

Фактор наносостояния в технологии полимерных нанокомпозитов**Nanostate factor in polymer nanocomposites technology***С.В. АВДЕЙЧИК¹, В.А. ГОЛЬДАДЕ², В.А. СТРУК³, А.С. АНТОНОВ³, А.Н. ЛЕСУН³**S.V. AVDEYCHIK¹, V.A. GOLDADE², V.A. STRUK³, A.S. ANTONOV³, A.N. LESUN³*¹ ООО «Молдер», Гродно, Республика Беларусь² Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Республика Беларусь³ Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь¹ Molder LLC, Grodno, Republic of Belarus² Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Republic of Belarus³ Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Republic of Belarus

antonov.science@gmail.com

Разработаны методологические подходы к реализации феномена наносостояния при формировании оптимальной структуры композиционных материалов и металлополимерных систем на разных уровнях организации. Предложен концепт энергетического и технологического соответствия компонентов функциональных композиционных материалов и систем, состоящий в обеспечении параметров их энергетических характеристик, адекватных значению энергии активации преобладающего структурного процесса, который определяет оптимальные параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик, при технологических воздействиях на компоненты в процессе получения композита и его переработки. Осуществлено апробирование концепта при разработке нанокомпозитов на основе полимерных матриц промышленного производства, превосходящих аналоги по параметрам служебных характеристик.

Ключевые слова: наночастица, наносостояние, методологические принципы, структура, энергетическое и технологическое соответствие

Methodological approaches to the implementation of the nanostate phenomenon in the formation of the optimal structure of composite materials and metal-polymer systems at different levels of organization have been developed. The concept of energy and technological conformity of the components of functional composite materials and systems is proposed. This concept consists in ensuring the parameters of composite materials energy characteristics adequate to the value of the activation energy of the prevailing structural process, which determines the optimal parameters of stress-strain, adhesion and tribotechnical properties under technological influences on the components in the process of obtaining composite and its processing. The concept has been tested in the development of nanocomposites based on industrial polymer matrices, which surpass analogues in terms of service properties.

Keywords: nanoparticle, nanostate, methodological principles, structure, energy and technological compliance

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-13-17

Введение

К числу приоритетных направлений инновационной стратегии устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 г. относится практическая реализация в промышленном комплексе ключевой составляющей конвергентных технологий – наноматериаловедения и нанотехнологий для повышения параметров эксплуатационных характеристик и конкурентоспособности отечественной продукции различного функционального назначения [1].

В номенклатуре современных машиностроительных материалов особое место принадлежит нанокомпозитам на основе полимерных, олигомерных и совмещенных матриц, которые по ряду функциональных характеристик являются безальтернативными материалами при производстве автотранспортной, специальной, сельскохозяйственной техники, технологического оборудования, запорной и регулирующей арматуры для систем теплоэнергетики, нефтехимического и перерабатывающего комплексов. При этом анализ литературных и патентных источников показывает, что потенциал промышленно выпускаемых полимеров при создании нанокомпозитов реализован не в полной мере, несмотря на развитую базу их многотоннажного производства и оснащённость современным технологическим оборудованием, используемым на стадиях получения и переработки в изделия различного назначения [2, 3].

Вероятность протекания процессов формирования структуры композиционных материалов на различных уровнях организации определяется энергией активации, зависящей от параметров энергетических характеристик компонентов при заданном технологическом воздействии. Исследованиями отечественных и зарубежных специалистов установлен эффект перехода материальной частицы в состояние с особыми параметрами энергетических характеристик при достижении некоторого размерного диапазона. Это состояние по установившейся терминологии называют наносостоянием [4]. Очевидно, что переход компонента в наносостояние окажет существенное влияние на механизм и кинетику структурных процессов в композиционном материале, которые определяют параметры деформационно-прочностных, триботехнических, адгезионных и других характеристик изделий в металлополимерных системах. Вместе с тем, несмотря на экспериментально установленное влияние энергетических параметров на процессы структурирования, системные исследования методологических подходов к реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии нанокомпозиционных материалов на основе промышленных полимеров отсутствуют. Поэтому разработка методологических подходов реализации феномена наносостояния на различных уровнях организации структуры нанокомпозитов является актуальной проблемой отечественного материаловедения и технологии полимеров, имеющей важное научное и прикладное значение.

