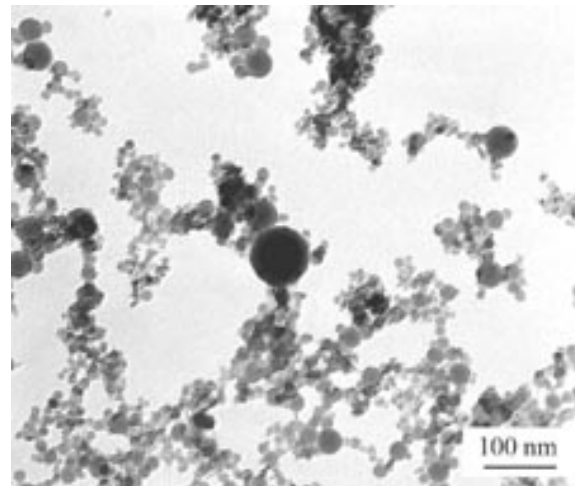
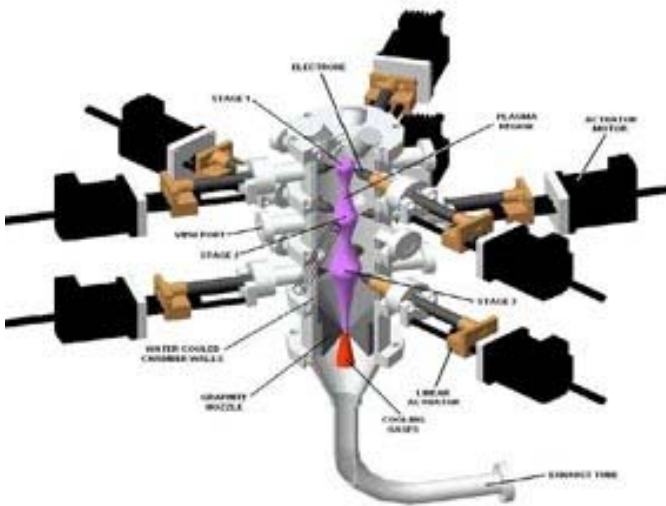


# Примеры формирования полимерных наноструктур в процессе фазового разделения





# *Современная индустрия производства наночастиц и нанопорошков*



# Тенденции в изменениях свойств нанокompозитов

Параметр	Тип матрицы		Взаимодействие частица-матрица
	Кристаллическая	Аморфная	
Модуль упругости	↑ @ Vf ↑ ↑ или ↔ @ L ↓	↑ @ Vf ↑ ↑ @ L ↓	+
Предел текучести	↑ @ Vf ↑ ↑ @ L ↓	нет данных	+
Разрывная прочность	↓ при добавлении частиц ↑ @ L ↓ несистематические изменения при изменении Vf ниже, чем для ненаполненных, при малых Vf	↓ при добавлении частиц нано > микро при наполнении > 20 вес. %	-
Разрывное удлинение	↓ при добавлении частиц	↑ при добавлении частиц ↑ @ L ↓	+
Tg	↓ при добавлении частиц нет данных	↑ при добавлении частиц ↑ @ L ↓	-
Степень кристалличности	эффект не обнаружен	постоянно при Vf < 0.5%, падает при 1% < Vf < 10%	+
Вязкоэластика	↑ @ Vf ↑ ↑ @ L ↓ нет данных	возрастание при Vf ↑ для нано меньше, чем для обычных падение при добавлении частиц до Vf=1%, затем возрастание	-

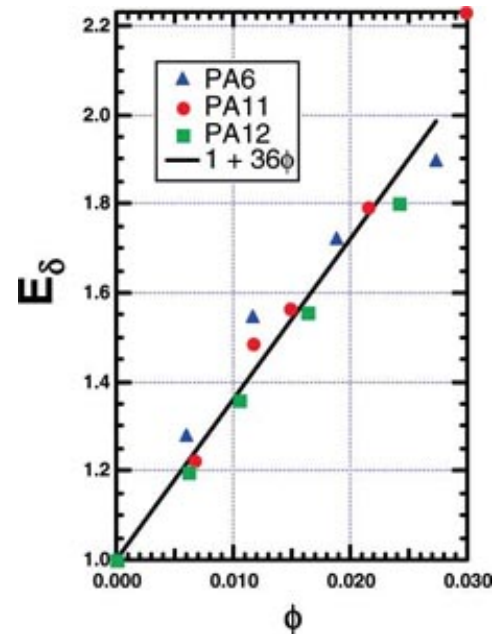
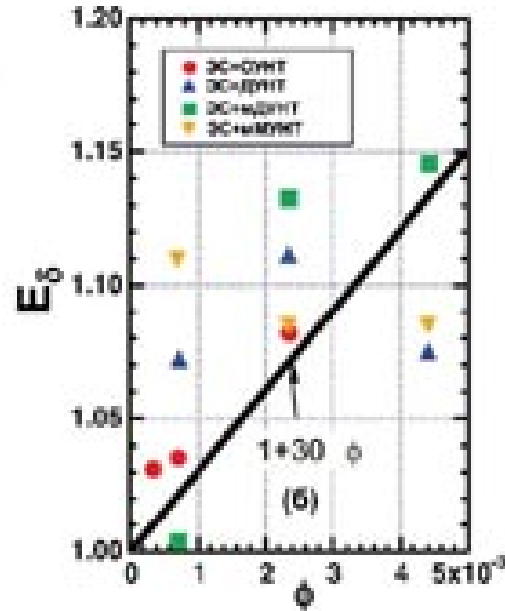
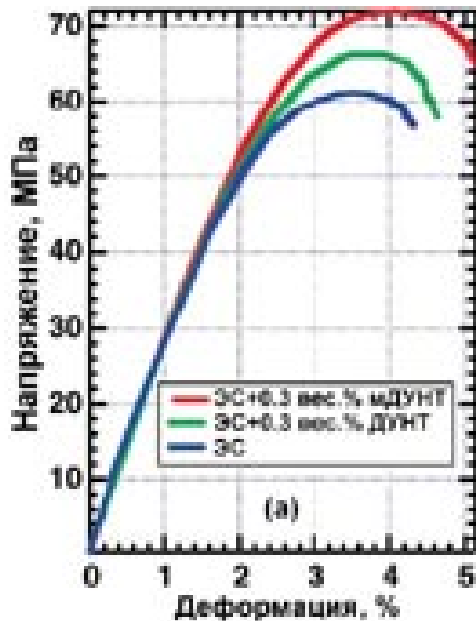
Vf - объемная доля наполнителя; L - размер частиц; ↑ - рост; ↓ - падение; ↔ - неизменность; + - есть; - нет.

# К вопросу о полимерных наноккомпозитах. Предсказания и практика.

$$E_{\delta} = \frac{E_c}{E_m} = \left( \frac{E_f}{E_m} \right) \phi + (1 - \phi)$$

$$E_{\delta} = \frac{1 + 2\alpha\eta\phi}{1 - \eta\phi}$$

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m - 2\alpha}$$



# Схема эксперимента по малоугловому рассеянию

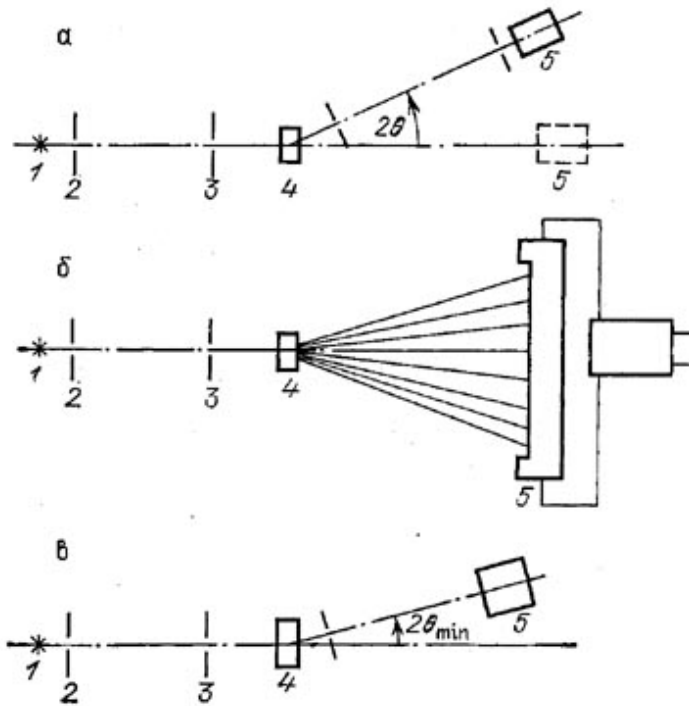
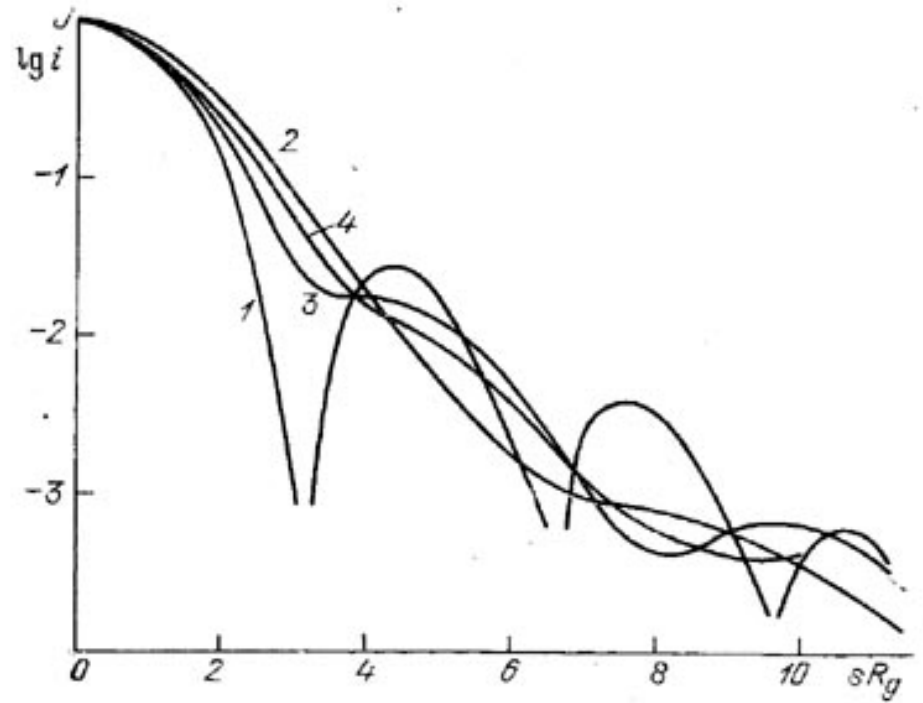


Схема установки



Вид кривой рассеяния

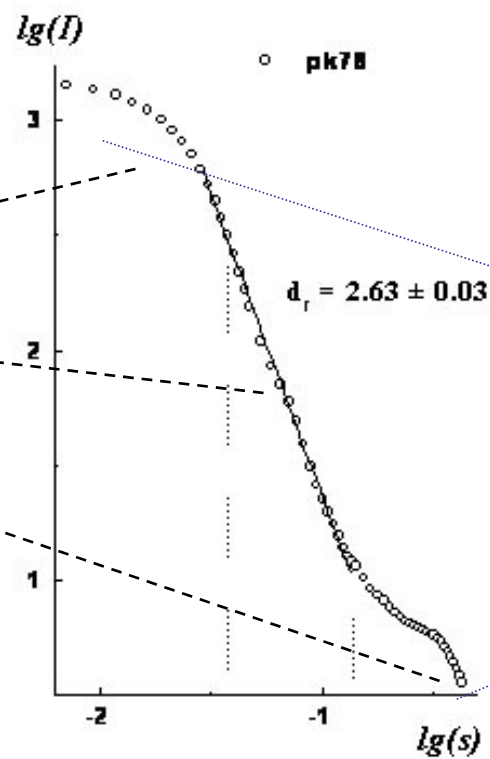
# Метод малоуглового рассеяния.

Объемная доля частиц

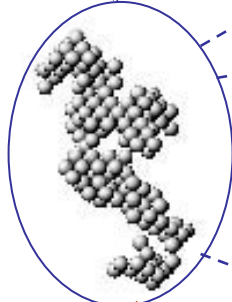
Радиус инерции

Фрактальность

Удельная поверхность

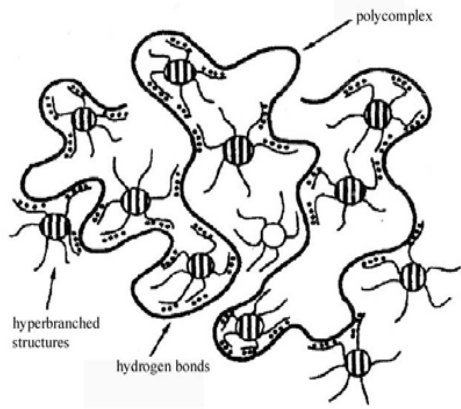


Доступная растворителю поверхность

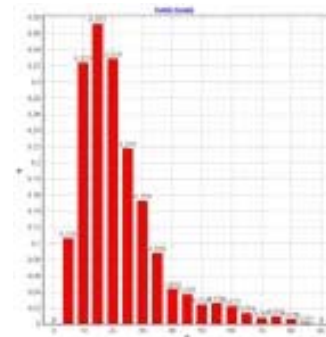


- Форма частицы
- Анизометрия
- Габариты
- Центр частицы
- Исключенный объем

Possible to control



Функция радиального распределения



# *Современная установка для измерения малоуглового рассеяния*



## *Лауреаты Rusnanoprize 2010*



Профессор Л.А.Фейгин (малоугловое рассеяние)



## *Лауреаты Rusnanoprize 2010*



Профессор Д.И.Свергун (малоугловое рассеяние)

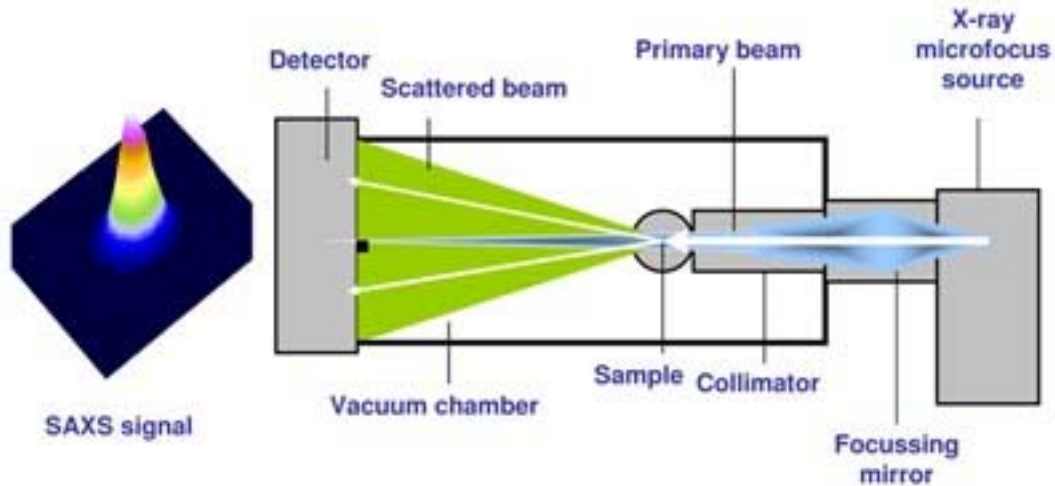


# Лауреаты Rusnanoprize 2010

COMPACT - SIMPLE - POWERFUL



## The Principle of S3-MICRO

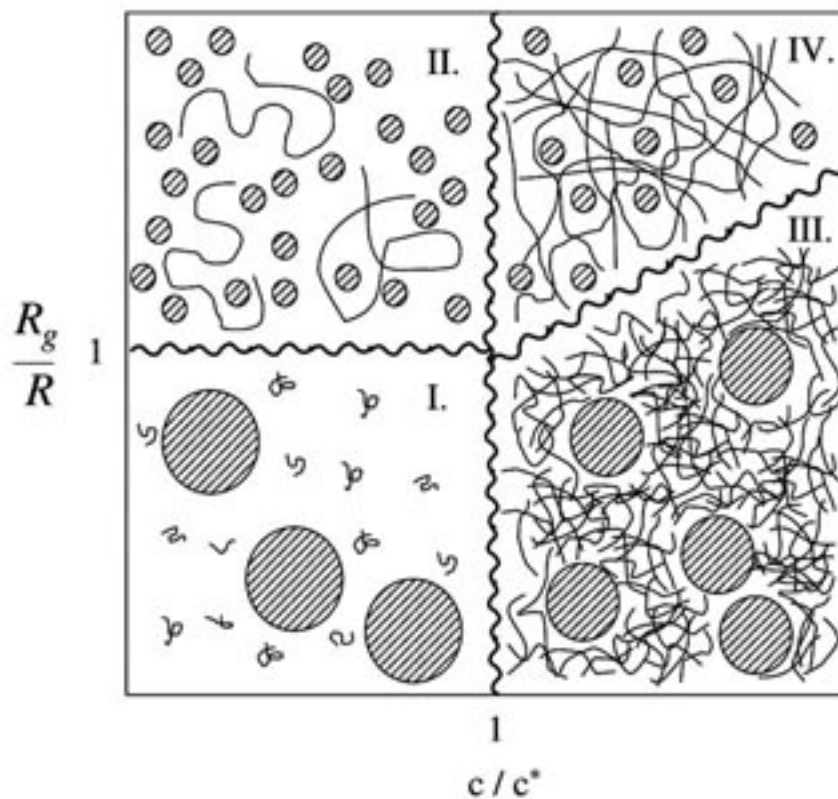


Peter Laggner ©2009 Hecus X-Ray Systems. All Rights Reserved.

