

Полимерные нанокомпозиты: перспективы, возможности, результаты.

А.Н.Озерин

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

ПЛАН ДОКЛАДА

Полимерные нанокомпозиты. Ожидания и реальность.

Полимерные нанокомпозиты. Новые возможности.

**Полимерные нанокомпозиты.
Практические исследования.**

- Наноалмазы детонационного синтеза**
- ПВХ/НА полимерные нанокомпозиты**
- Диен-стирольный термоэластопласт/НА полимерные нанокомпозиты**

Полимерные нанокомпозиты. Ожидания и реальность.

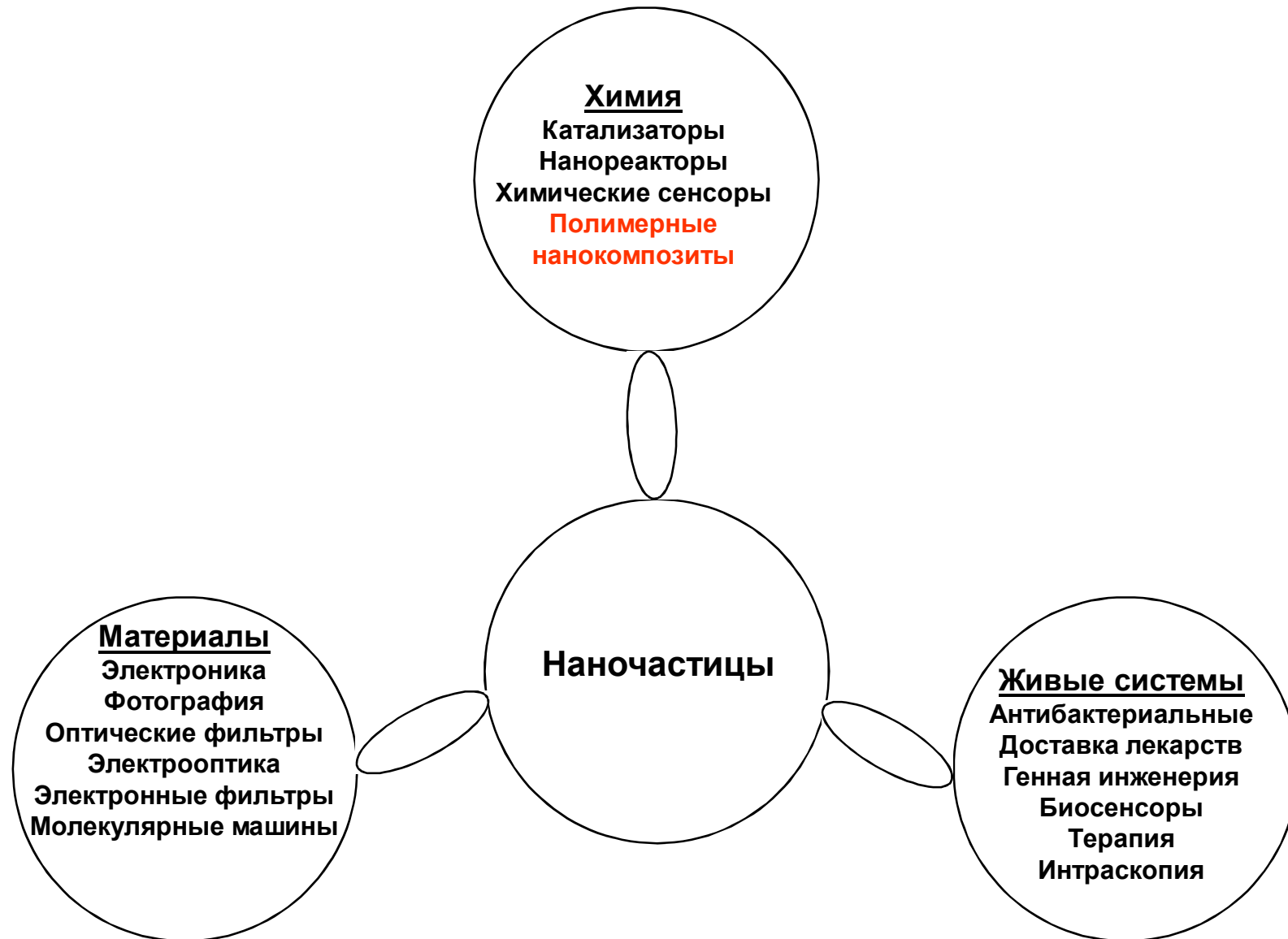
Что такое «наноккомпозиты»?

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.

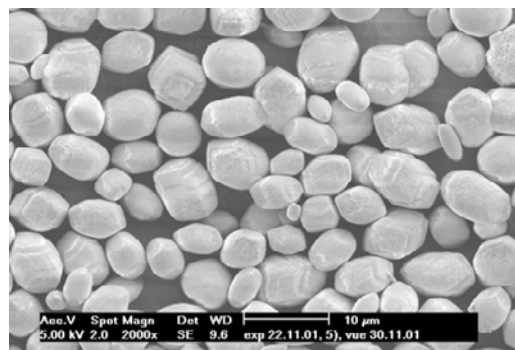
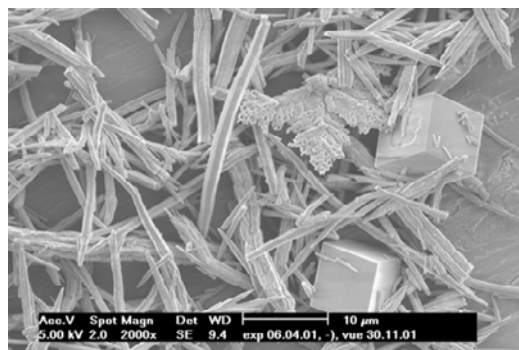
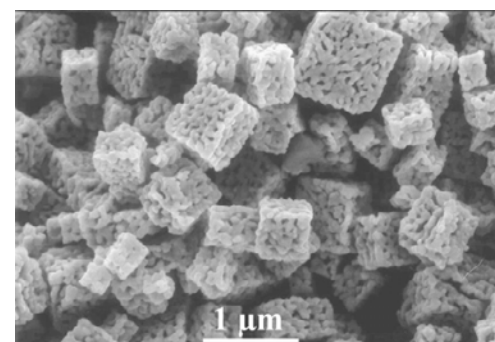
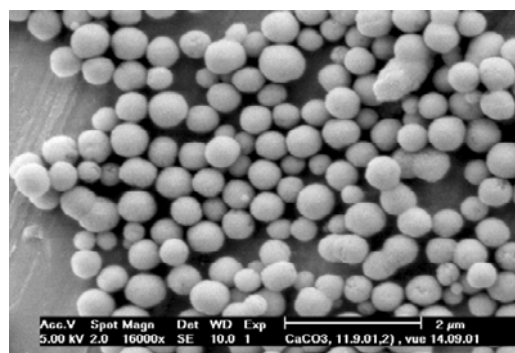
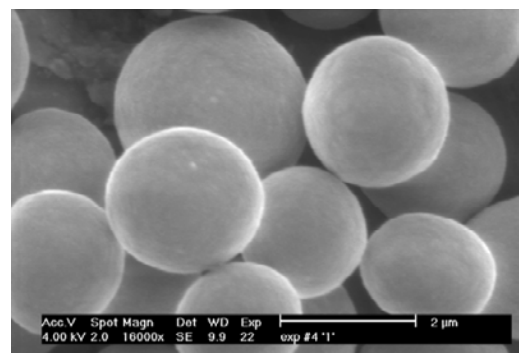
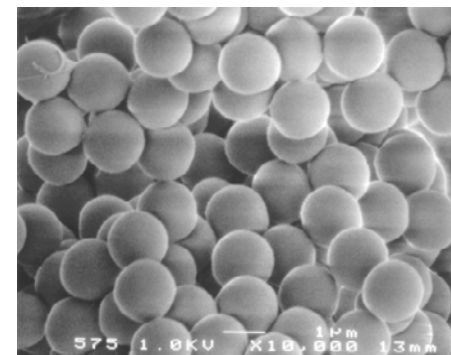
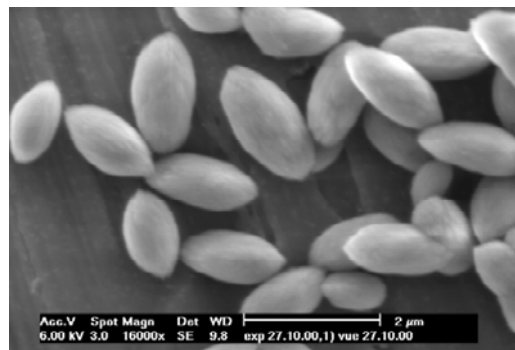
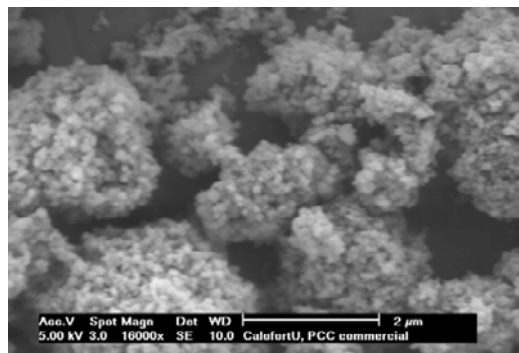
При этом отдельные составляющие системы сохраняют свою индивидуальность и свойства в такой степени, что они проявляют межфазную границу и работают в некотором "синергетическом ансамбле", достигая улучшения свойств, недоступных каждому компоненту в отдельности.

В последнее время широкое распространение получил новый класс композиционных материалов, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона. Эти материалы получили название "**наноккомпозиты**".