Методика исследований

В качестве основных объектов исследования были выбраны нанодисперсные частицы углеродсодержащих (графит, УДАГ, УНТ, шунгит, углеродные волокна), металлсодержащих (оксиды, соли органических кислот) и кремнийсодержащих (слюда, трепел, опал, глины) соединений, полученные путём технологических воздействий на природные и синтетические полуфабрикаты, производимые на промышленных предприятиях Беларуси и Российской Федерации. Наноразмерные компоненты получали механическим дроблением, термической обработкой дисперсных полуфабрикатов при температурах 673–1473 К или используя специальные технологии синтеза.

В качестве полимерных матриц использовали два основных типа материалов. Первые – с наследственно высокой вязкостью (НВВ) расплава, обусловленной химическим строением цепи и молекулярной массой: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Вторую группу составляли промышленные термопластичные полимеры ПА 6, ПЭНД, СЭВА, ПП, ППУ и др. с характерными параметрами реологических характеристик, которые изменялись при введении наноразмерных модификаторов, – материалы с приобретённой высокой вязкостью расплава (ПВВ).

Структуру компонентов и нанокomпозиционных материалов исследовали с помощью современных методов физико-химического анализа: ИК-спектроскопии пропускания и МНПВО (Specord), ЭПР-спектроскопии (РЭ 1306, Bruker), рентгеноструктурного (Дрон 2,0, Дрон 3,0), дифференциально-термического (Q-1500) анализов, оптической (МИМ-10, МФ-2), растровой электронной (ISM-50A, Nanolab-7) и атомной силовой (Нанотоп III) микроскопии. Энергетическое состояние наномодификаторов и композиционных материалов оценивали по спектрам ЭПР и спектрам термостимулированных токов (ТСТ) на оригинальной установке ГНУ ИММС им. В.А. Белого НАН Беларуси. Диэлектрические характеристики материалов после энергетического воздействия (лазерного, ионного, температурного) определяли по соответствующим стандартизированным методикам. Регулирование нанорельефа поверхностного слоя полимерных образцов и наполнителей осуществляли с помощью короткоимпульсного лазерного и ускоренного ионного воздействия с заданной плотностью мощности. Оценку особенностей кристаллохимического строения наночастиц осуществляли по оригинальной методике, разработанной на основе метода рентгеноструктурного анализа.

Показатели деформационно-прочностных характеристик разработанных материалов оценивали на стандартных образцах по соответствующим ГОСТам. Триботехнические характеристики определяли на универсальных или оригинальных машинах трения (УМТ, МИ-2, СМЦ-2М и др.) по схемам «палец – диск», «вал – частичный вкладыш». Оценку работоспособности изделий из разработанных наноматериалов в конструкциях автомобильных агрегатов различного назначения и технологической оснастки производили на стендах и в процессе виртуальных и натуральных испытаний.

Результаты и обсуждение

Современные представления о структуре многокомпонентных материалов (пластмасс, композитов, сплавов), изделий и конструкций, изготовленных на их основе, базируются на понимании их как систем, параметры характеристик которых (деформационно-прочностных, триботехнических, теплофизических, адгезионных и др.) зависят от интенсивности межфазных взаимодействий, характеризующихся протеканием определённых физико-химических процессов с заданной скоростью и приводящих к формированию граничных (разделительных) слоёв определённого состава и строения [2–6]. Эти процессы приводят к трансформированию первоначального (исходного) состояния компонентов систем и определяют параметры их эксплуатационных характеристик. В межфазной области системы одновременно протекает комплекс физических и физико-химических реакций с преобладанием одной или нескольких, для которых реализуются наиболее благоприятные условия, определяемые значением параметра энергии активации (рис. 1). Такая преобладающая реакция в межфазной области, кинетика которой соответствует условиям формирования и эксплуатации

системы, определяет устойчивость элемента из композита или конструкции к воздействию технологических или эксплуатационных факторов.

Методологический подход, основанный на установлении преобладающей физико-химической (в частности, трибохимической) реакции, позволил установить функциональную связь параметров компонентов с энергетическим состоянием систем.



Рис. 1. Энергетический фактор материаловедения и технологии композитов на основе высокомолекулярных матриц.