# *К вопросу о полимерных нанокompозитах*

R242

M Fuchs and K S Schweizer



**Figure 1.** A schematic illustration of the four distinct physical regimes. Dilute and semidilute polymer solution regimes are divided according to  $R_g \ll R$  (I) or  $R_g \gg R$  (II), and  $\xi \ll R$  (III) or  $\xi \gg R$  (IV), respectively.

## *К вопросу о полимерных нанокompозитах.*

Представляется, что модификация полимерной матрицы наночастицами является эффективной при выполнении некоторых дополнительных условий:

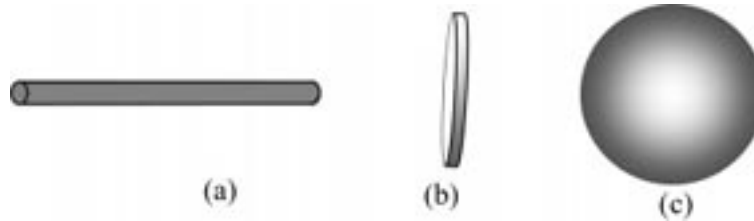
- наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам;
- типичные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между наночастицами, диспергированными в полимерной матрице, не должны сильно отличаться от радиуса инерции макромолекул;

M.E. Mackay, A. Tuteja et al. *Science*. **311**, 1740 (2006).

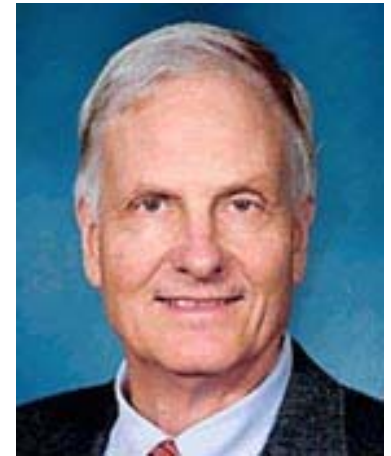
R. Krishnamoorti, R.A. Vaia. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* **45**, No. 24, 3252 (2007).

R.A. Vaia, J.F. Maguire. *Chem Mater*. **19**, No. 11, 2736 (2007).

# *How Nano Are Nanocomposites?*



Macromolecules, 2007, v.40, pp.8501-8517

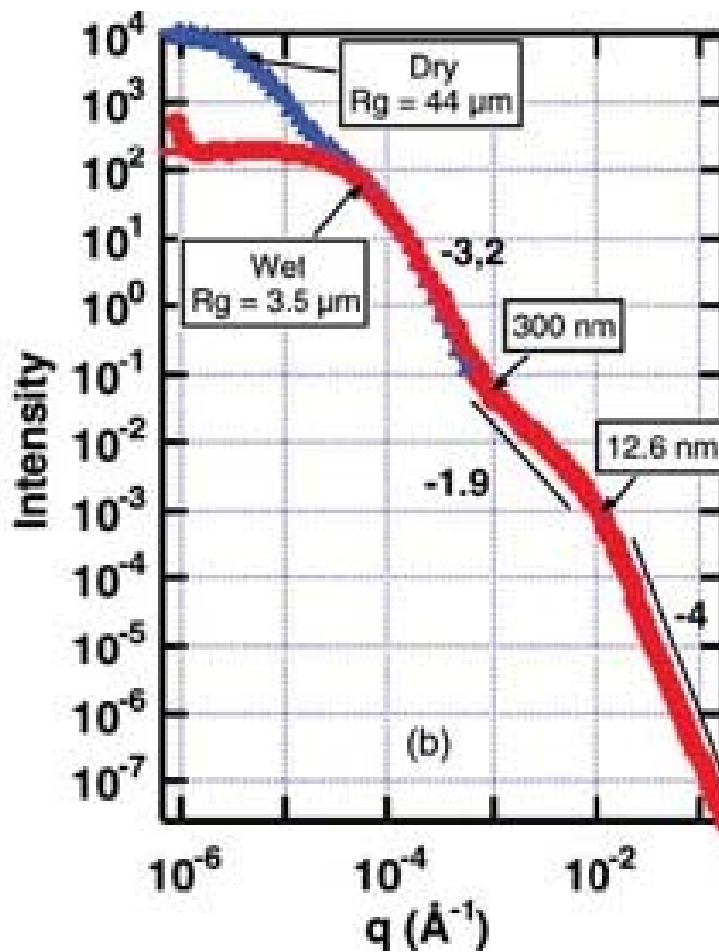
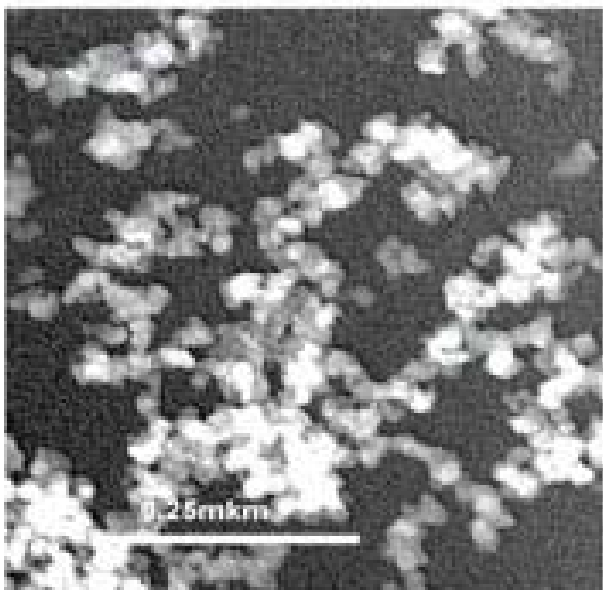


Ryan S. Justice,  
Univ. Cincinnati,  
Air Force Research Laboratory, USA

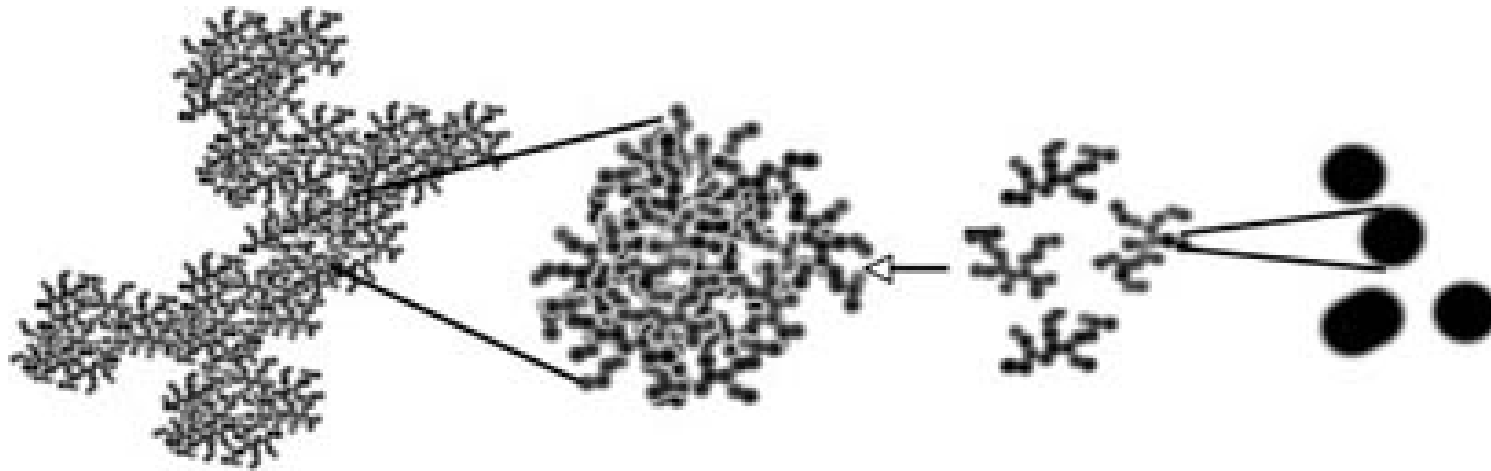
Dale W. Schaefer,  
Univ. Cincinnati, USA

**Not very!**

# Наночастицы. Монодисперсный кремнезем.



# *Монодисперсный кремнезем. Схема пространственной организации.*



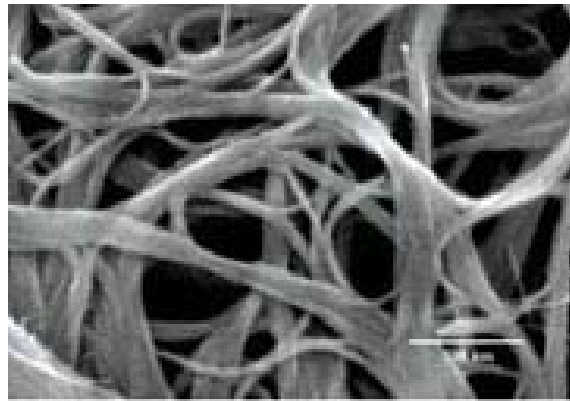
**«Мягкие»  
агломераты,  
44 мкм**

**«Жесткие»  
агломераты,  
3.5 мкм**

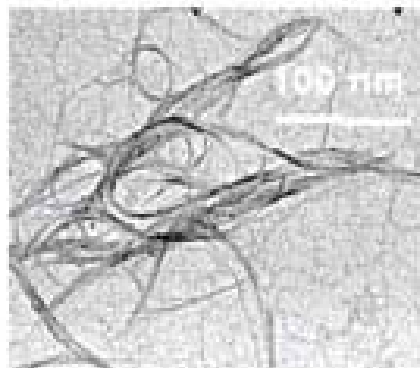
**Агрегаты,  
300 нм**

**Первичные  
частицы,  
13 нм**

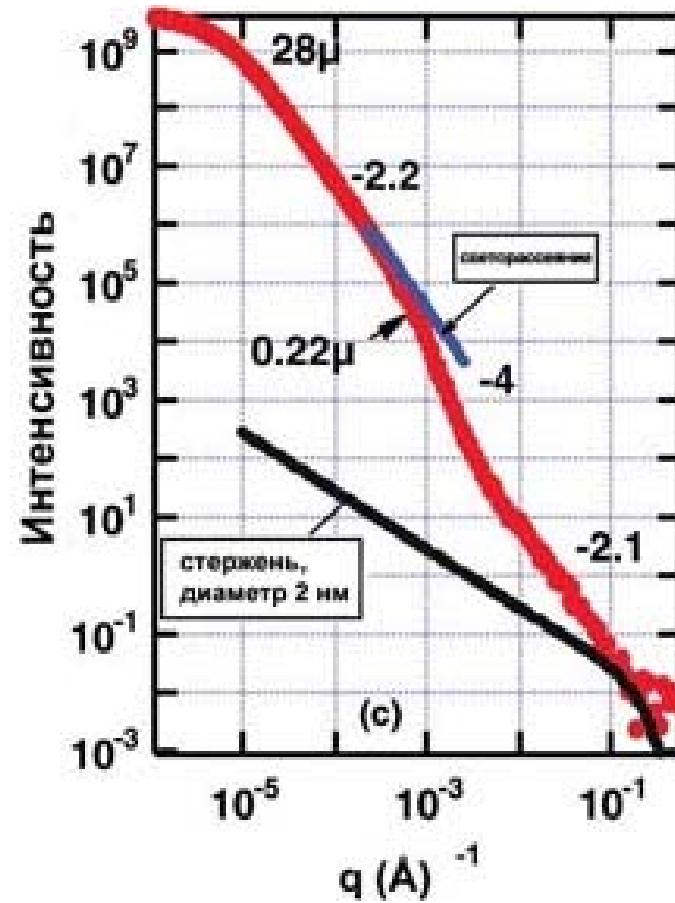
# Наночастицы. Углеродные нанотрубки.



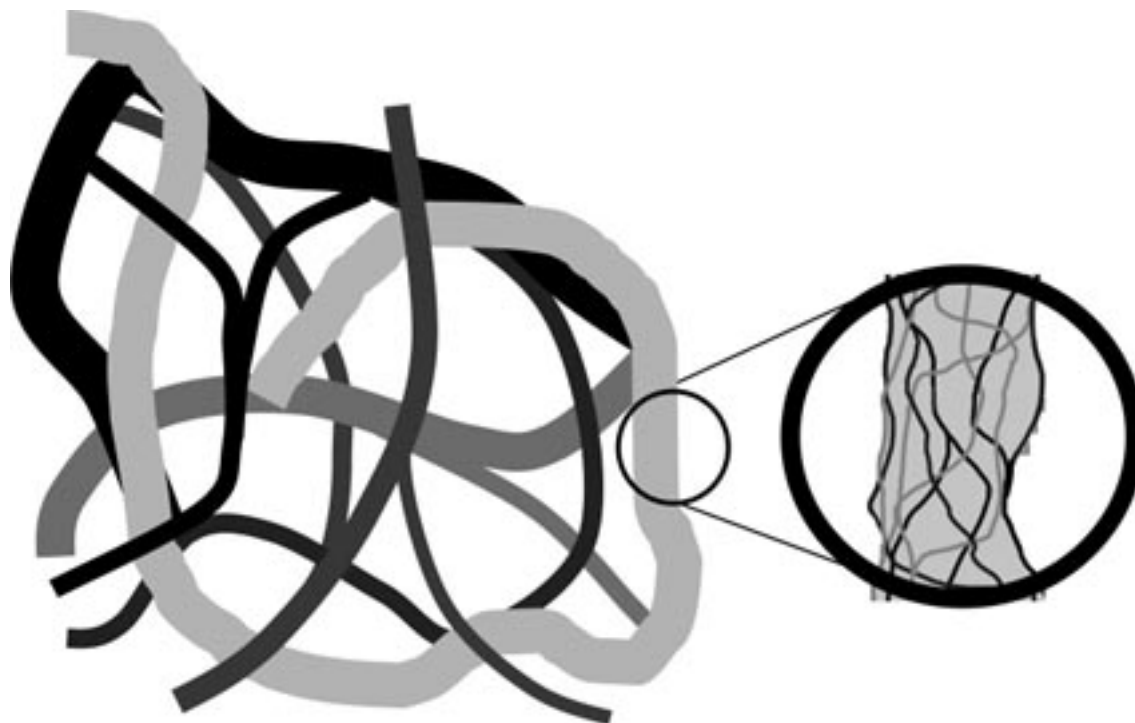
(a)