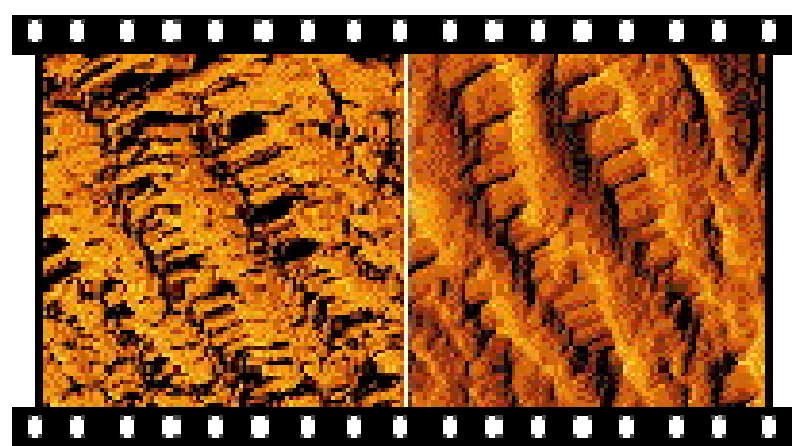
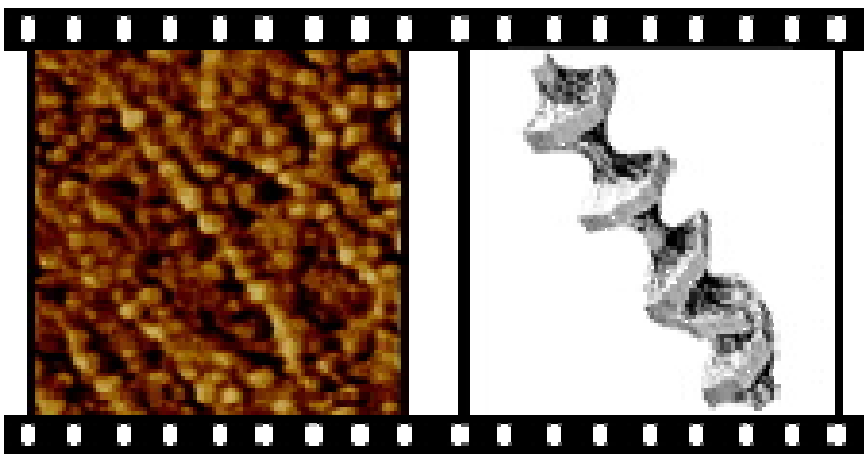
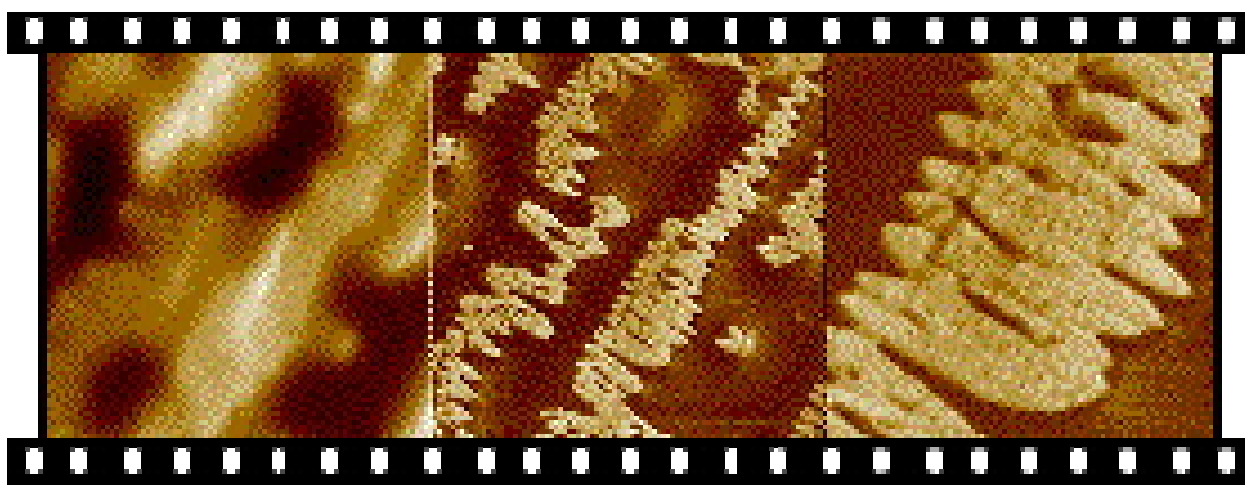
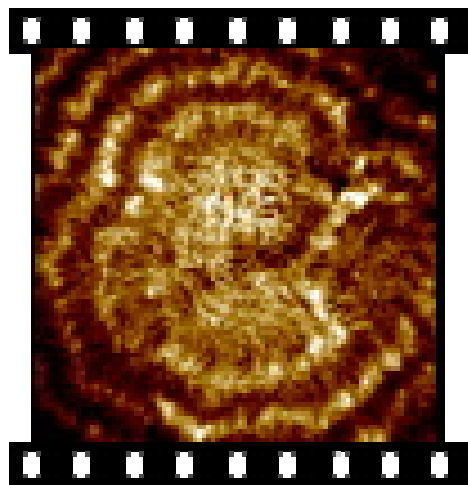
Наночастицы в науке и технологиях



Наночастицы – структурные элементы нанокомпозитов

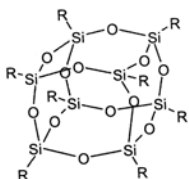


Полимеры – структурные элементы нанокомпозитов



Примеры использования нанонаполнителей для улучшения свойств полимерных композитов

Нанонаполнитель	Улучшаемое свойство	Применение
Эксфолиированная глина	Негорючесть, барьерные свойства, совместимость полимерных смесей	
ОУНТ; МУНТ	Электропроводность, перенос заряда	Электротехнические материалы, материалы для электроники и оптоэлектроники
Нано Ag	Антимикробные свойства	
Нано ZnO	Поглощение УФ	Защитные УФ экраны
Кремнезем	Модификация вязкости	Краски, адгезивы
Нано CdSe; CdTe	Перенос заряда	Фотопреобразователи
Графен	Электропроводность, барьерные свойства, перенос заряда	Электротехнические материалы, материалы для электроники
ПОСС	Улучшение стабильности, негорючесть	Сенсоры, светоизлучающие диоды



Примеры коммерческого использования полимерных композитов

Полимерная матрица	Нано-частицы	Улучшаемое свойство	Применение	Компания и/или зарегистрированная марка
Полиамид 6	Эксфолиированная глина	Жесткость	Крышка распределителя, автопром	Toyota/Ube
Термопластичный полиолефин	Эксфолиированная глина	Жесткость/прочность	Внешний порожек, автопром	General Motors
Эпокси	УНТ	Жесткость/прочность	Теннисные ракетки	Babolat
Эпокси	УНТ	Жесткость/прочность	Черенок хоккейной клюшки	Montreal: Nitro Hybtonite®
Полиизобутилен	Эксфолиированная глина	Барьерная проницаемость	Теннисные мячи, шины, футбольные мячи	InMat LLC
Стирол-бутадиеновый каучук, натуральный каучук, полибутадиен	Наночауглерод (первичные частицы, 20-100 нм)	Прочность, износостойкость, абразивный износ	Шины	Разные

Примеры коммерческого использования полимерных композитов

Полимерная матрица	Нано-частицы	Улучшаемое свойство	Применение	Компания и/или зарегистрированная марка
Разнообразные полимеры	МУНТ	Электропроводность	Антиэлектростатик	Hyperion
Неизвестно	Наносеребро	Антимикробные свойства	Бинты, бандажи	Curad®
Нейлон	Эксфолиированная глина	Барьерные свойства	Емкости для напитков, пленки	Imperm™, Nanocor
МХД6, ПП	Неизвестно	Работоспособность в зимних условиях	Зимние шины	Pirelli
Стирол-бутадиеновый каучук	Наносеребро	Антимикробные свойства	Резиновые перчатки	
Натуральный каучук	Кремнезем	Регулятор вязкости, тиксотропный агент	Разнообразное	
Разнообразные полимеры				
Полиамид 6, 66, 12	Эксфолиированная глина	Барьерные свойства	Система топливоснабжения, автопром	Ube

*Нанокompозиты.
Практическое применение.*



How Nano Are Nanocomposites?



(a)



(b)



(c)

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!

Схема эксперимента по малоугловому рассеянию

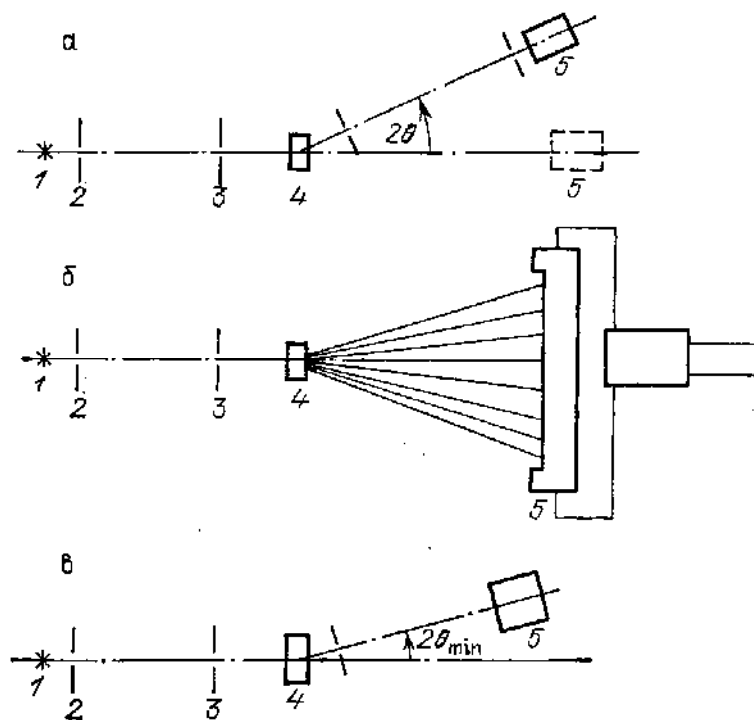
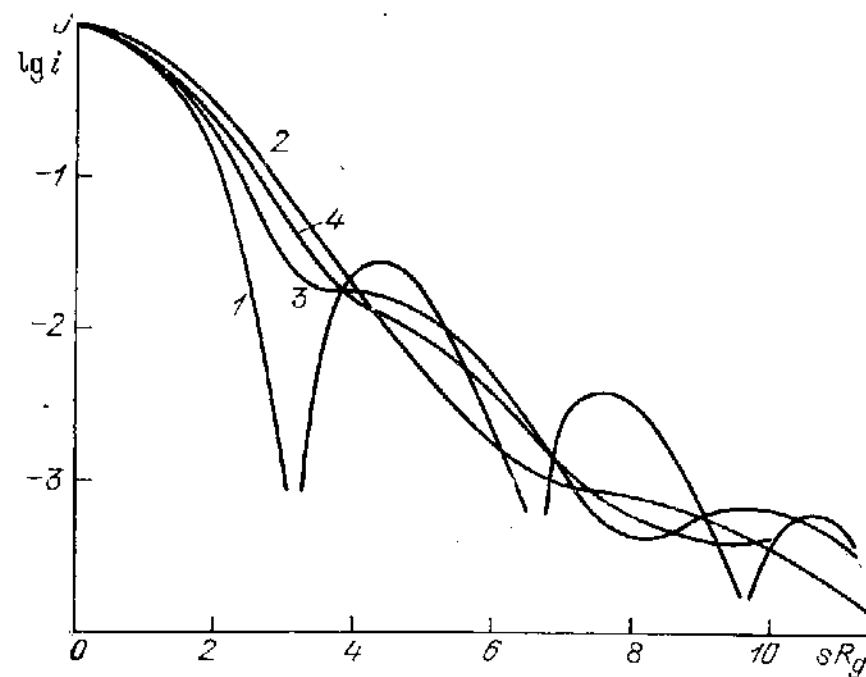