Для характеристики энергетического состояния использовали комплексный параметр, представляющий собой совокупный результат трансформирования исходных индивидуальных параметров (структуры, состава, морфологии, габитуса, размера) компонентов под действием технологических и эксплуатационных факторов. Характерной особенностью предложенного методологического подхода является возможность целенаправленной интенсификации преобладающих межфазных реакций путём реализации энергетического состояния компонентов с определёнными параметрами электрофизических характеристик. При определённых условиях материальный объект приобретает особое состояние (наносостояние), которое может проявляться при достижении размерных параметров как единичной частицей, так и компонентами морфологии поверхностного слоя частицы или субстрата с микро- и макроразмерами. Например, управляя технологическими факторами при получении дисперсных частиц, их направленном модифицировании и совмещении, возможна реализация особой морфологии и энергетического состояния поверхностного слоя, определяющих механизмы и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах различного функционального назначения [5–7].

Очевидно, что выбор технологии активации дисперсных частиц модификаторов представляет собой многофакторную задачу, включающую не только материаловедческие, но и экономические и экологические аспекты. Особый интерес представляют технологии, сочетающие несколько механизмов модифицирования поверхностного слоя дисперсных частиц, обеспечивая одновременное влияние как механического (благодаря эффекту затекания связующего в микро-нанорельеф поверхностного слоя), так и адсорбционного (благодаря интенсификации физико-химических процессов межфазных взаимодействий) и структурного (благодаря формированию особой структуры граничного слоя) факторов на механизм и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах. При этом эти факторы могут проявиться на разных стадиях технологического процесса – при подготовке компонентов, их смешении, при переработке композита в изделия, при специальной модифицирующей обработке изделия для придания ему особых параметров структурных характеристик, определяющих его эксплуатационный ресурс.

Приоритетным принципом выбора компонентов и методов их активации является обеспечение необходимого соотношения параметров энергетических характеристик на определенной стадии формирования структуры композита, изделия, металлополимерной системы, то есть при воздействии конкретных технологических параметров.

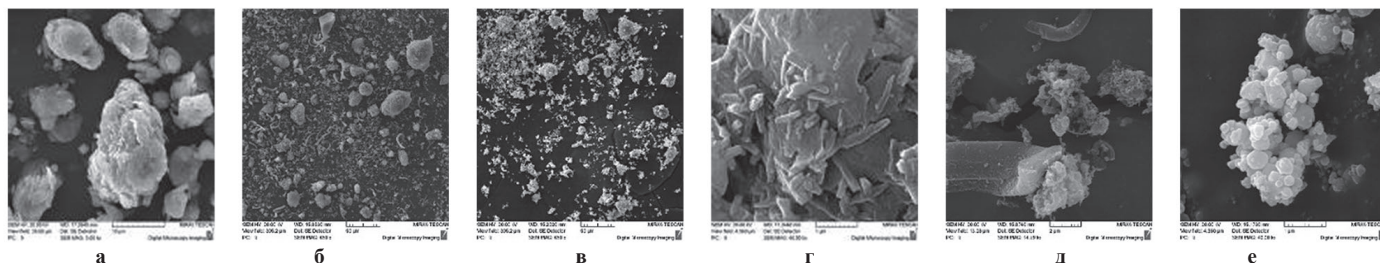


Рис. 2. Характерная морфология дисперсных частиц глины (а, г), углеродных нанотрубок УНТ (б, д), оксидов металлов (в, е).

Проведенные исследования [5–7, 9–12] и анализ литературных источников, посвященных материаловедению полимерных композитов [2–4], позволили обосновать концепт энергетического и технологического соответствия компонентов для формирования систем с оптимизированными параметрами структурных характеристик на различных уровнях организации.

Энергетическое соответствие компонентов предполагает возможность достижения ими совокупного энергетического состояния, которое соответствует энергии активации преобладающего физико-химического процесса, обеспечивающего формирование оптимальной структуры межфазного слоя в композитах или металлополимерных системах.

Для реализации принципа энергетического соответствия компонентов необходимо не только определенное сочетание исходных параметров (теплофизических, размерных, электрофизических, структурных, элементных и др.), но и возможность их изменения в заданных диапазонах значений при технологических воздействиях на компоненты (деформационных, температурных, ионизирующих, лазерных и др.). При выборе адекватной технологии получения, подготовки, совмещения компонентов или переработки композитов в изделия создаются условия для изменения первоначального энергетического состояния и достижения наносостояния непосредственно в зоне межфазного взаимодействия, которое обеспечивает протекание преобладающего физико-химического процесса формирования оптимальной структуры граничного слоя.