(b)

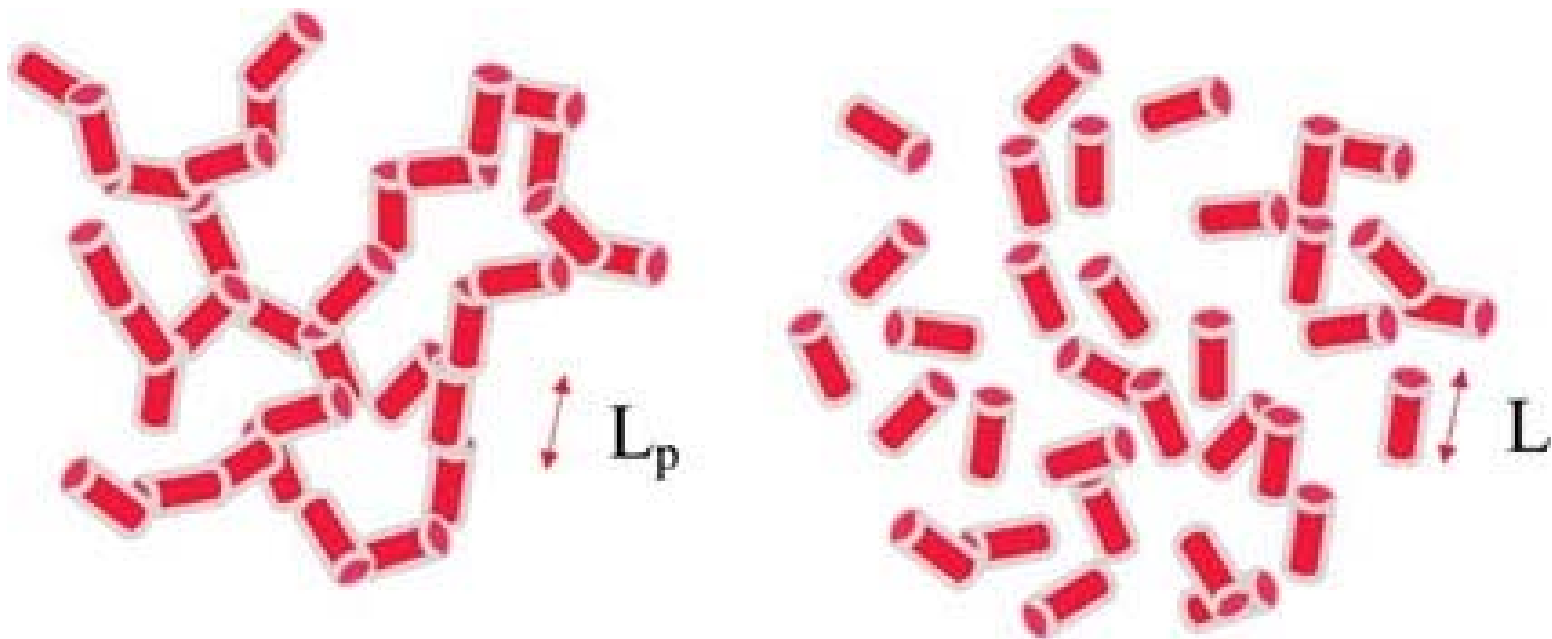


*Углеродные нанотрубки. Схема пространственной организации.*

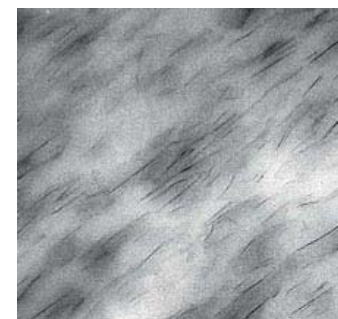
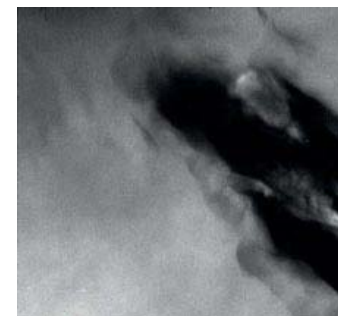
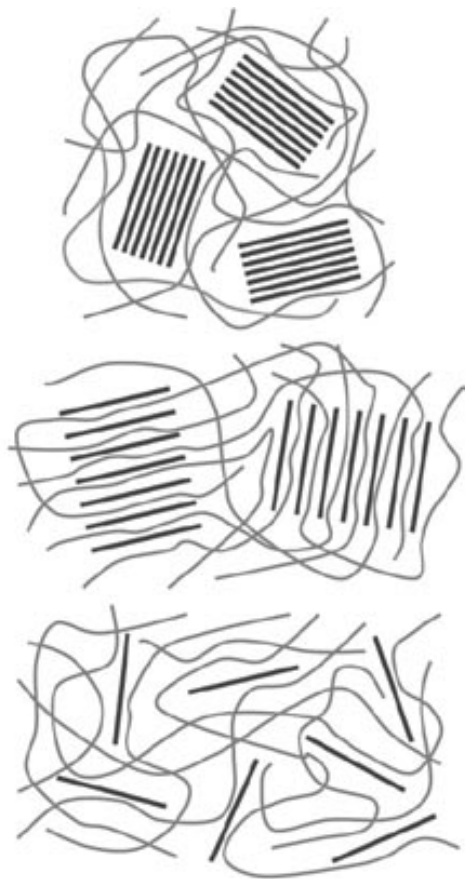
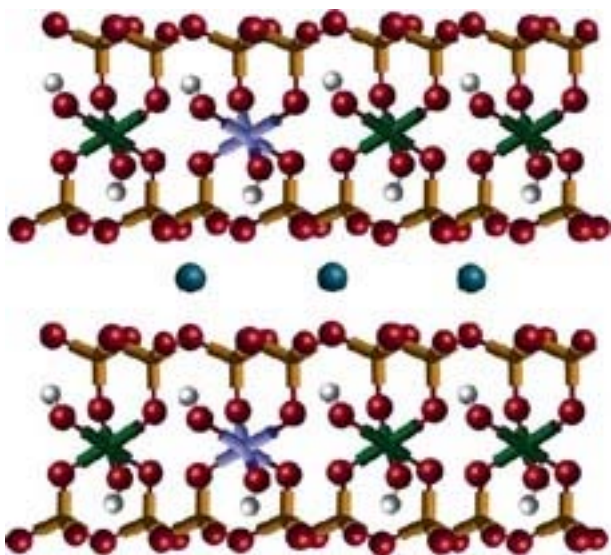




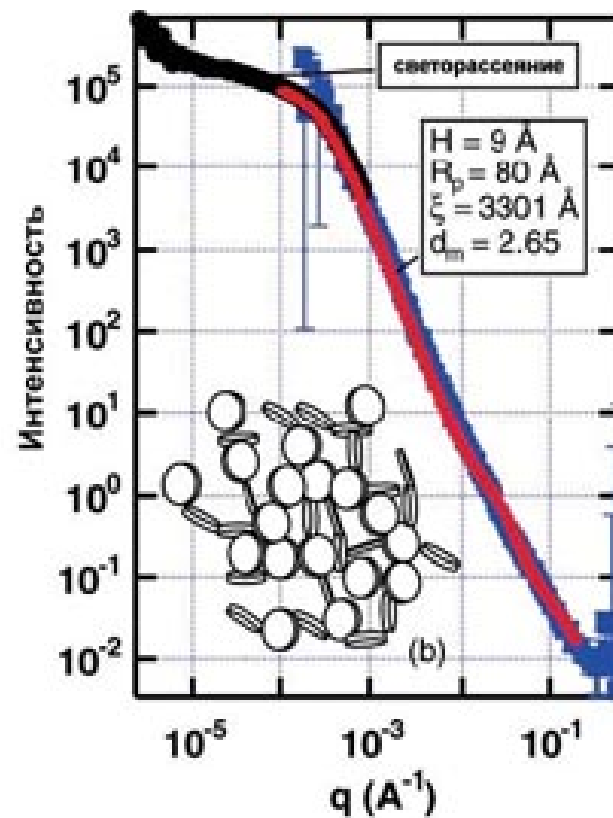
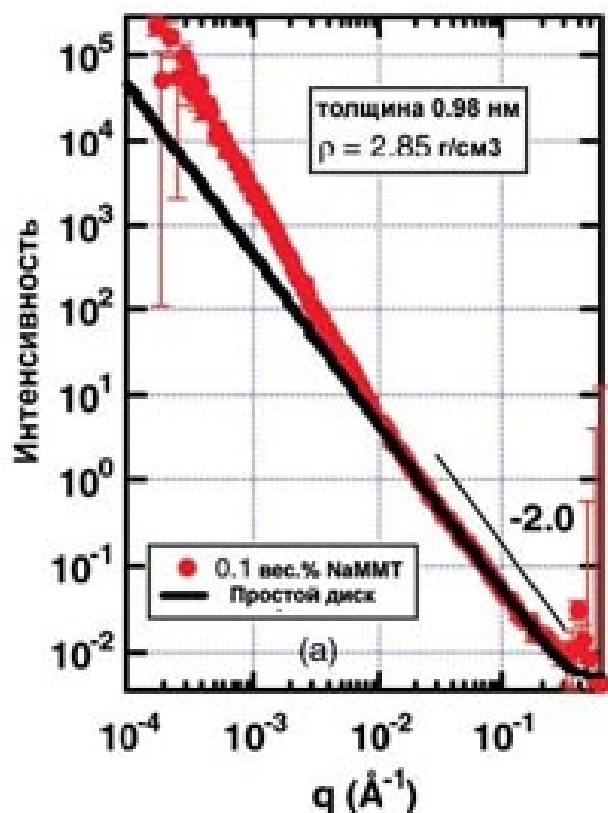
*Углеродные нанотрубки. Схема пространственной организации.*



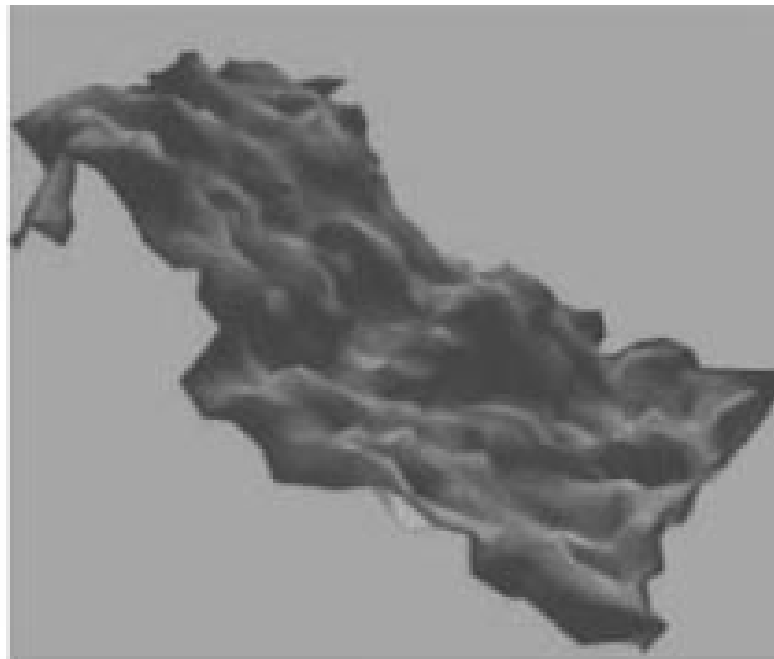
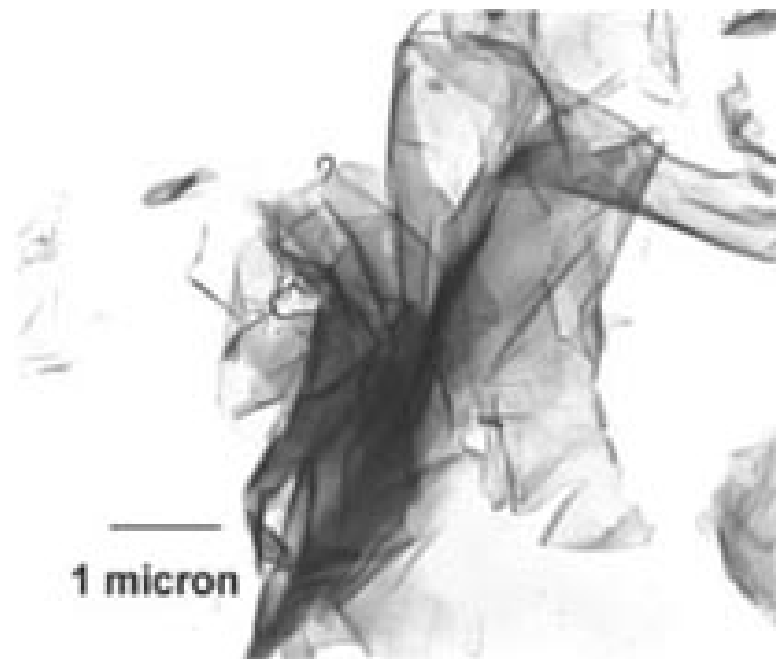
# *Наночастицы. Монтмориллонит.*



# Монтмориллонит. Эксперимент.



# *Монтмориллонит. Эксперимент.*



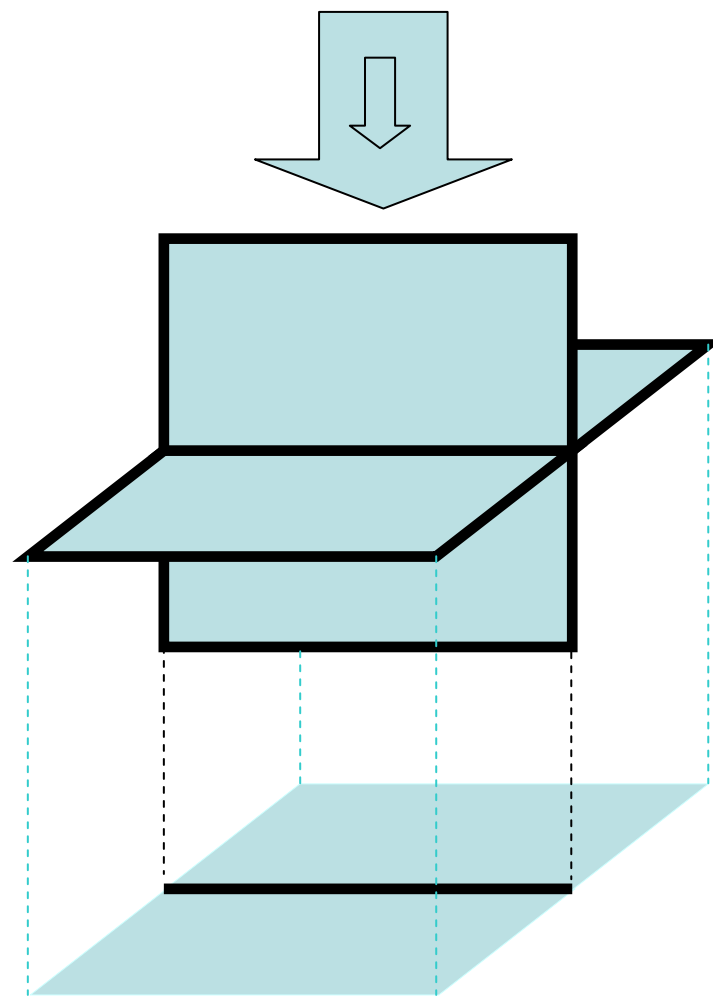
**С чем же мы работаем?**

**Размер имеет значение**

## *Методы определения размеров наночастиц*

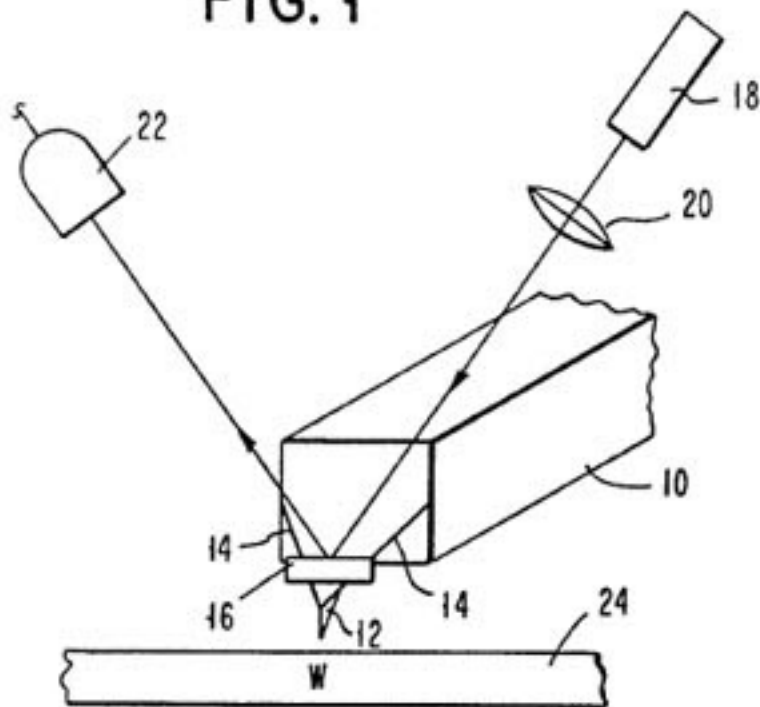
- **Микроскопия (ТЕМ, АФМ)**
- **Динамическое светорассеяние (DLS)**
- **Рентгенографические методы (WAXS)**
- **Рентгенографические методы (SAXS)**
- **...**