Схема установки



Вид кривой рассеяния

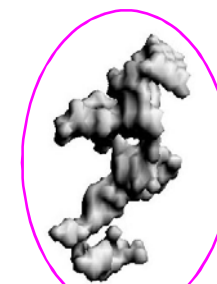
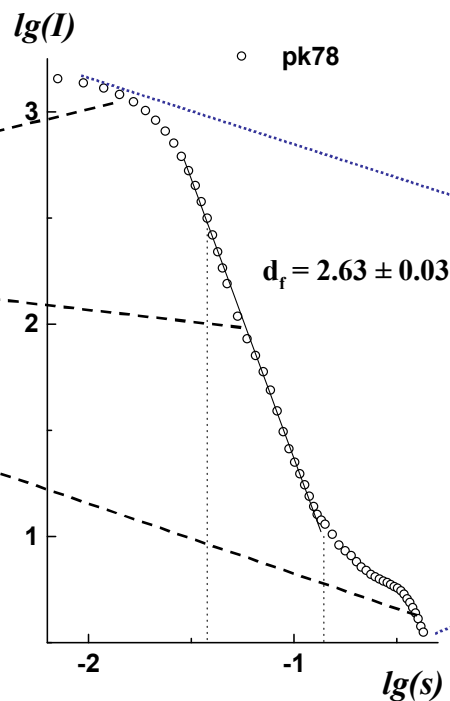
Метод малоуглового рассеяния.

Объемная доля частиц

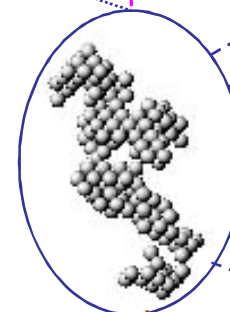
Радиус инерции

Фрактальность

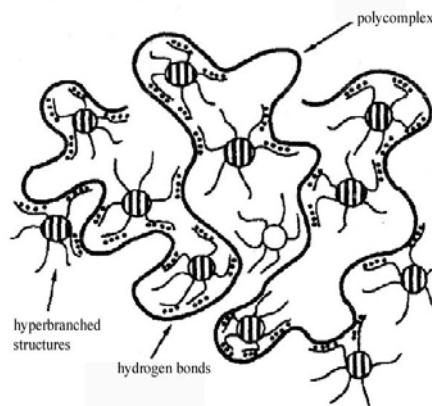
Удельная поверхность



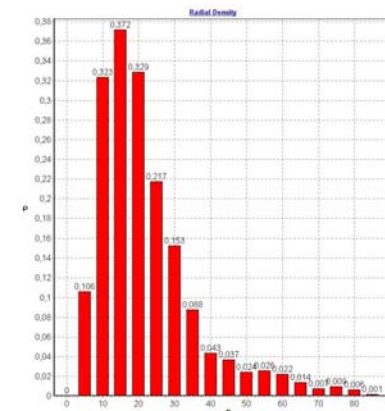
Доступная
растворителю
поверхность



Форма частицы
Анизометрия
Габариты
Центр частицы
Исключенный
объем



Функция
радиального
распределения



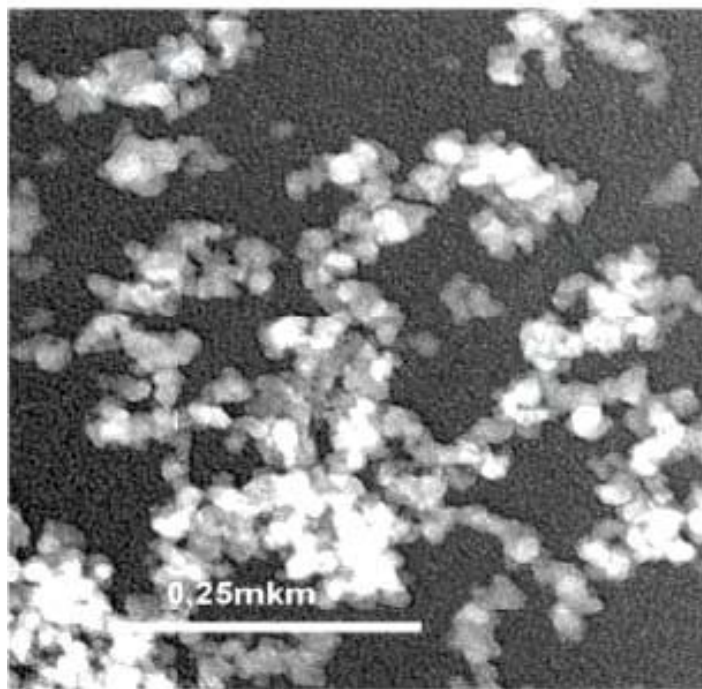
Possible to control

Possible to control

Possible to control

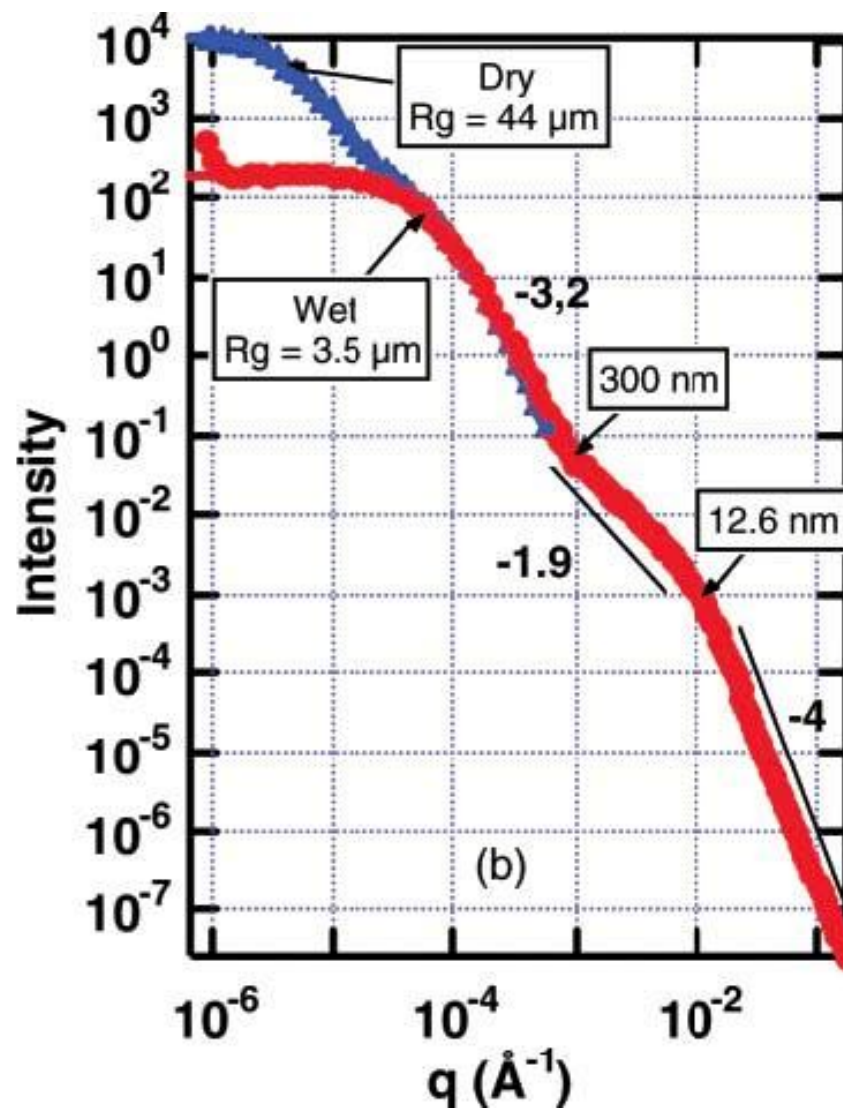
Possible to control

Наночастицы. Монодисперсный кремнезем.