Формирование межфазного (граничного) слоя оптимальной структуры указывает на технологическое соответствие компонентов функциональных материалов и металлополимерных систем, под которым понимают возможность достижения заданных энергетических параметров компонентов на определенной стадии формирования композита, изделия или конструкции, обеспечивающих проявление преобладающего механизма межфазного взаимодействия. Отсутствие такого состояния не позволяет реализовать потенциал отдельных компонентов в выбранном технологическом процессе изготовления системы, так как он может проявляться в различных диапазонах температурных, механических, физико-химических и других воздействий, не обеспечивая достижение необходимого значения энергии активации на конкретной технологической стадии, приводя к негативному явлению, называемому структурным парадоксом [9]. Воплощение принципа энергетического и технологического соответствия позволило разработать методологию и практические технологии использования феномена наносостояния в материаловедении металлополимерных систем различного состава, конструктивного исполнения и функционального назначения.

Для разработки методологических принципов создания оптимизированных систем и алгоритмов их реализации, адекватных распространенным технологиям получения полимерных композитов и металлополимерных конструкций, обоснованы факторы, определяющие наносостояние компонентов – размерные параметры и габитус единичных частиц, строение на различных уровнях организации, состав компонентов, морфология поверхностного слоя. С учётом выбранных факторов осуществлён анализ механизмов реализации наносостояния дисперсных частиц и субстратов различного состава, строения и геометрических параметров для их практических приложений в материаловедении и технологии наноконпозиционных материалов на основе полимеров промышленного производства.

К числу распространенных модификаторов полимерных, олигомерных и смесевых матриц при создании функциональных нано-

композитов относятся углеродсодержащие (КГП С-1, УДА, УДАГ, УНТ, шунгит, УВ), силикатсодержащие (слюда, тальк, глины, кремний, трепел), металлсодержащие (частицы металлов, оксидов) частицы, полученные по различным технологиям [2–12]. Исследования показали, что для данных модификаторов характерна нелинейная зависимость энергетического состояния, оцениваемого по величине термостимулированного тока (ТСТ), склонность к агрегированию, наличие наноразмерных компонентов, формирующих морфологию поверхностного слоя (рис. 2, 3).

Характерной особенностью всех исследованных модификаторов является наличие наноразмерных компонентов, формирующих поверхностный слой частицы.

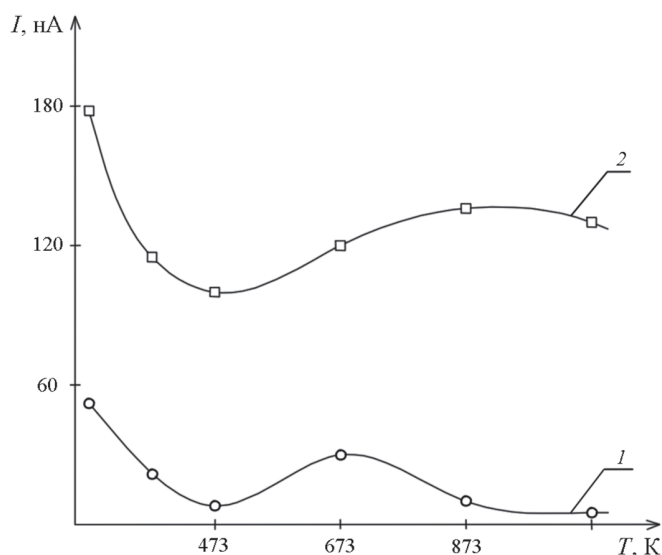


Рис. 3. Зависимость величины максимального термостимулированного тока (ТСТ) от температуры для частиц кремния (1), шунгита (2). Дисперсность частиц 50–100 мкм.

Согласно современным представлениям физики конденсированного состояния, квантовой физики и материаловедения, изменение параметров характеристик физических свойств $S(r)$ от размера частицы r определяется функцией:

$$S(r) = \frac{S_v}{\left[\exp \left[-\alpha \left(\frac{1-x}{x} \right)^{3/2} \right] \right]}, \quad (1)$$

где S_v – объемное значение параметра; α – коэффициент, учитывающий вид определяемого параметра; $x = r/L_0$, r – размер частицы; L_0 – размерная граница между макроскопическим и наноразмерным состоянием частицы.