# *Наночастицы. ТЕМ.*



# Наночастицы. AFM.

FIG. 1



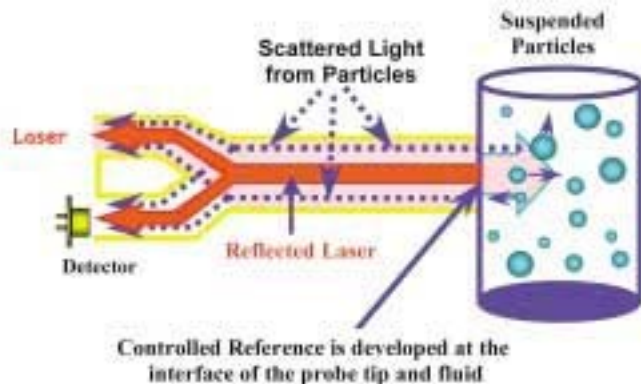
Полиэтилен

Размер скана: 4,45 x 4,45 мкм

Схематическое изображение АСМ  
по патенту "Atomic Force Microscope" (US RE37,299).



# Наночастицы. DLS.



$$C(\tau) = A e^{-2\Gamma\tau} + B$$

where  $C(\tau)$  is the autocorrelation function and  $A$  and  $B$  are instrumental constants

$$\Gamma = q^2 D$$

where  $q$  is the scattering vector and  $D$  the diffusion coefficient

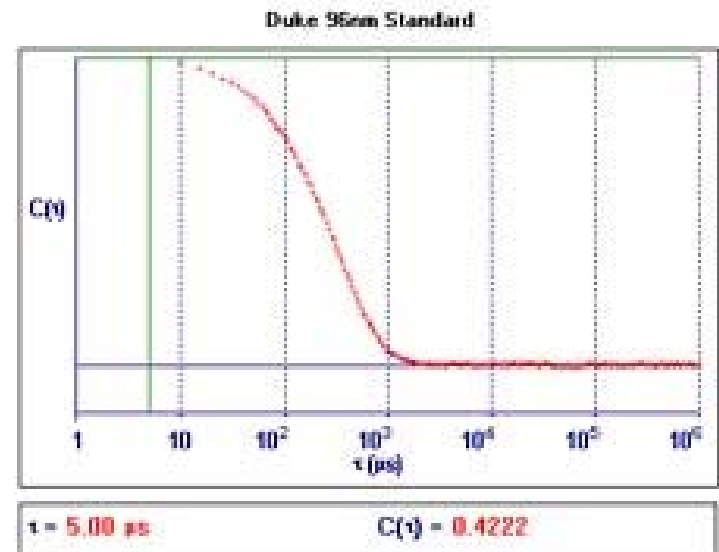
$$q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad \text{and} \quad D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}$$

where  $n$  is the refractive index,  $\theta$  is the scattering angle

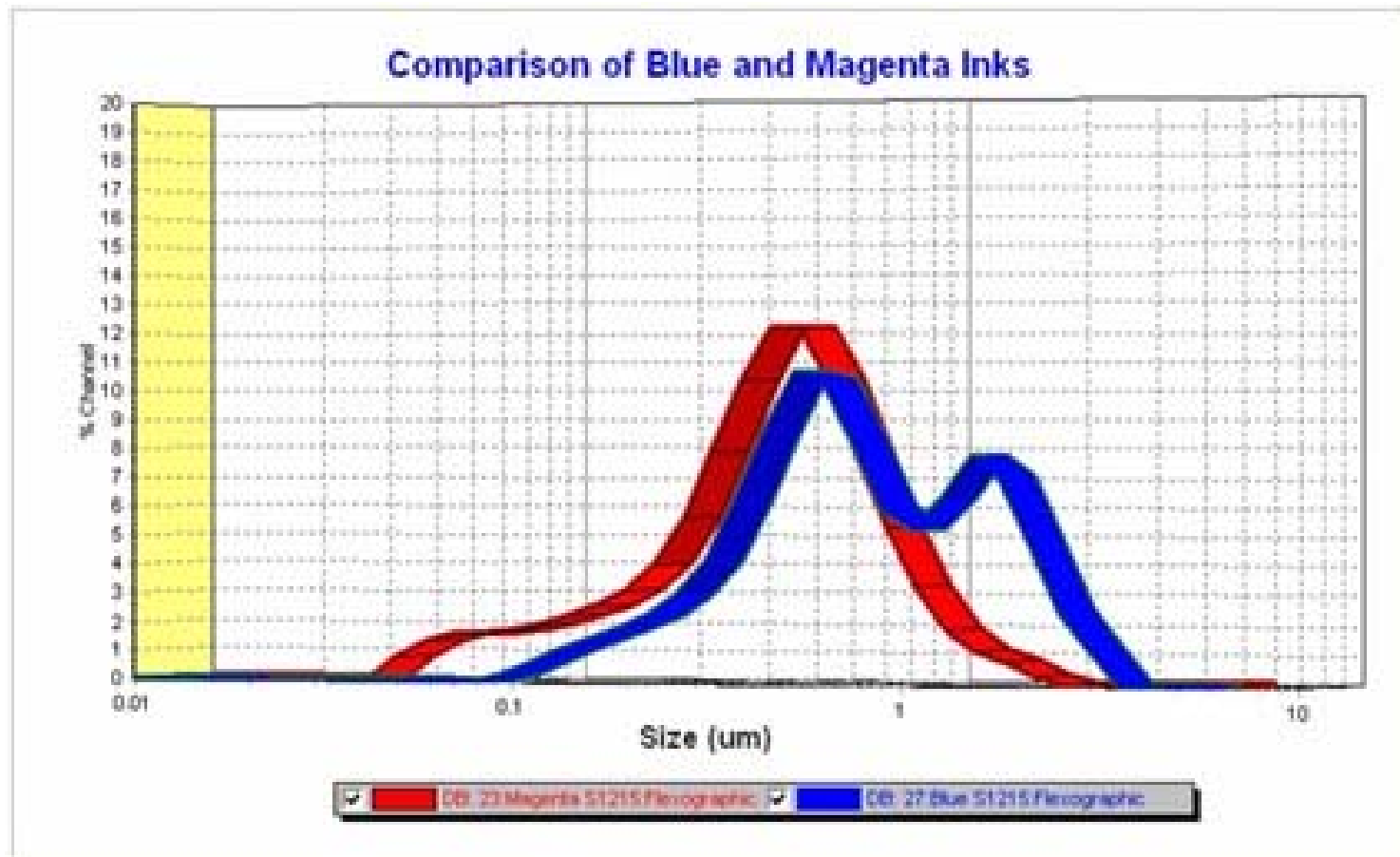
$\lambda$  is the laser wavelength,  $k_B$  is Boltzmann's constant

$T$  is the temperature in Kelvin,  $\eta$  is the liquid viscosity

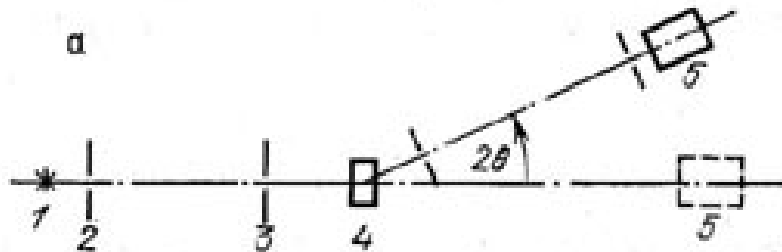
and  $d$  is the particle diameter



# Наночастицы. DLS.



# Наночастицы. WAXS.



$$\sin^2 [\pi x(s-s_0)] / [x[\pi (s-s_0)]^2],$$

$$I \cdot E = H$$

$$G(x) \sim d^3U/dx^3 = - \int_{-\infty}^{+\infty} I(s) \cdot 4\pi s^2 \times \\ \times \exp(2\pi i s x) ds.$$

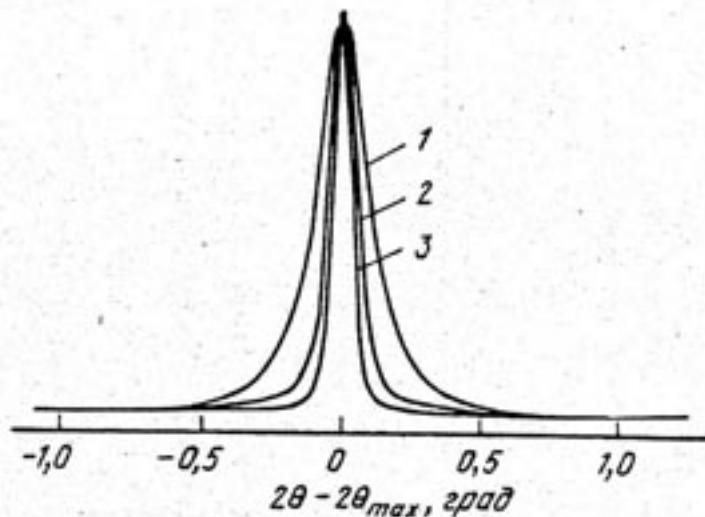


Рис. 1. Экспериментальные профили линий образцов ПЭ1 (1), ПЭ2 (2) и эталона (3) после внесения поправок на дублетную составляющую и угловые факторы

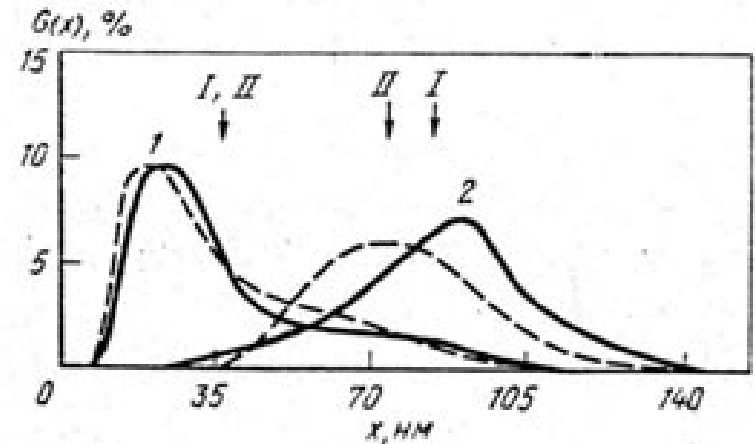


Рис. 3. Объемные РКР образцов ПЭ1 (1) и ПЭ2 (2), рассчитанные согласно методик I (сплошная линия) и II (пунктир). Стрелками показаны значения  $l_{IV}$  для двух методик

# Наночастицы. SAXS.

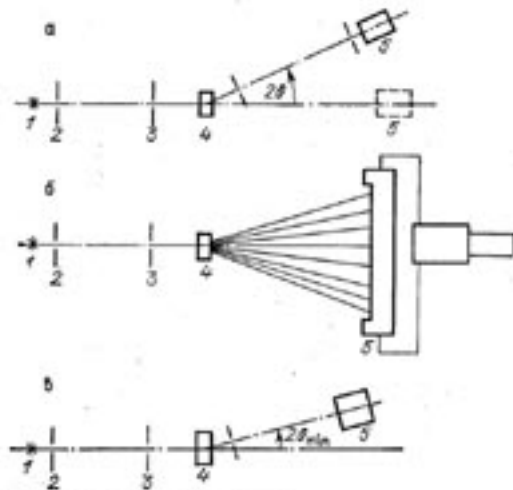


Рис. 8.2. Общие схемы постановки измерения малогоуглового рассеяния в зависимости от вида детектора: одноканальный (а), позиционно-чувствительный (б) и энергодисперсионный (а) детекторы; 1 — источник излучения; 2—3 — коллимационная система; 4 — образец; 5 — детектор

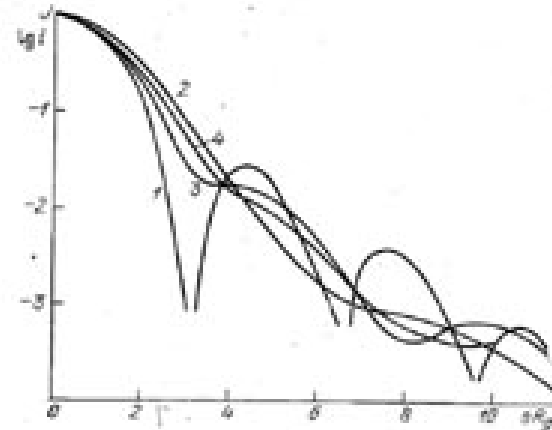


Рис. 3.11. Рассеяние объектами разной формы с одинаковыми  $R_g$  и  $V$  [57]: 1 — шаровой слой; 2 — трехосный эллипсоид  $a:b:c=0,5:1:1,5$ ; 3 — четыре соприкасающихся эллипсоида вращения с центрами в вершинах тетраэдра; 4 — выложенный объект 3 (пустоты между эллипсоидами заполнены веществом)