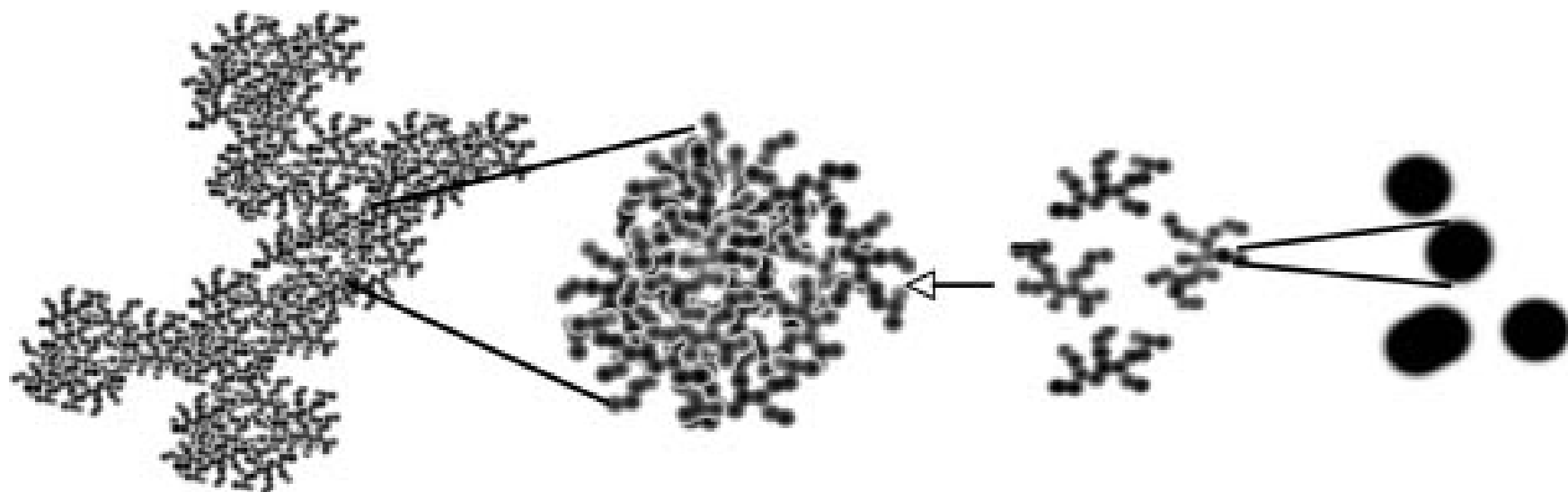
(a)

Сферические частицы, Dimosil 288



(b)

Наночастицы. Монодисперсный кремнезем.



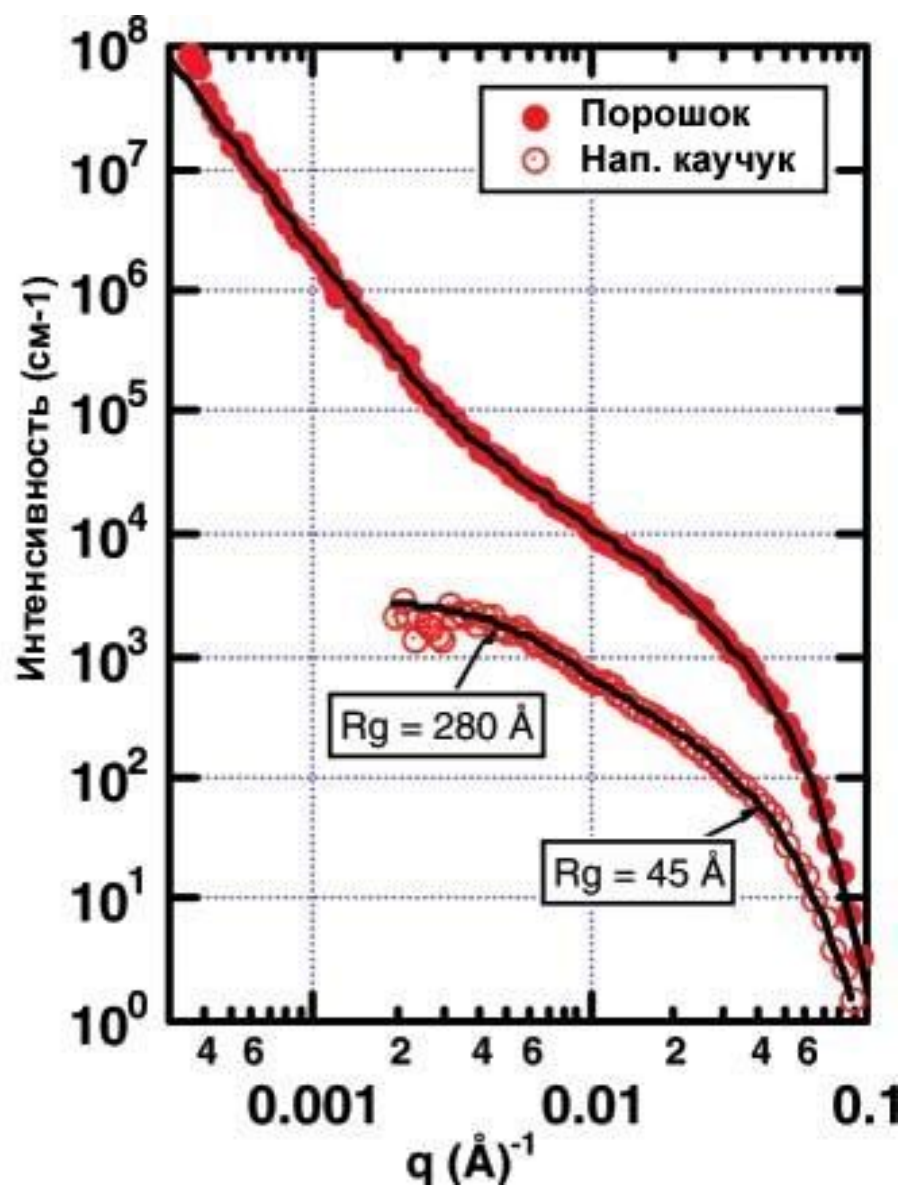
**«Мягкие»
агломераты,
44 мкм**

**«Жесткие»
агломераты,
3.5 мкм**

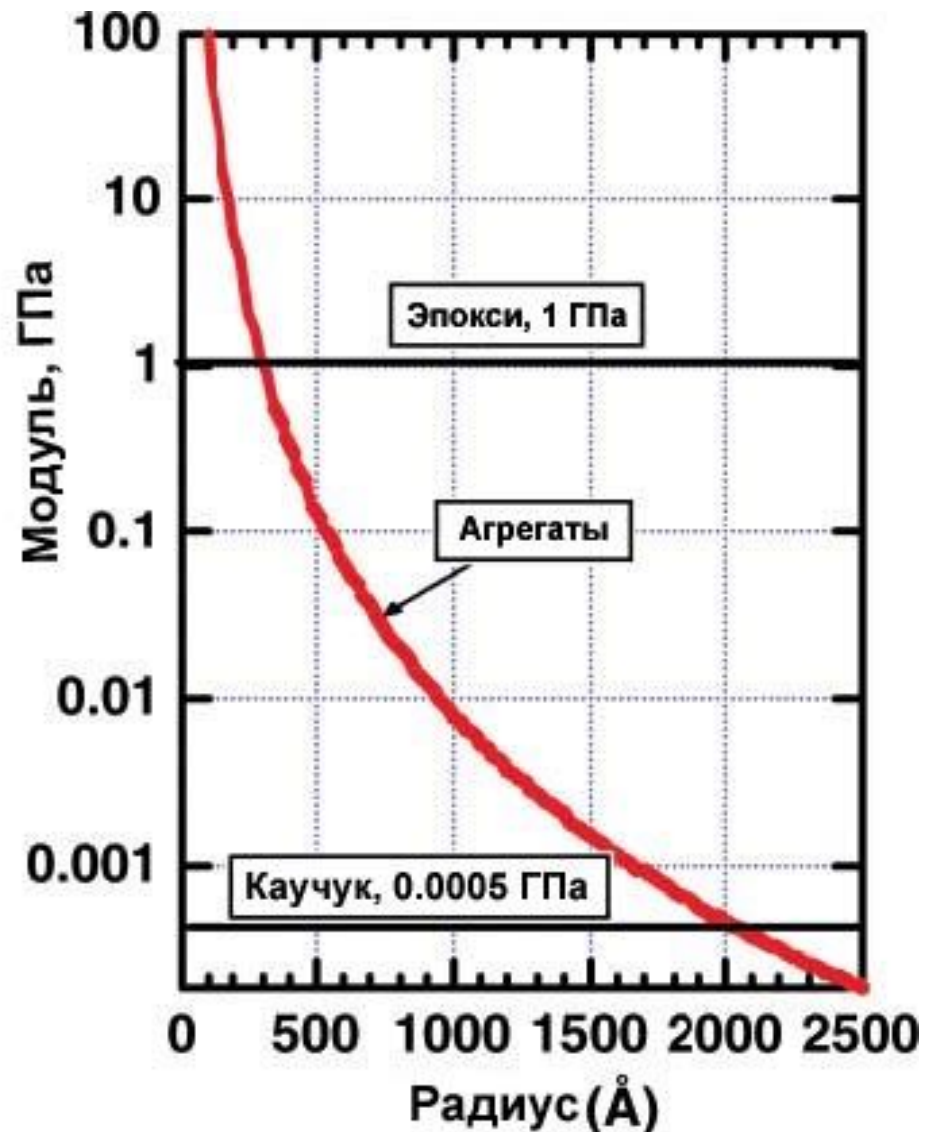
**Агрегаты,
300 нм**

**Первичные
частицы,
13 нм**

Наночастицы. Монодисперсный кремнезем.



Наночастицы. Модуль упругости.