Параметр L_0 в соответствии с [5] может быть рассчитан по формуле:

$$L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}, \quad (2)$$

где θ_D – температура Дебая для вещества частицы.

Расчет параметра L_0 для исследованных частиц свидетельствует о том, что компоненты, формирующие поверхностный слой, имеют размеры, соответствующие наносостоянию, характеризующему особыми значениями параметров энергетических характеристик [4–7]. Поэтому при получении наноконпозиции целесообразно использовать дисперсные частицы с увеличенным содержанием наноконпонентов в поверхностном слое. Для обеспечения этого условия возможно применение различных технологий механохимического, термического, ионизирующего, лазерного воздействия.

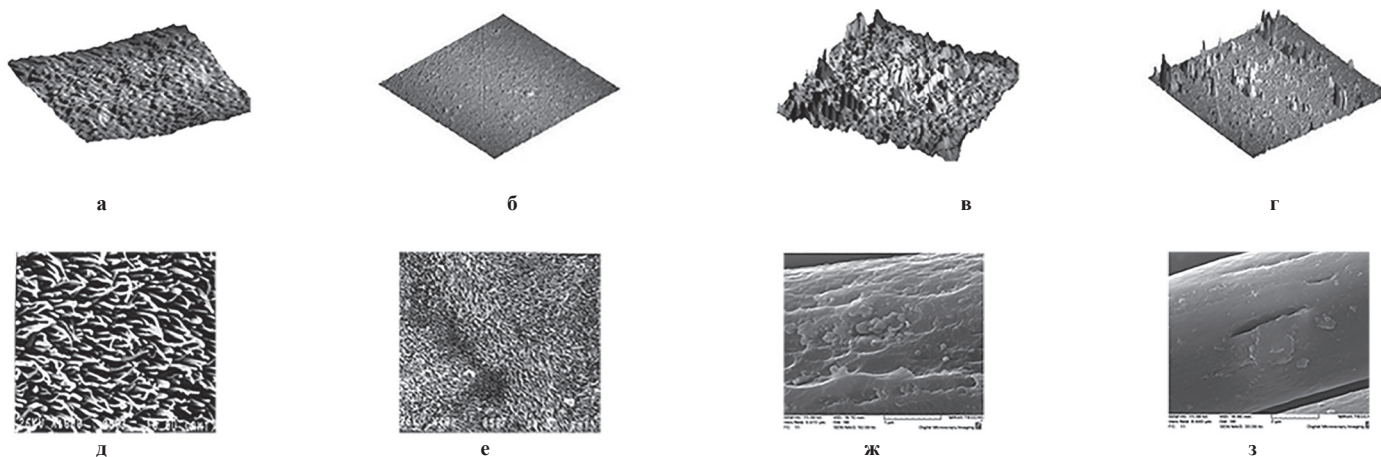


Рис. 4. Характерная морфология поверхностного слоя субстрата ПТФЭ (д, е), ПЭТФ (б, г), ПЭНД (а, в), углеродного волокна (ж, з), исходных (а, б) и подвергнутых воздействию ионами азота при дозе 10^{16} ион/см² (ж, з), импульсного лазерного излучения с плотностью мощности 2,0 Вт/см² (в, г). Данные АСМ (а–г) и РЭМ (д–з).



Рис. 5. Методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии композитов на основе полимерных матриц и металлополимерных систем с их применением.

Характерная структура поверхностного слоя модельных объектов различного состава, подвергнутых модифицирующему воздействию, приведена на рис. 4. Образование наноразмерных компонентов обусловило изменение зависимости величины термостимулированных токов от температуры $I = f(T)$, что позволяет интенсифицировать межфазные процессы.

Проведенный комплекс исследований по моделированию процессов формирования структуры материальных объектов с выраженным проявлением наносостояния позволил определить эффективные направления его достижения в технологических процессах получения и переработки наноконпозиционных материалов на основе матричных связующих промышленного производства.

Выбор концептуального направления технологического воплощения феномена наносостояния определяется совокупностью материаловедческих, технологических, экономических, эксплуатационных факторов. Разработан алгоритм реализации методологического подхода, позволяющий на основе факторов, определяющих наносостояние компонентов системы конкретного назначения и исполнения, выбрать технологию их реализации на конкретной стадии процесса с учётом материальных, экономических, эргономических, экологических и др. аспектов.