Таблица 3.1. Радиусы инерции некоторых однородных тел

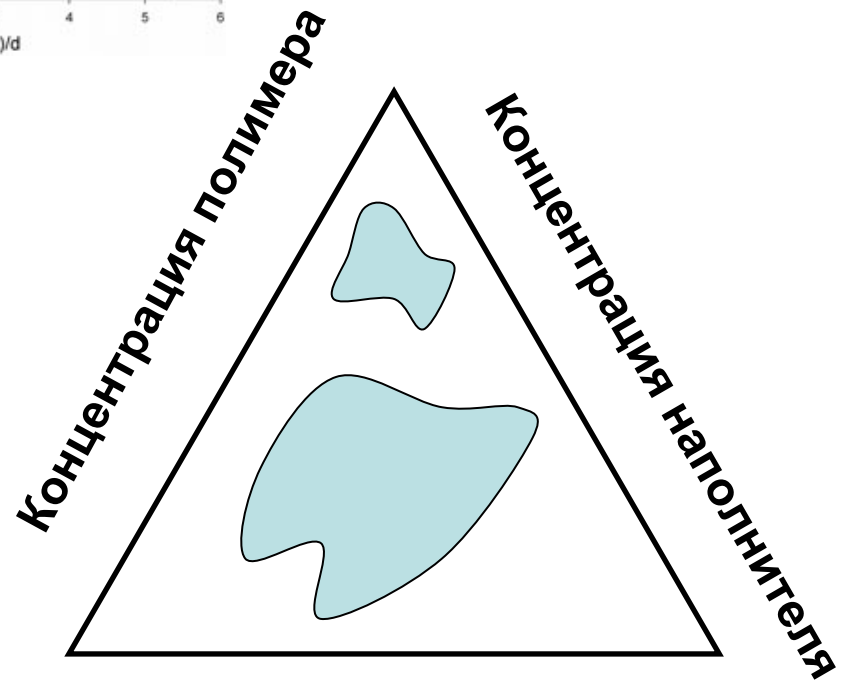
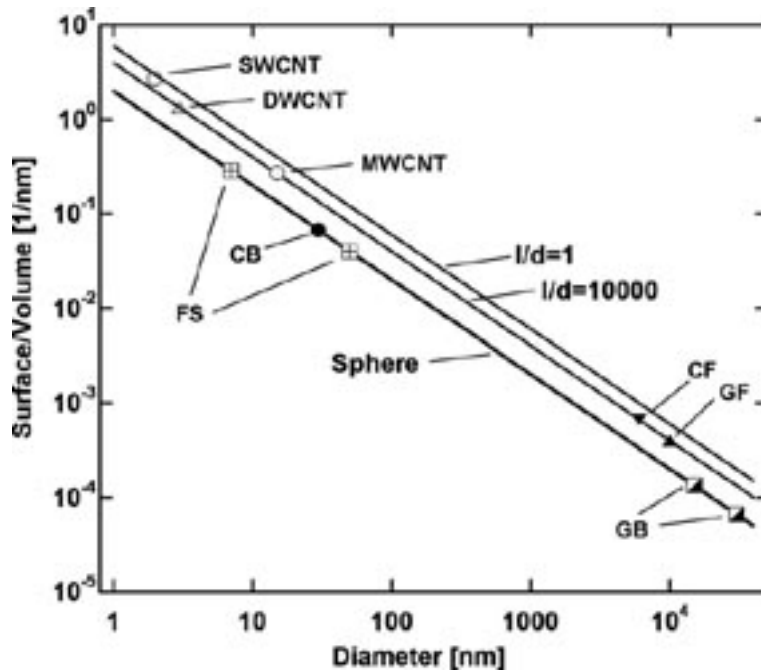
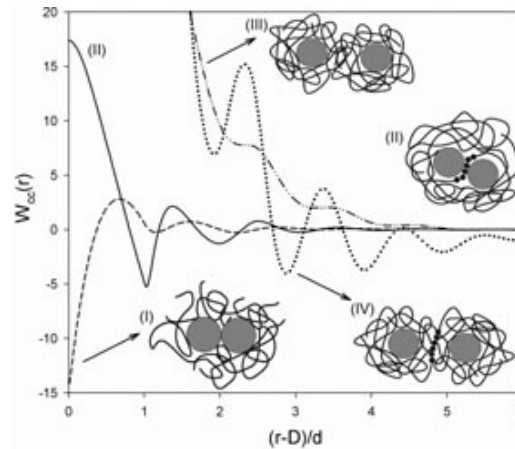
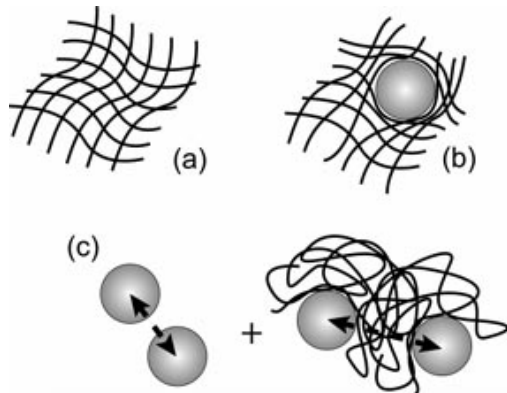
Шар радиуса $R$	$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$
Сферический слой с радиусами $R_1 > R_2$	$R_g^2 = \frac{3}{5} \frac{R_1^5 - R_2^5}{R_1^3 - R_2^3}$
Эллипс с полуосями $a, b$	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4}$
Эллипсоид с полуосями $a, b, c$	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$
Призма с ребрами $A, B, C$	$R_g^2 = \frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}$
Эллиптический цилиндр с полуосями $a, b$ и высотой $h$	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{12}$
Полый круговой цилиндр с радиусами $R_1 > R_2$ и высотой $h$	$R_g^2 = \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} + \frac{h^2}{12}$

## *К вопросу о полимерных нанокompозитах.*

Представляется, что модификация полимерной матрицы наночастицами является эффективной при выполнении некоторых дополнительных условий:

- наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам;
- типичные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между наночастицами, диспергированными в полимерной матрице, не должны сильно отличаться от радиуса инерции макромолекул;
- **необходимы метрология и эталонирование**

# К вопросу о полимерных наноккомпозитах



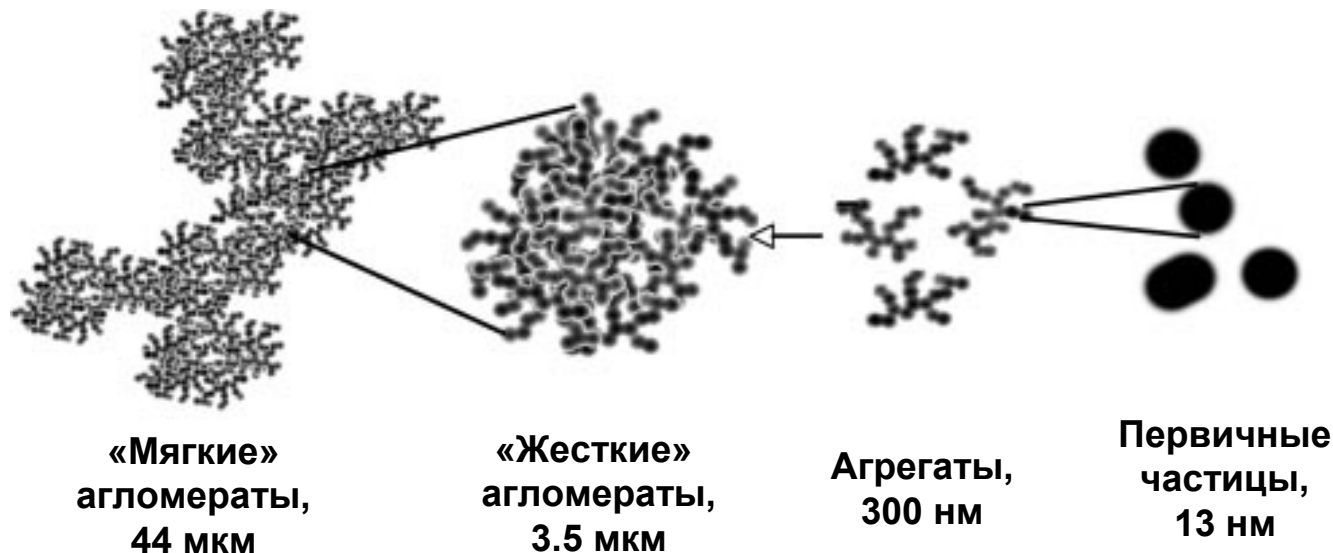
Количество и качество поверхности

## *К вопросу о полимерных нанокompозитах.*

Представляется, что модификация полимерной матрицы наночастицами является эффективной при выполнении некоторых дополнительных условий:

- наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам;
- типичные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между наночастицами, диспергированными в полимерной матрице, не должны сильно отличаться от радиуса инерции макромолекул;
- необходимы метрология и эталонирование;
- взаимодействие между наночастицей и полимерной матрицей должно быть «оптимальным», для того, чтобы обеспечить саму возможность диспергирования наночастиц, а также последующую их иммобилизацию в полимерной матрице для предотвращения агрегации наночастиц при обработке или хранении материала.

## Наночастицы. Монодисперсный кремнезем.



$$\sigma = E\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

□ Эргодическая теорема (или в более мягкой форме гипотеза), гласящая, что среднее по ансамблю частиц и среднее по времени для одной частицы равны, не выполняется.

□ Ансамбли не являются каноническими.



# *К вопросу о полимерных нанокompозитах*

Взаимодействие полимер-наночастицы влияют на структурные, динамические, термодинамические и реологические свойства полимерной матрицы, а следовательно, на свойства полимерного нанокompозиционного материала.

Варианты решений:

**А**

1. Необходимо атомистическое моделирование *ab initio* или с уточненными силовыми полями.
2. Полученные результаты необходимо использовать для параметризации моделей низкого разрешения (*coarse-grained*)
3. Полученные результаты необходимо использовать в моделях с теоретическими силовыми полями для оценки микроструктуры материалов.
4. Микроструктуру необходимо использовать в макроскопических моделях для определения объемных свойств материалов.

[Soft Materials. Structure and Dynamics. Ed. A.G. Marangoni and J. R. Dutcher. CRC Press 2004]

**Б**

1. Нужно двигаться от молекулярных масштабов (методы молекулярной динамики, Монте-Карло)
2. К микромасштабам (Броуновская динамика, диссипативная динамика частиц, Больццмановские решетки, динамический метод Гинзбурга-Ландау, метод динамических функционалов плотности)
3. Далее к мезошкалам и макрошкалам (микромеханика, эквивалентно-континуальные и самосогласованные приближения, методы конечных элементов).

[Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q. // PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 2008 V.33 Iss. 2 P. 191-269].

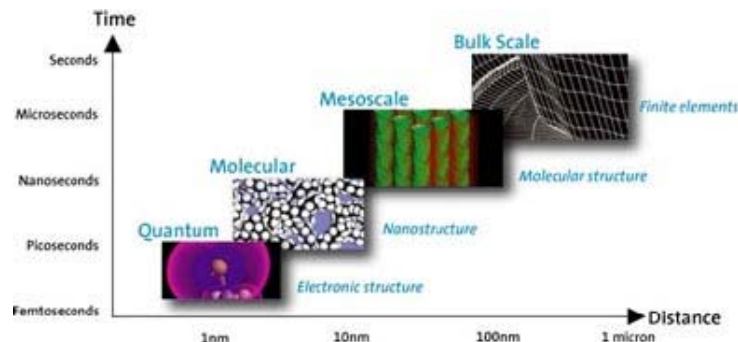
**В ?????**

# *К вопросу о полимерных нанокompозитах*

Представляется, что модификация полимерной матрицы наночастицами является эффективной при выполнении некоторых дополнительных условий:

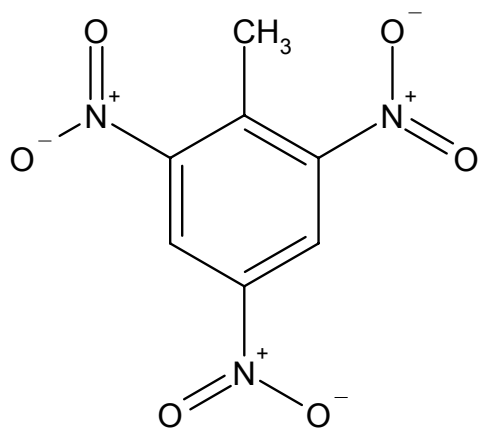
- наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам;
- типичные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между наночастицами, диспергированными в полимерной матрице, не должны сильно отличаться от радиуса инерции макромолекул;
- необходимы метрология и эталонирование;
- взаимодействие между наночастицей и полимерной матрицей должно быть «оптимальным», для того, чтобы обеспечить саму возможность диспергирования наночастиц, а также последующую их иммобилизацию в полимерной матрице для предотвращения агрегации наночастиц при обработке или хранении материала;

• **необходимо мультимасштабное компьютерное моделирование.**

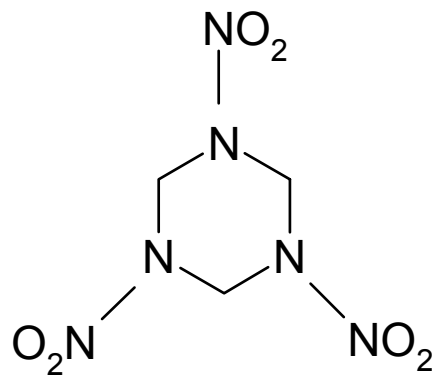


# Наноалмазы детонационного синтеза

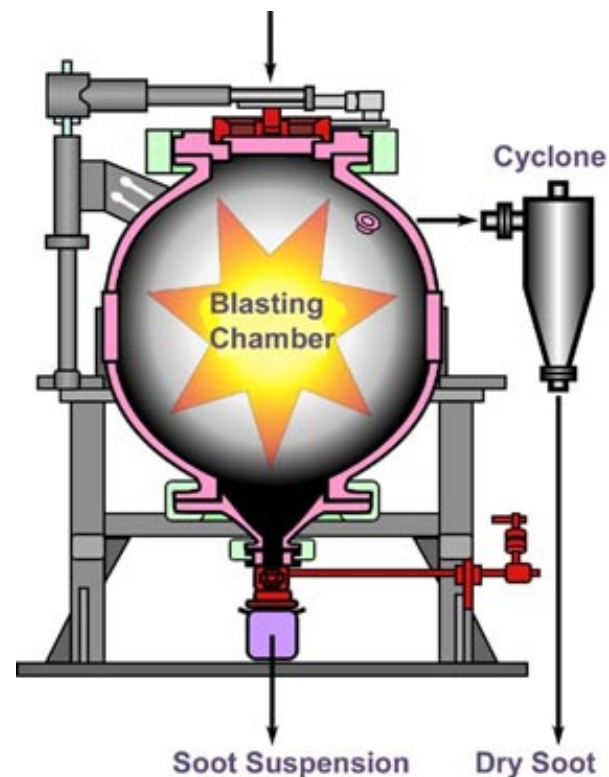
# Наноалмазы детонационного синтеза



**ТНТ**

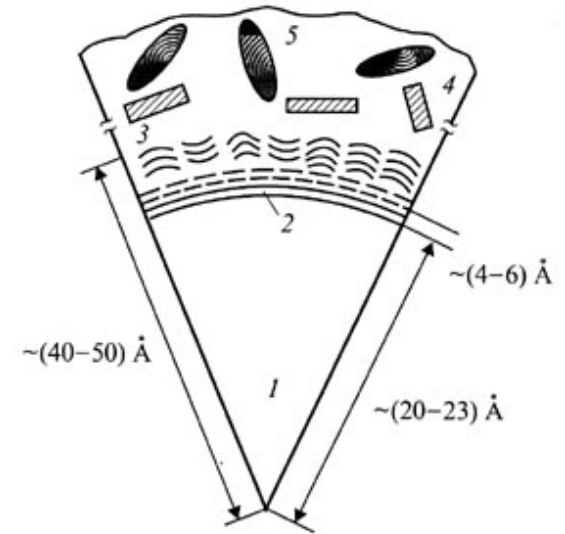
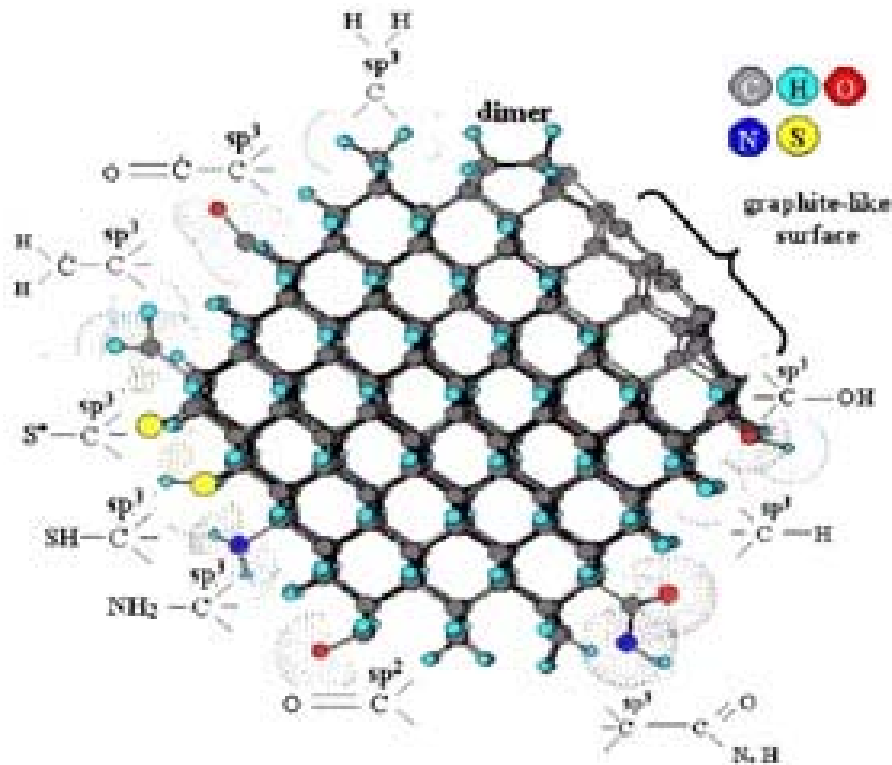


**гексоген**



При детонации смеси ТНТ/гексоген (3/2) (5 ГПа, 2000 °С) образуются частицы алмаза диаметром около 4 нм.