Smallwood H.M.

$$E = \frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5\phi$$

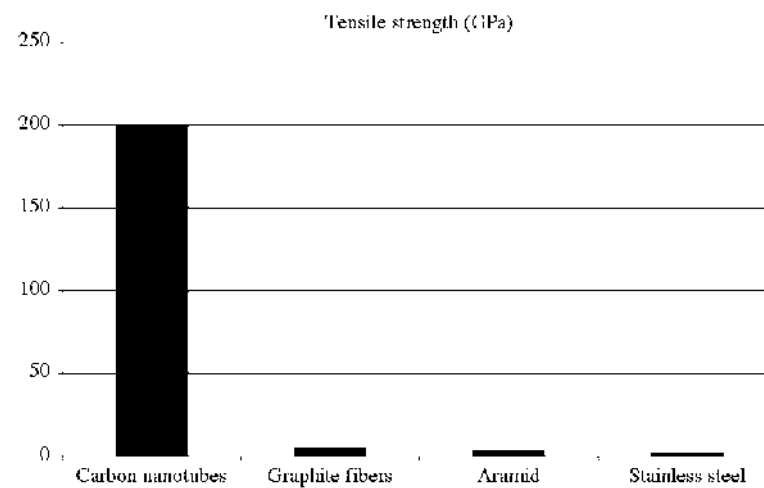
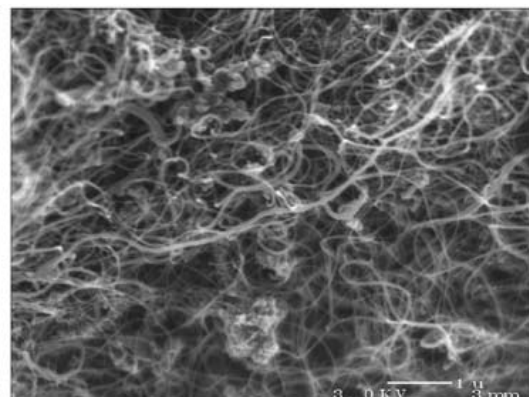
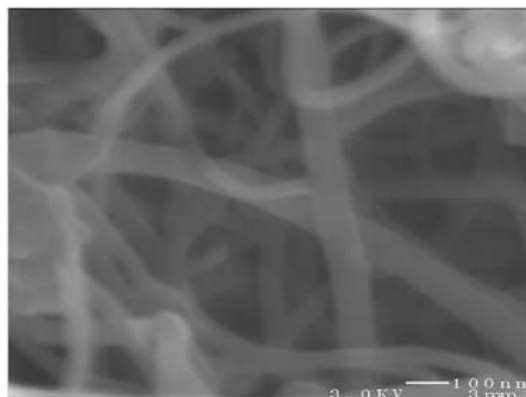
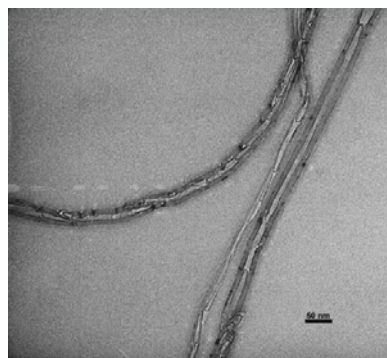
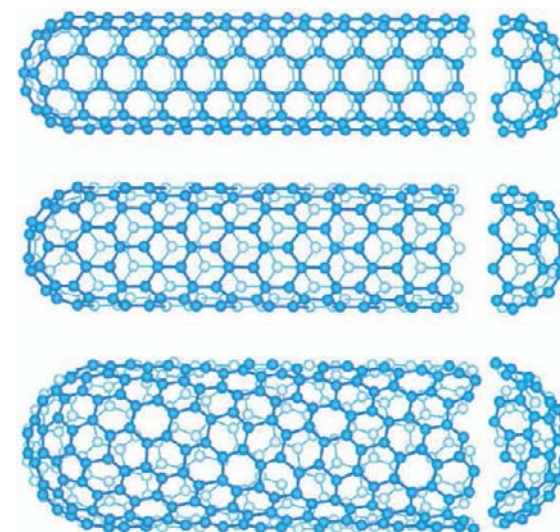
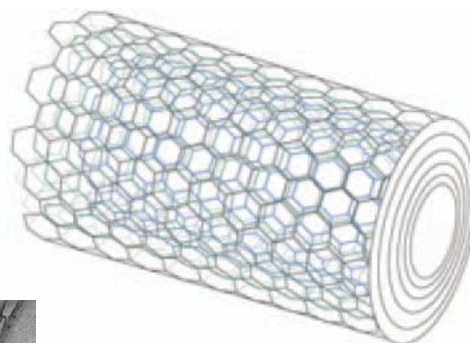
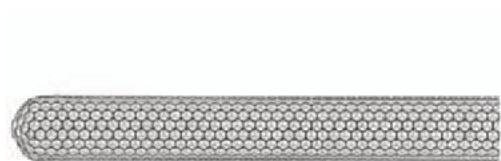
$$\phi \ll 1$$

Witten T.A., Rubinstein M.,
Colby R.H.

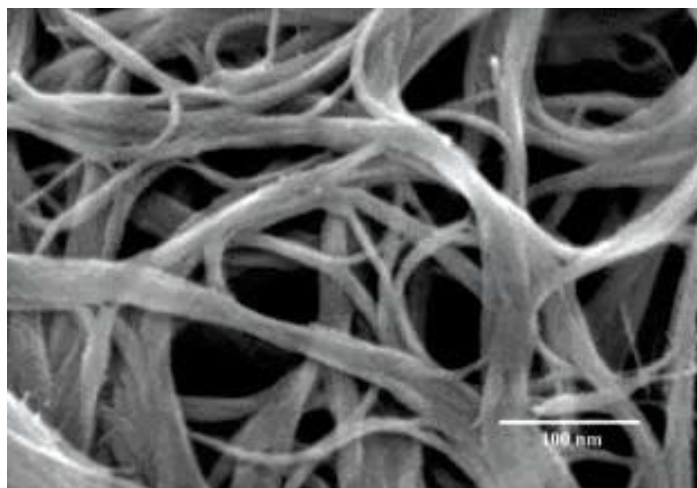
$$E_{agg} \cong E_f \left(\frac{a}{R} \right)^{3+c}$$

$$E_f \sim 100 \text{ ГПа}$$

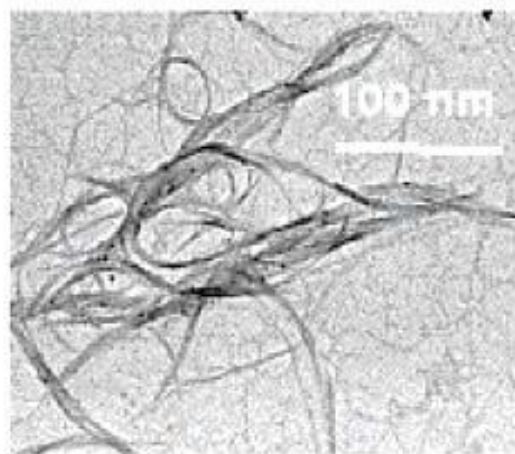
Наночастицы. Углеродные нанотрубки.



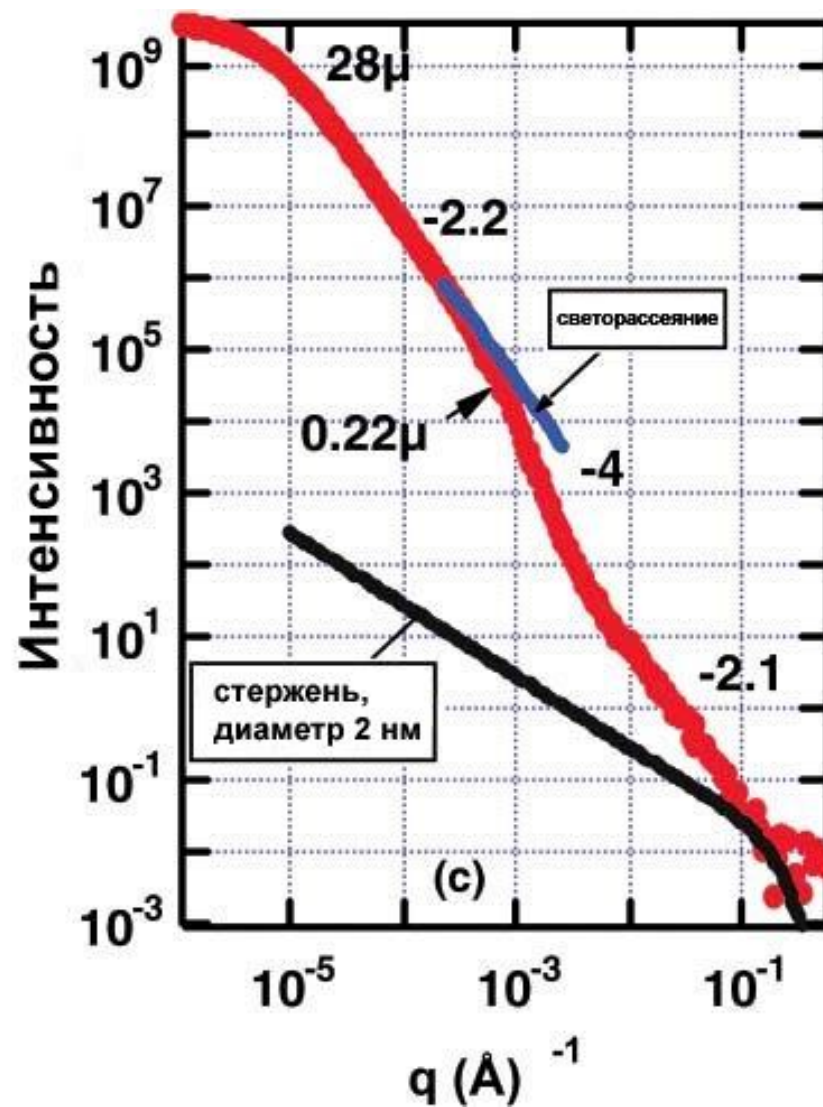
Наночастицы. Углеродные нанотрубки.