Предложены методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии функциональных наноконпозиционных материалов на основе промышленных полимерных матриц и металлополимерных систем с их применением, ориентированные на состояние отечественной технологической базы промышленных предприятий, относящейся преимущественно к IV и V укладам (рис. 5).

Разработанные методологические принципы реализованы в практических приложениях в виде функциональных наноматериалов на основе промышленных термопластов и технологий их изготовления и переработки в изделия. Сущность этих приложений является предметом отдельной публикации. Эффективность и новизна составов и технологий наноконпозиционных материалов подтверждена 67 патентами Республики Беларусь и Российской Федерации на изобретения.

Заключение

На основании системного анализа особенностей морфологических и энергетических параметров дисперсных компонентов конденсированных сред различного состава, строения и технологии получения разработаны методологические подходы к реализации феномена наносостояния при формировании оптимальной структуры композиционных материалов и металлополимерных систем на разных уровнях организации.

Разработаны методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии функциональных наноконпозиционных материалов на основе промышленных термопластов класса полиолефинов, полиамидов, фторопластов путём оптимизации структуры на межмолекулярном, надмолекулярном, межфазном уровнях, обеспечивающей достижение синергетического сочетания параметров эксплуатационных характеристик, базирующиеся на:

– установленных кристаллохимических предпосылках выбора природных и синтетических углеродсодержащих, металлсодержащих и кремнийсодержащих полуфабрикатов для направленного формирования активных наноразмерных частиц с заданными струк-

турно-морфологическими и энергетическими параметрами при оптимальном технологическом воздействии (механохимическом, термическом, лазерном);

– реализации условий энергетического соответствия наномодификаторов превалирующему механизму формирования оптимальной структуры полимерных, олигомерных и совмещённых матриц на различных уровнях организации – молекулярном, надмолекулярном и межфазном;

– обеспечении условий проявления предпочтительных механизмов межфазных физико-химических взаимодействий компонентов с образованием граничных слоёв оптимального строения, определяющих механизмы разрушения нанокомпозитов при воздействии различных эксплуатационных факторов.

Разработан концепт энергетического и технологического соответствия компонентов функциональных композиционных материалов и систем, состоящий в реализации параметров их энергетических характеристик, адекватных значению энергии активации превалирующего структурного процесса, который определяет оптимальные параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик, при технологических воздействиях на компоненты в процессе получения композита и его переработки.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Государственного комитета по науке и технологиям в рамках договоров № Т19УЗ-БГ-003 и № Т20ПТИ-005.

Литература

1. Гусаков В.Г. Научно-методологические основы стратегии экономического развития страны на ближайшую перспективу // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2020. Т. 64. №1. С. 103–110.
2. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 214 с.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
4. Елисеев А. А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
5. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Рыскулов А.А., Струк В.А. Введение в физику нанокомпозиционных машиностроительных материалов / под ред. В.А. Лиопо, В.А. Струка. Гродно: ГГАУ, 2009. 439 с.
6. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А., Прушак В.Я., Протасеня А.В., Дмитроченко В.В. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. Минск: Тэхналогія, 2007. 431 с.
7. Точицкий Э.И., Авдейчик С.В., Костюкович Г.А., Кравченко В.И. Нанокомпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / под ред. В. А. Струка. Гродно: ГрГУ, 2006. 403 с.
8. Достанко А.П., Толочко Н.К., Бордусов С.В. [и др.]. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии / под общ. ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко. Минск: Бестпринт, 2005. 682 с.
9. Авдейчик С.В., Воропаев В.В., Скаскевич А.А., Струк В.А. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение / под ред. В.А. Струка. Гродно: ГрГУ, 2012. 339 с.
10. Авдейчик С.В., Захаров Ю.Н., Ищенко М.В., Овчинников Е.В., Щерба Ю.В., Струк А.В. Фторсодержащие ингибиторы изнашивания металлополимерных трибосистем / под ред. В. А. Струка. Минск: Тэхналогія, 2011. 270 с.
11. Рыскулов А.А. [и др.]. Металлополимерные нанокомпозиты: особенности структуры, технология, применение / под ред. В.А. Струка, В.А. Лиопо. Гродно: ГГАУ, 2010. 335 с.
12. Авдейчик С.В., Струк В.А., Антонов А.С. Фактор наносостояния в материаловедении полимерных нанокомпозитов. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2017. 468 с.