# Структура поверхности НДС



- 1 – ядро
- 2 – “луковичная” структура
- 3 – пластинки графита
- 4 – частицы графита
- 5 – оксиды металлов

Квантово-химический расчет  
Dr. O.Shenderova, USA, 2002.

[Aleksenskii AE, Baidakova MV, Vul' AY, et al.  
*PHYSICS OF THE SOLID STATE* 41 : 668 1999]

# Структура поверхности АШ

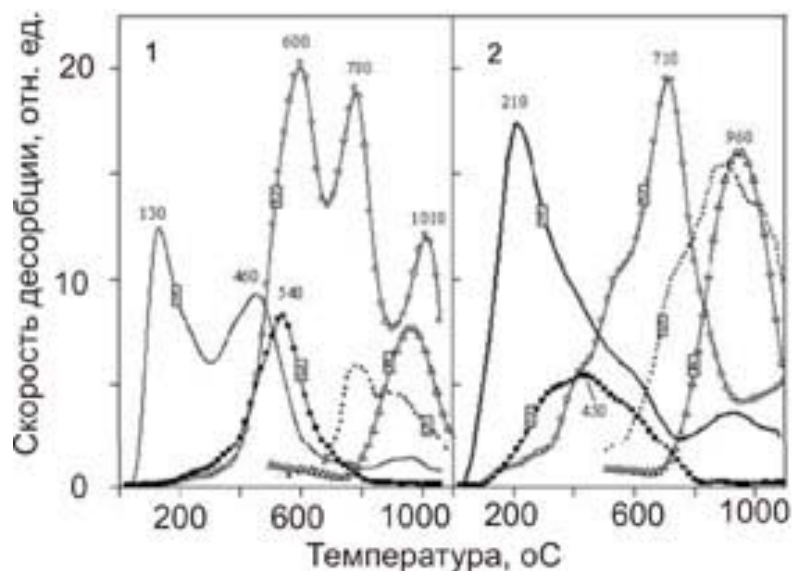
Основные функциональные группы на поверхности кристаллов наноалмаза и продукты их терморазложения

Поверхностные группы		Продукты термодесорбции
Гидридные		H <sub>2</sub> (900—1100 °С) *
Карбоксильные		CO <sub>2</sub> (200—400 °С)
Гидроксильные		CO (600—700 °С)
Лактонные		CO <sub>2</sub> (400—700 °С)
Ангидрида кислоты		CO+CO <sub>2</sub> (400—600 °С)
Эфирные		CO (вблизи 700 °С)
Карбонильные		CO (700—900 °С)

\* Температура десорбции.

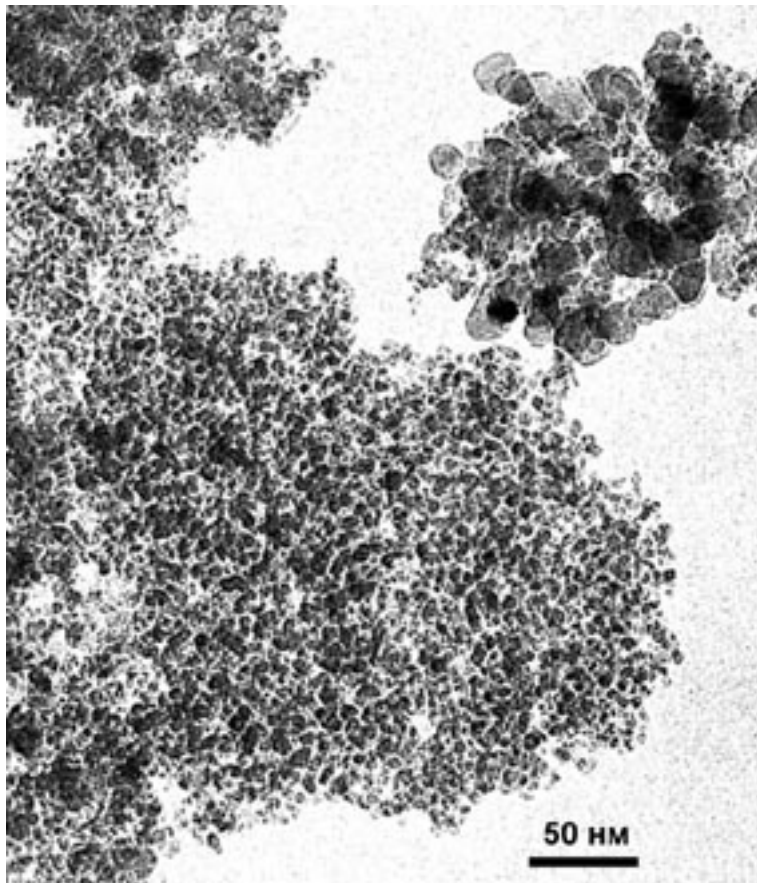
Спектры термодесорбции летучих компонентов, выделяющихся при линейном нагреве образцов ДНА двух типов.

1 — H<sub>2</sub>O,  $m/z = 18$ , увеличено в 5 раз; 2 — CO,  $m/z = 28$ ; 3 — CO<sub>2</sub>,  $m/z = 44$ ; 4 — H<sub>2</sub>,  $m/z = 2$ ; 5 — HCN,  $m/z = 27$  (увеличено в 10 раз)

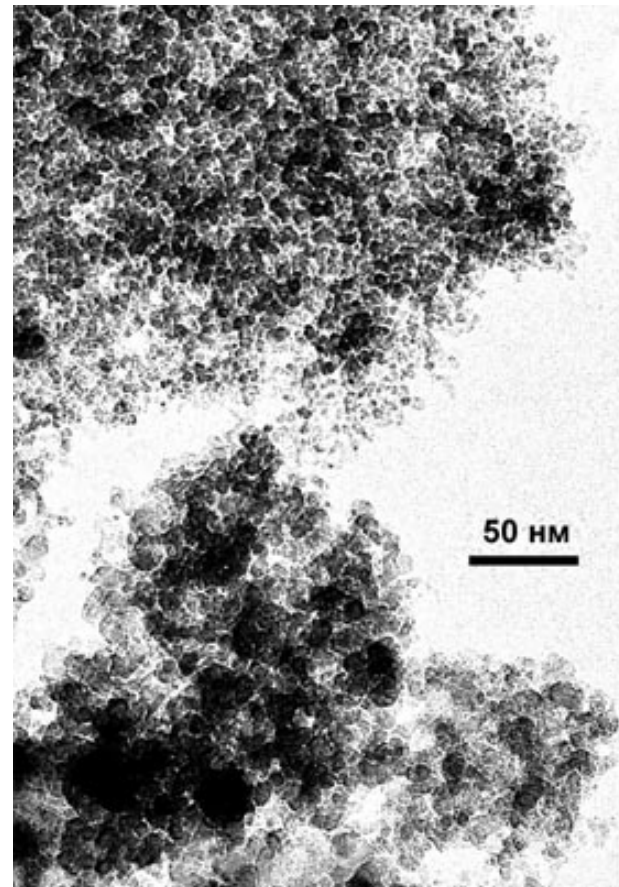


А. П. Кощев. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2008, т. LII, № 5

# *Наноалмазы*

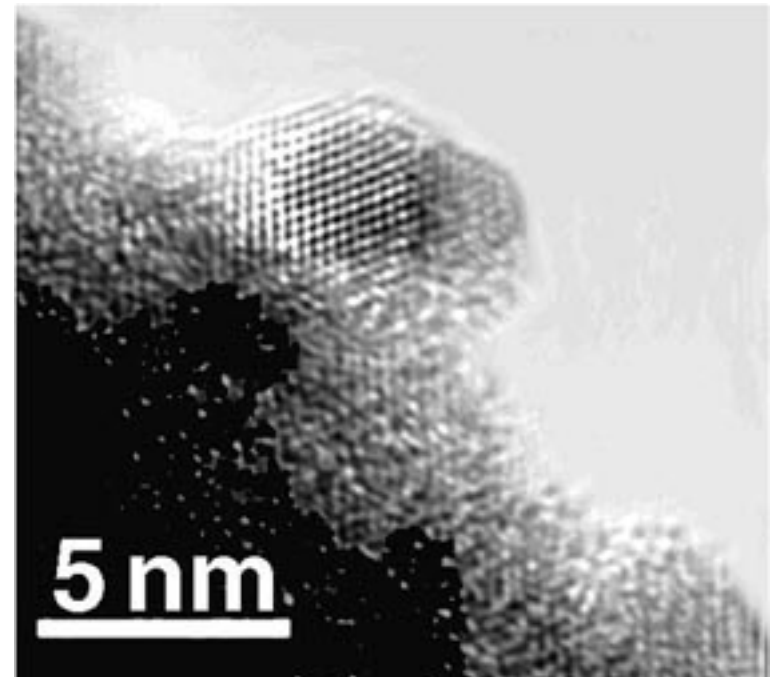
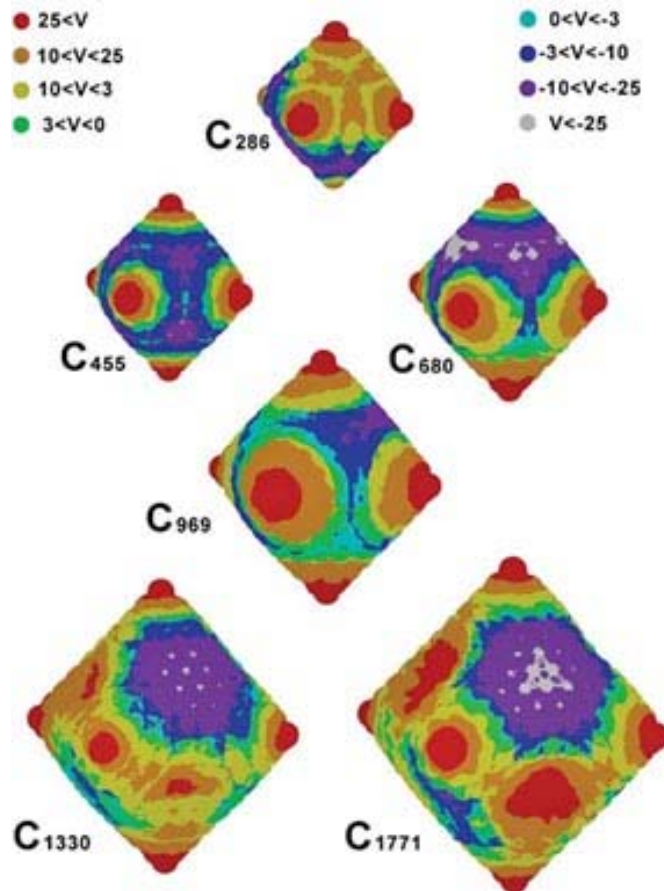


**АШ из водной суспензии**



**НАДС из водно-органической суспензии**

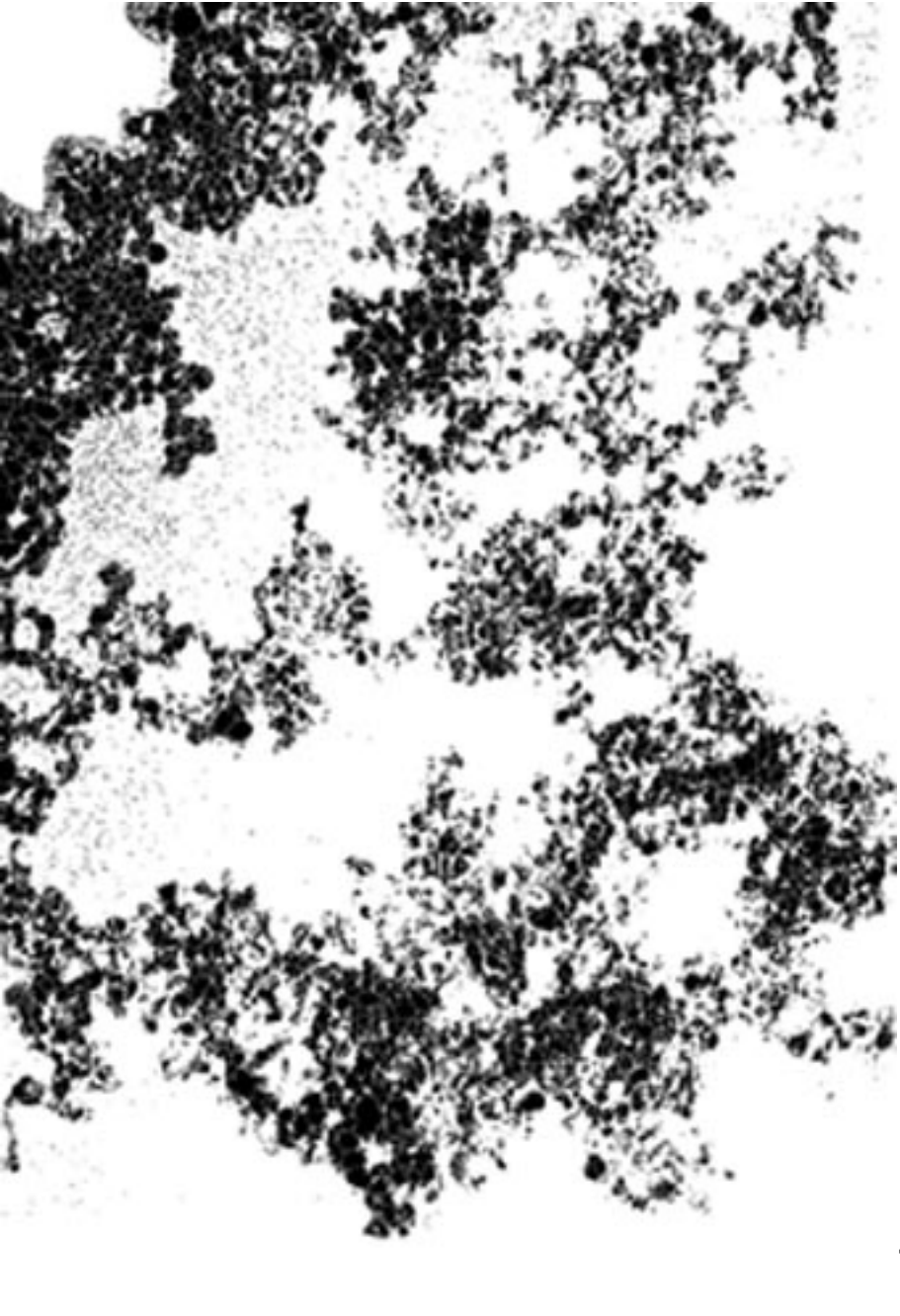
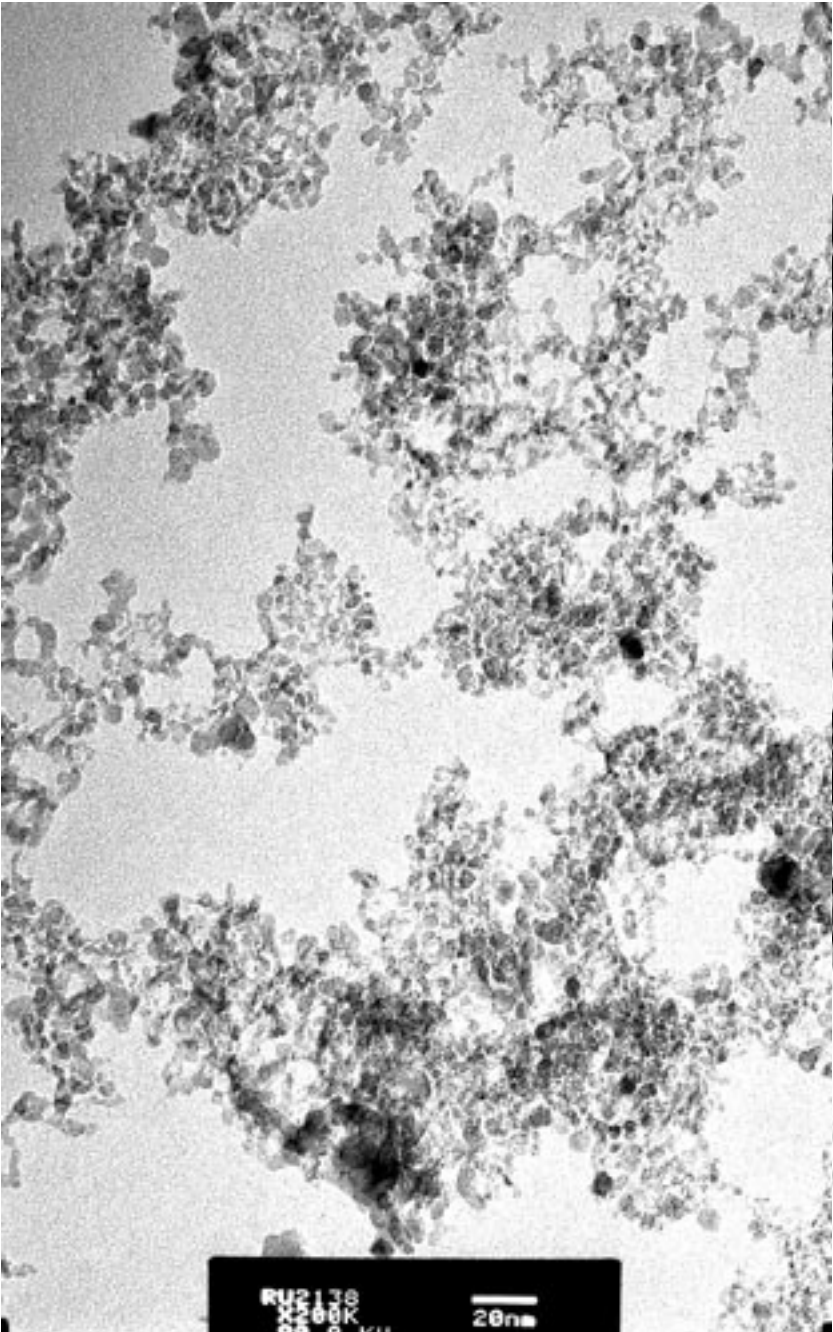
# Огранка кристаллитов алмазов и распределение электростатического заряда на его поверхности