(a)

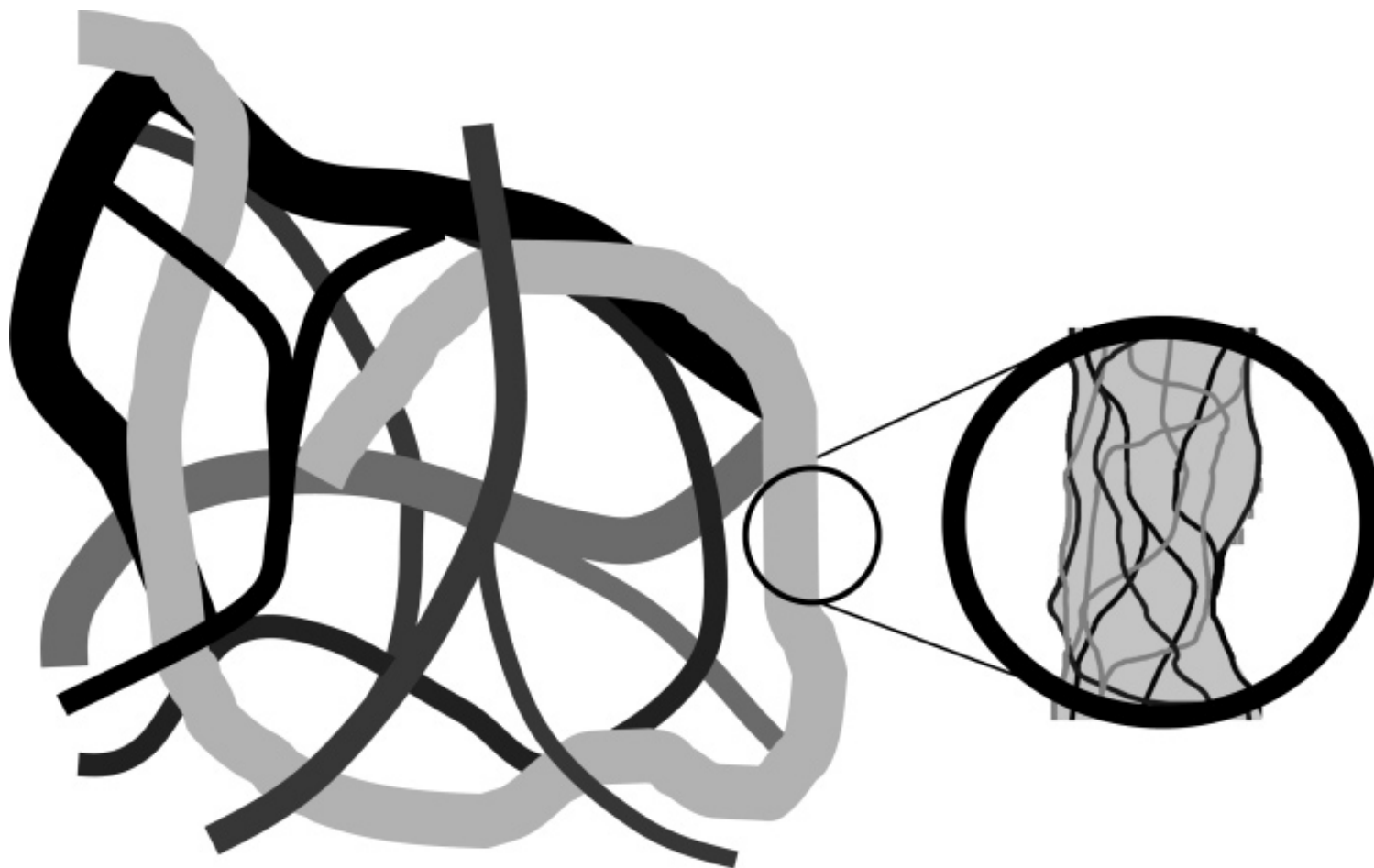


(b)

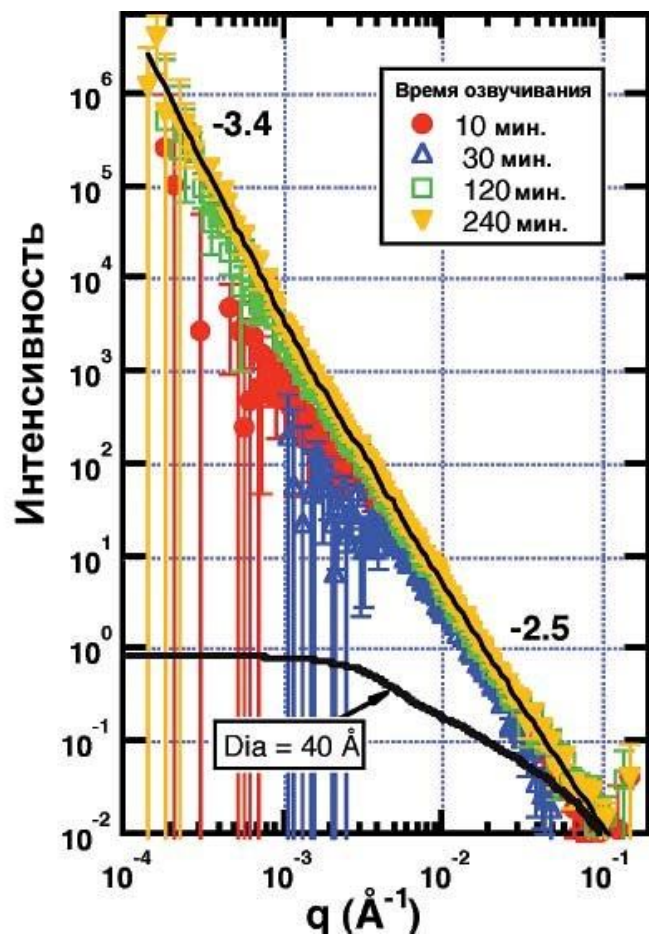


0.1% ОУНТ в воде

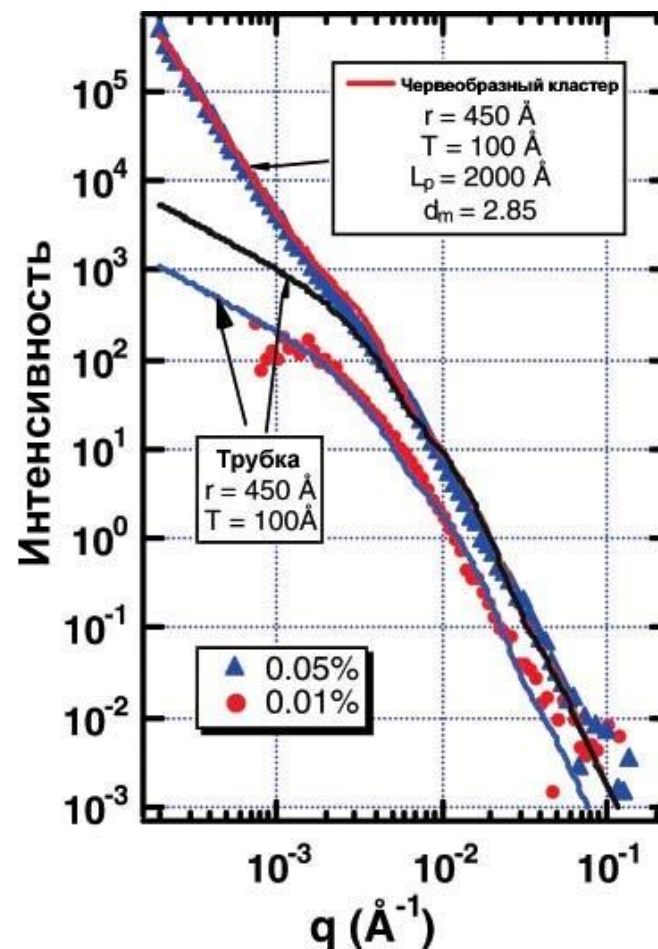
Наночастицы. Углеродные нанотрубки.



Наночастицы. Углеродные нанотрубки.

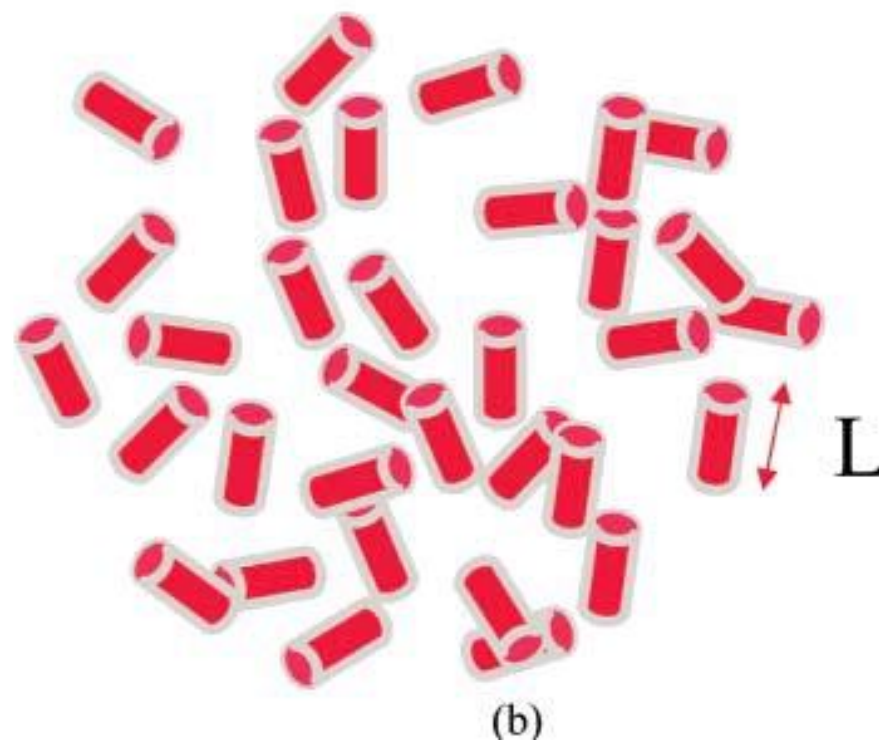
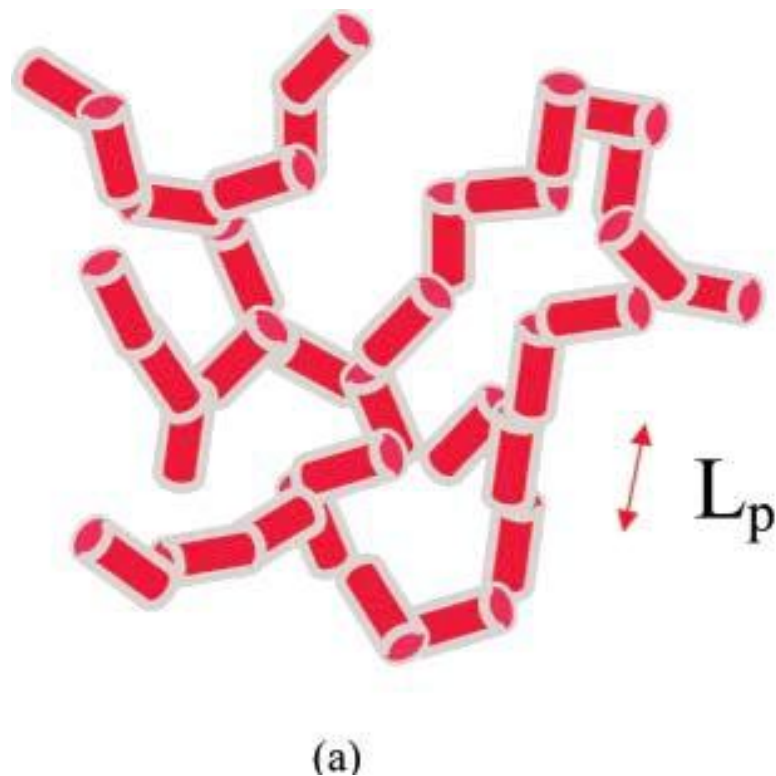


Эпоксидная матрица
0.1% ОУНТ



Бисмалеимидная матрица
МУНТ

Наночастицы. Углеродные нанотрубки.