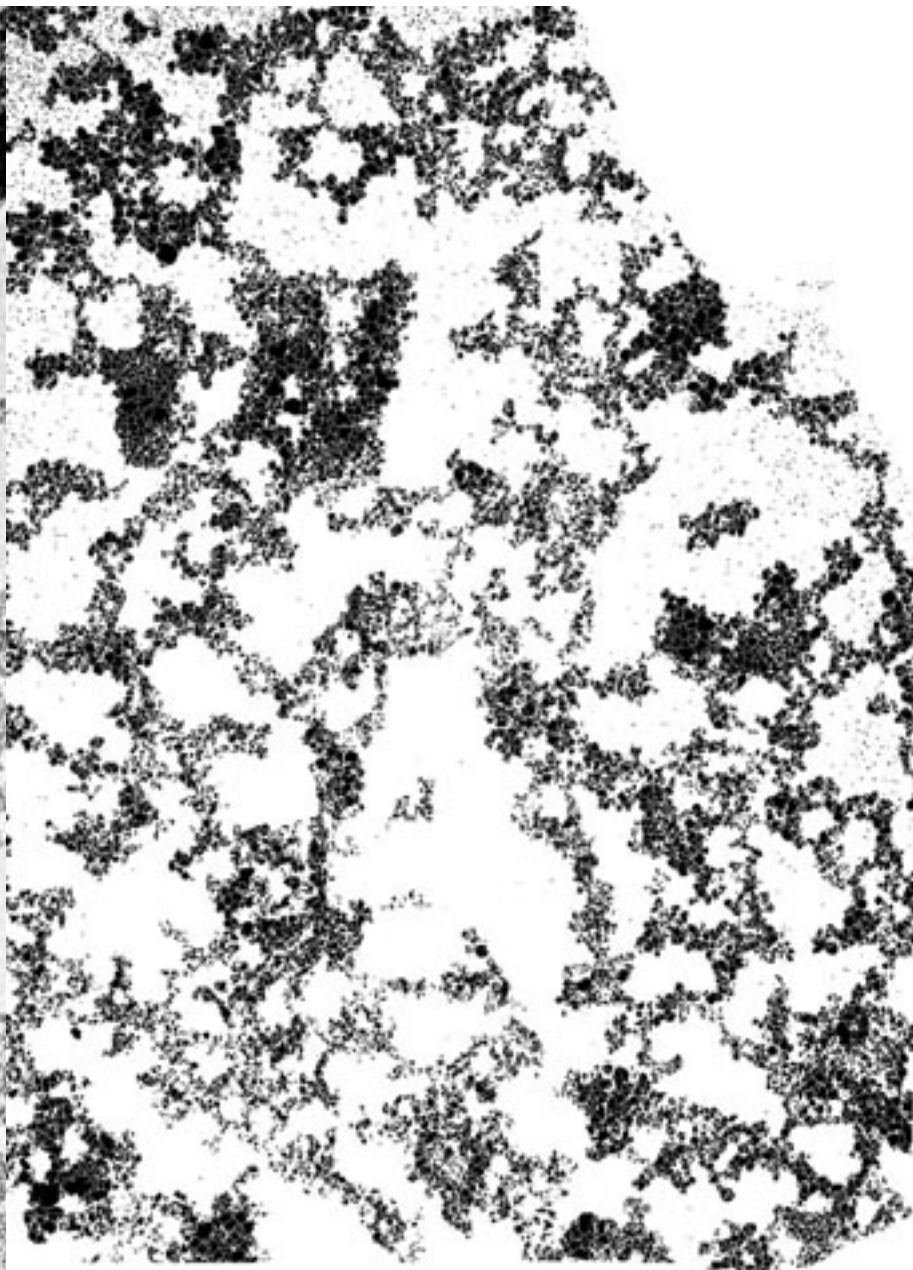
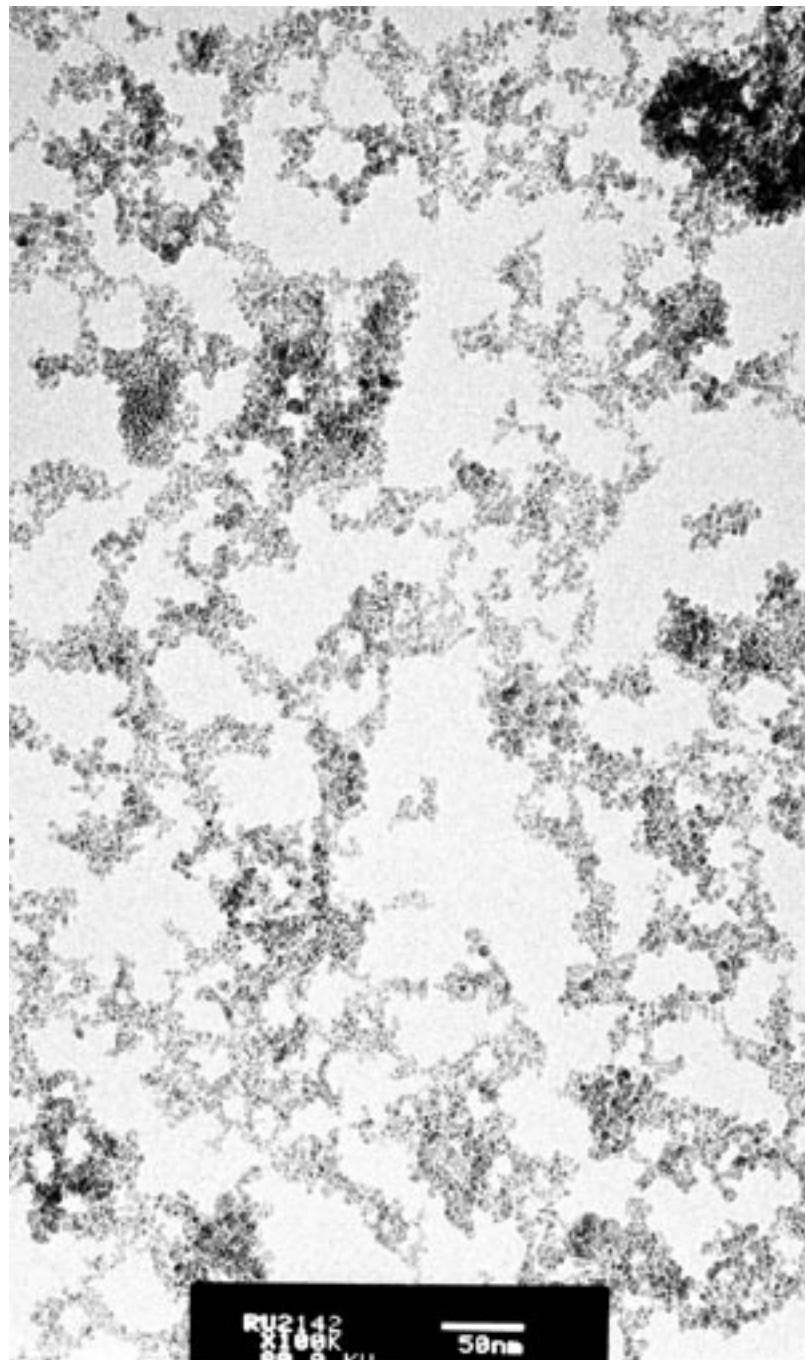


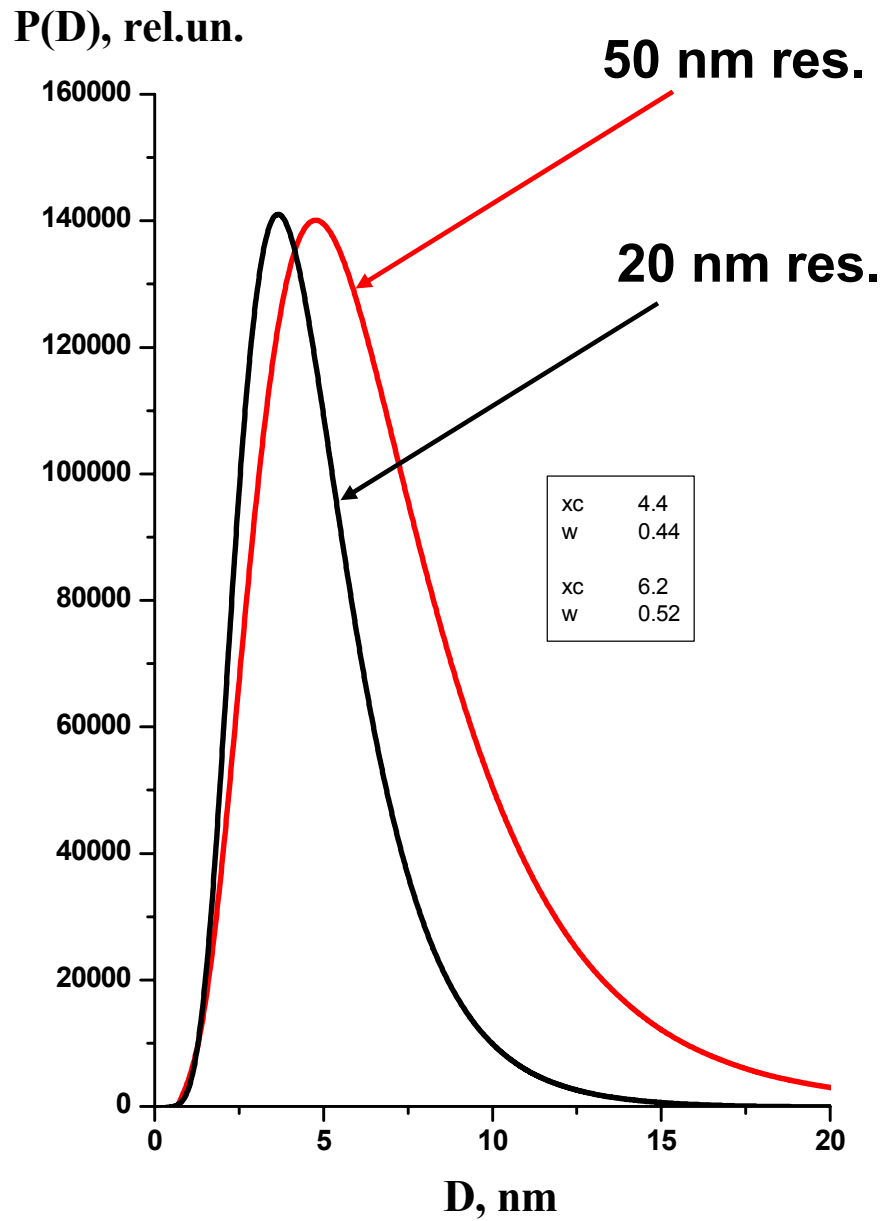
Tyler T., Zhirnov V. *Appl. Phys. Lett.* 82, 2904, 2003

A. Barnard, M. Sternberg // *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 4811–4819









## **- Почему поливиниловый спирт (ПВС)?**

## **- Растворное формование, доступность, механика**

- Хорошо изученный объект для растворного формования волокон, высокие теоретические значения модуля упругости и прочности

- Процесс синтеза разработан в ИСПМ

*Бойко В.В., Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Озерин А.Н. // Известия РАН. 2003. Сер. хим. № 3. С.735.*

- Формование из раствора в смеси ДМСО/вода – идеальные условия для сохранения дисперсности ДНА (АШ)

*Ozawa M., Inaguma M. et al.// Adv. Mater. 2007, V. 19, N. 9, P. 1201-1206.*

---

## **- Почему детонационные наноалмазы (ДНА) и наноалмазная шихта (АШ)?**

## **- Доступность + активность + пром.производство**

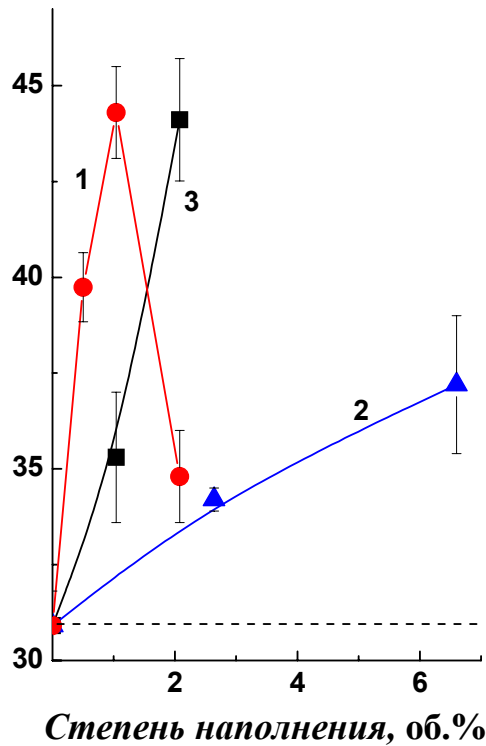
*Долматов В.Ю.// Успехи химии, 2001, Т.70, №7, С. 687-708*



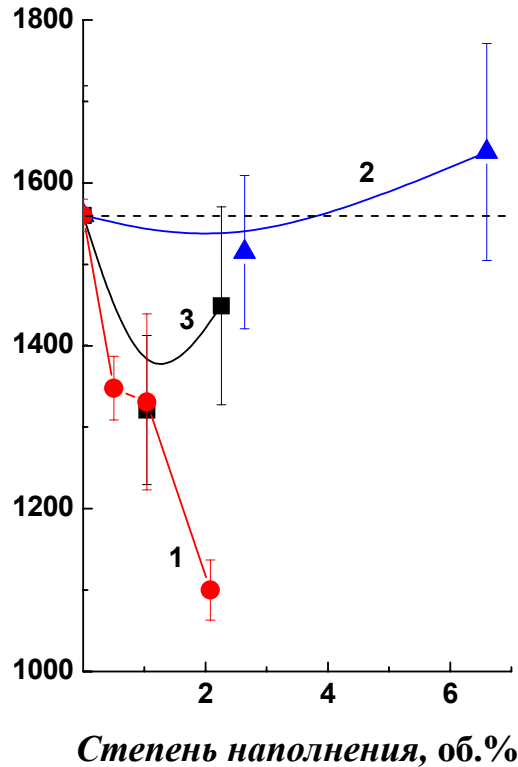
# Механика нанокompозитных волокон: сравнение (1) ПВС-АШ(УЗ), (2) ПВС-НА, (3) ПВС-АШ и (---) ПВС

**Ø 0,3 мм**

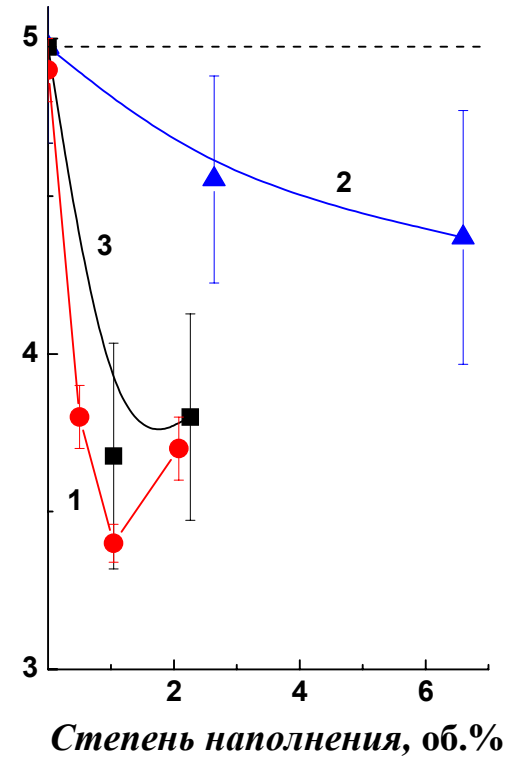
*E*, ГПа



*Прочность*, МПа

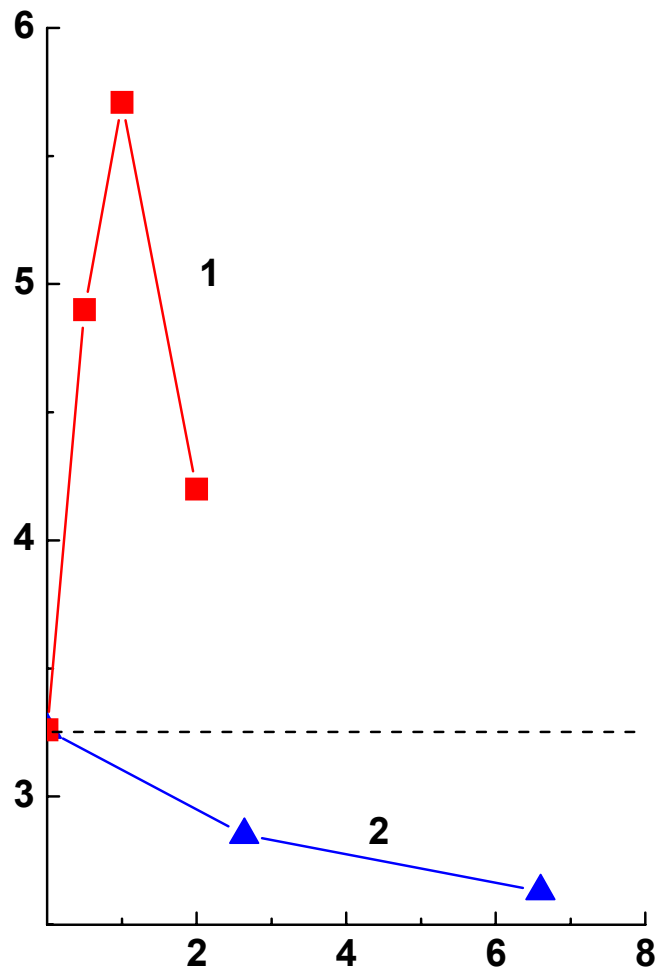


*Разрывное удлинение*, %



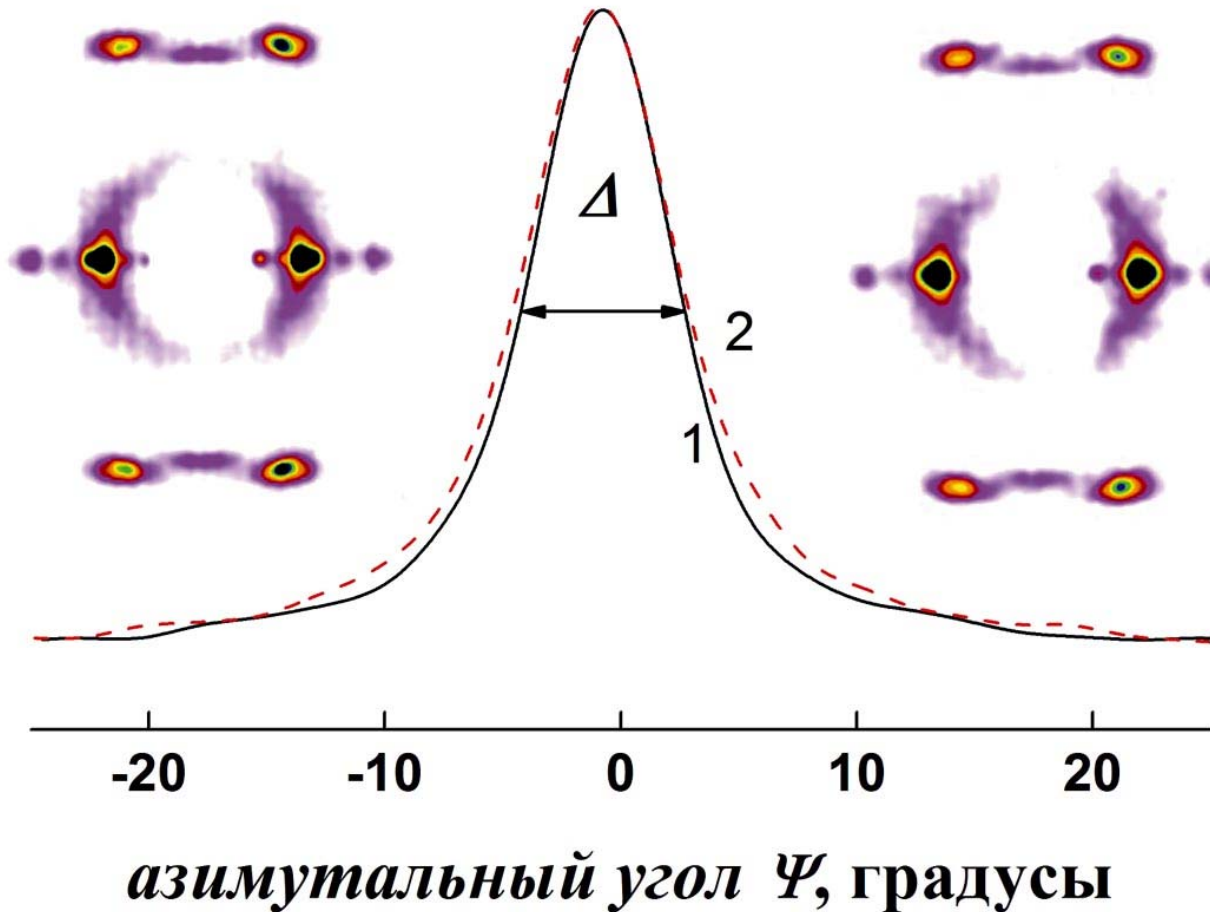
# Удельная энергия, запасаемая в волокне до разрыва [ (1) ПВС-АШ(УЗ), (2) ПВС-НА ]

*Удельная энергия до разрыва, Дж/г*

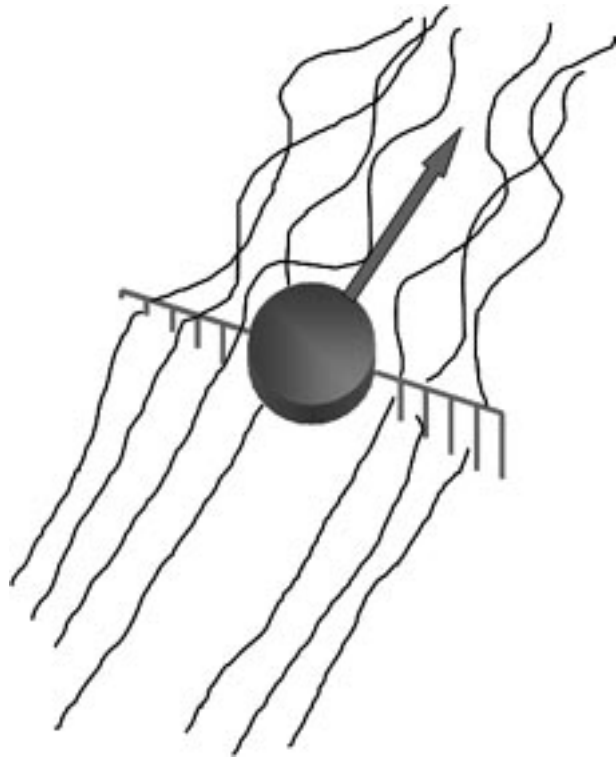


*Степень наполнения, об.%*

**Сравнение средних степеней ориентации макромолекул  
в волокнах ПВХ (1) и ПВХ+1 об.% АШ (2).  
Различий в пределах погрешности нет**

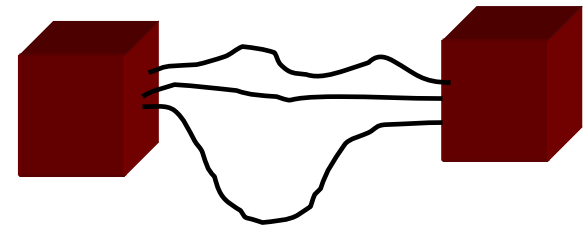


# Модель пластификационной вытяжки волокна в присутствии АШ

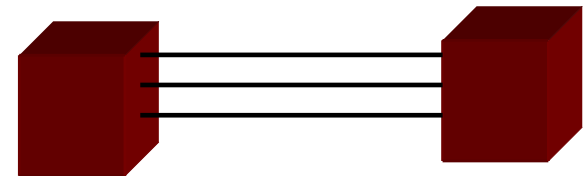


Переход к ориентационной вытяжке

А) ПВХ без АШ



Б) ПВХ/АШ





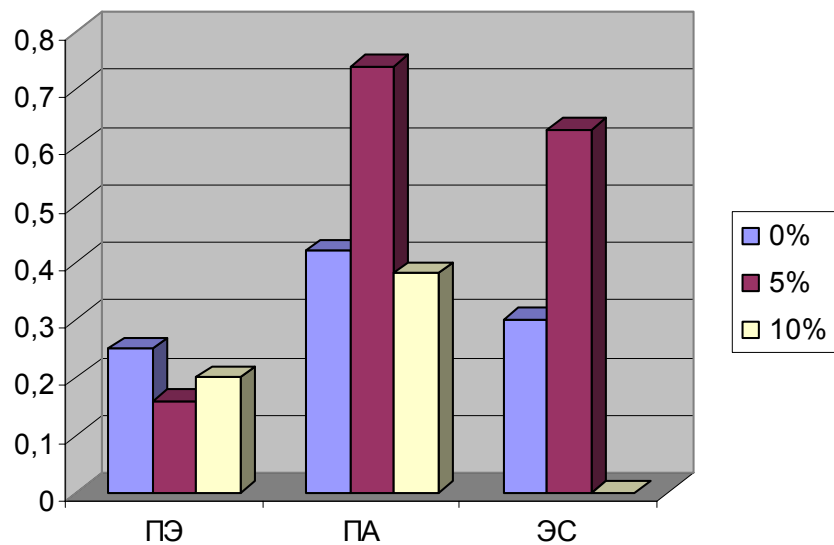
# Экономический аспект



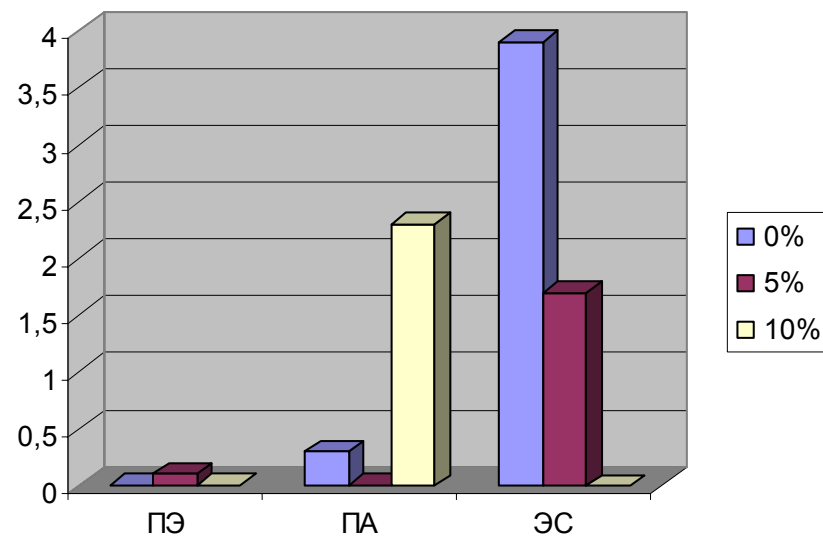
**Вывод:** на первом этапе нужно ограничиться **поверхностной модификацией** полимеров и изделий из них с использованием **алмазной шихты**

# Что можем получить?

## Коэффициент трения



## Износ, мкм/км



# *К вопросу о полимерных нанокompозитах*

наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам;

**ДА**

• типичные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между наночастицами, диспергированными в полимерной матрице, не должны сильно отличаться от радиуса инерции макромолекул;

**ДА**

• взаимодействие между наночастицей и полимерной матрицей должно быть «оптимальным», для того, чтобы обеспечить саму возможность диспергирования наночастиц, а также последующую их иммобилизацию в полимерной матрице для предотвращения агрегации наночастиц при обработке или хранении материала;

**НЕОБХОДИМА НАСТРОЙКА**

# *К вопросу о полимерных нанокompозитах*

Полимер + наночастица =

**единая система**

от

первой встречи

и до

конечного материала

## Colloid & Polymer Science

From Volume 1 (1906) to Volume 12 (1913), this journal was published as *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*.

From Volume 13 (1913) to Volume 110/1 (1945\_ and from Volume 110/2 (1948) to Volume 179 (1961), this journal was published as *Kolloid Zeitschrift*.

From Volume 180 (1962) to Volume 251 (1973), this journal was published as *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*.



**«Нано» заканчивается там,  
где перестает работать  
квантовая механика**  
*академик Бучаченко А.Л.*

**Реальная нанотехнология  
здесь только еще  
начинается!!!**

*Институт синтетических полимерных  
материалов им. Н.С.Ениколопова РАН*



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**