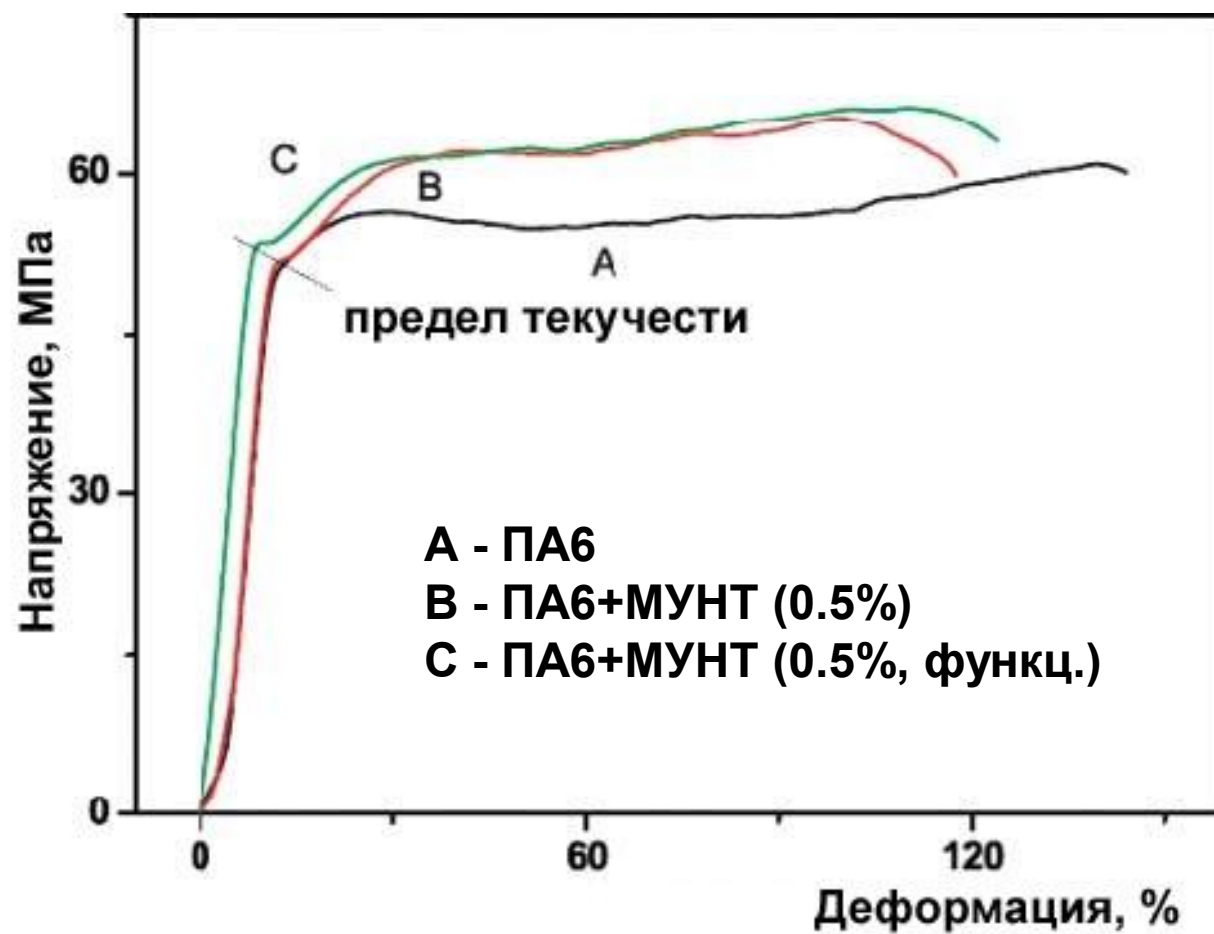
Ожидаем:

$$E_{\delta} = \frac{E_c}{E_m} = \left(\frac{E_f}{E_m} \right) \phi + (1 - \phi) \cong 1 + 1000\phi$$

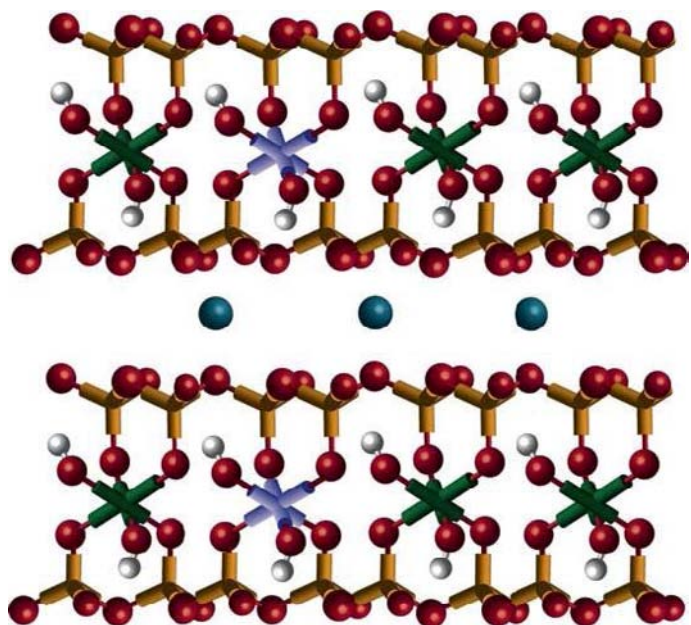
Имеем:

$$E_{\delta} = 1 + 2\alpha C_a \phi$$

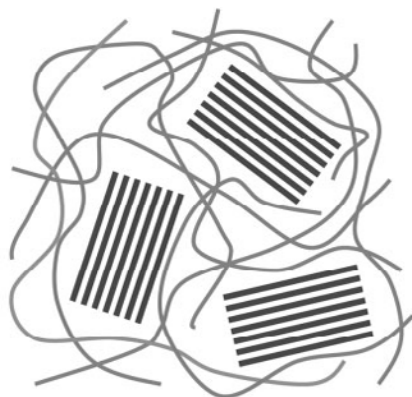
Наночастицы. Углеродные нанотрубки.



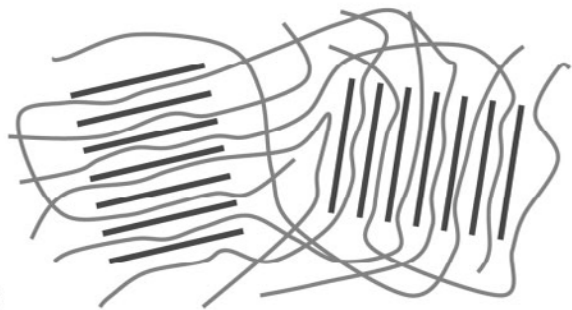
Наночастицы. Монтмориллонит.



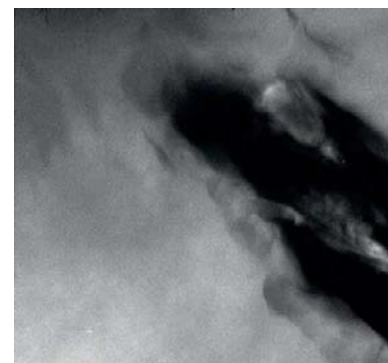
(a)



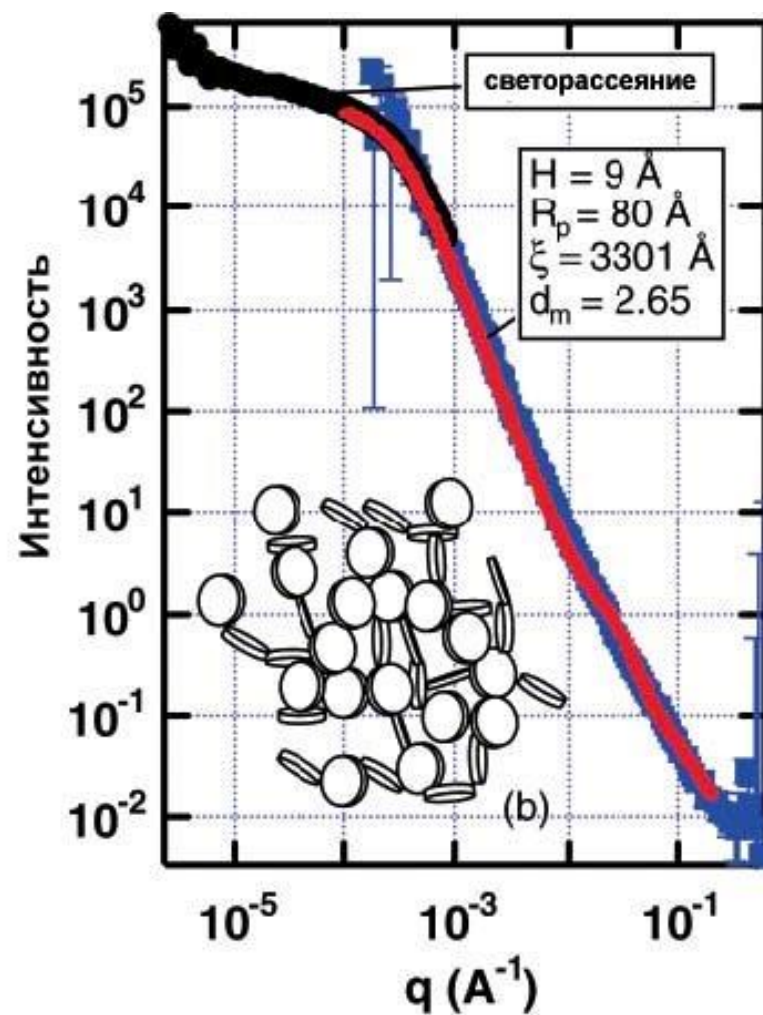
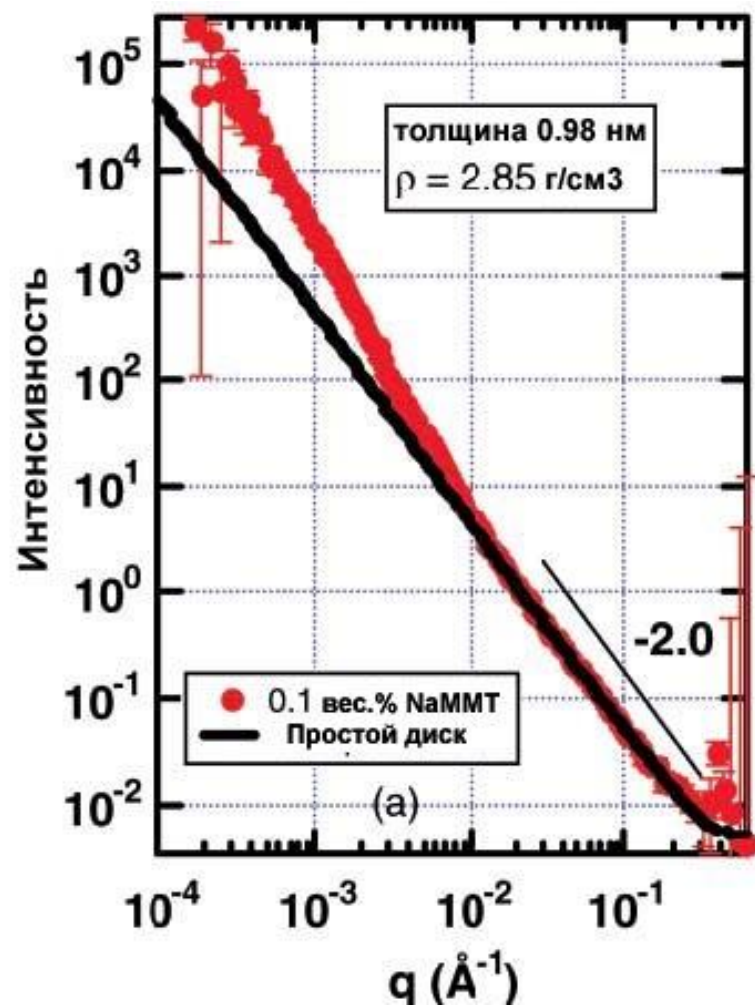
(b)



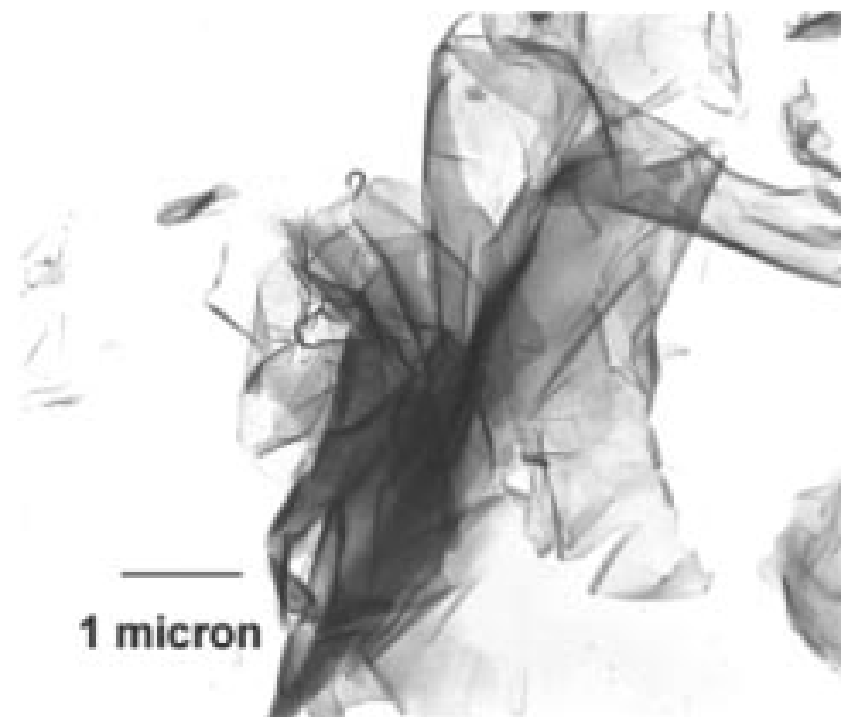
(c)



Наночастицы. Монтмориллонит.

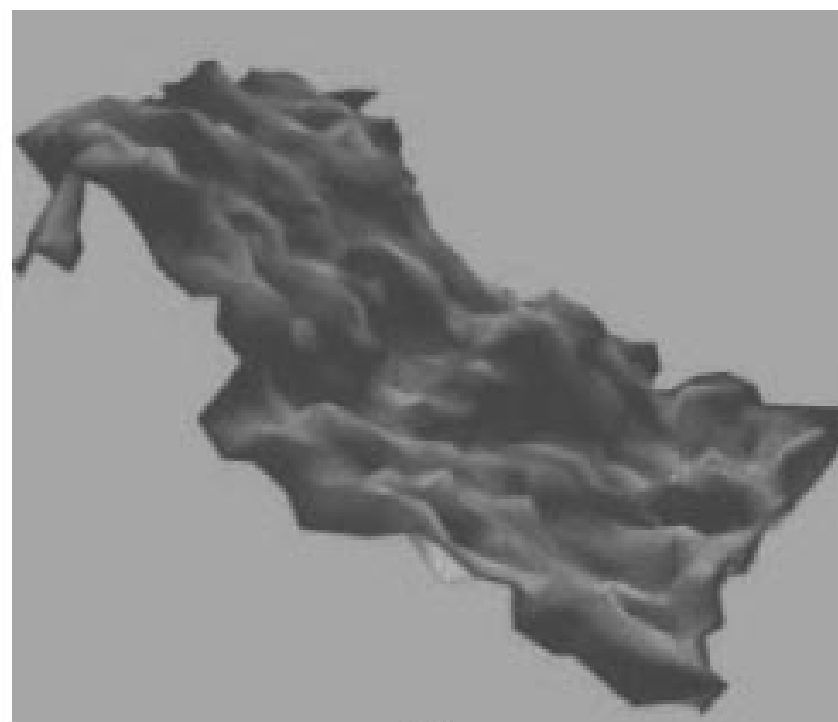


Наночастицы. Монтмориллонит.



(a)

**«жеванный» монтмориллонит
(эксперимент)**



(b)

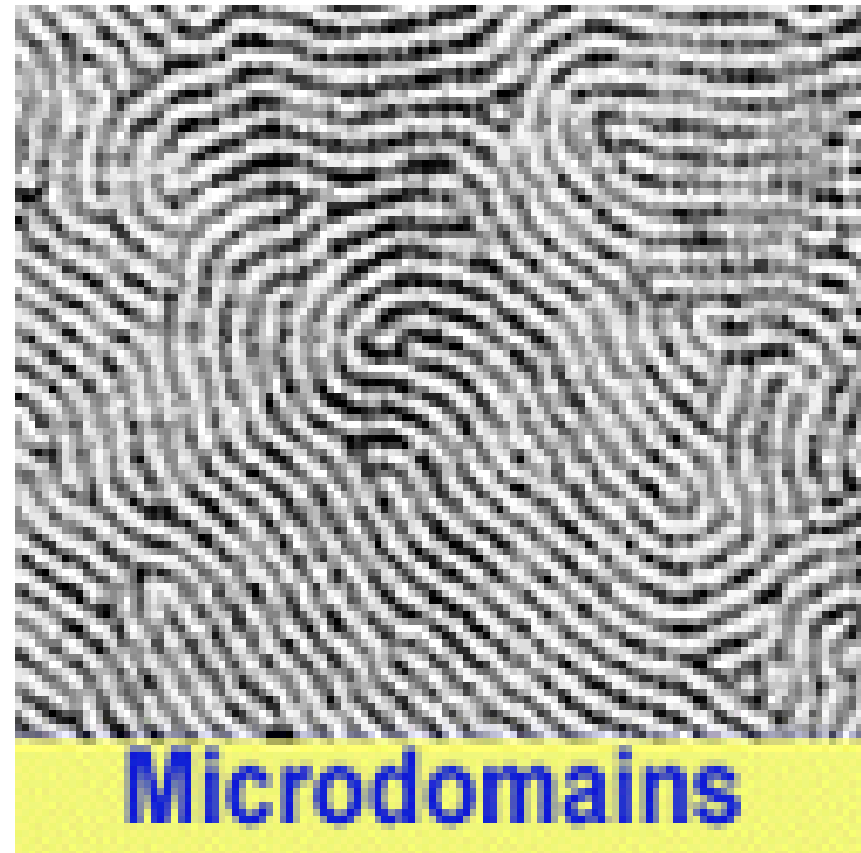
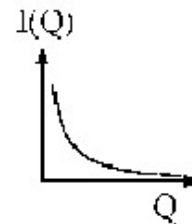
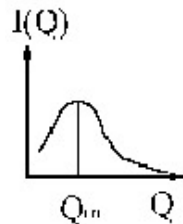
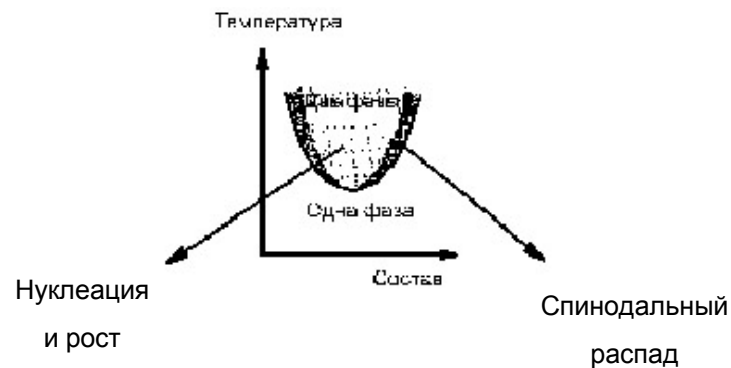
**потеря устойчивости мембраны
(расчет)**

Полимерные нанокомпозиты. Новые возможности.

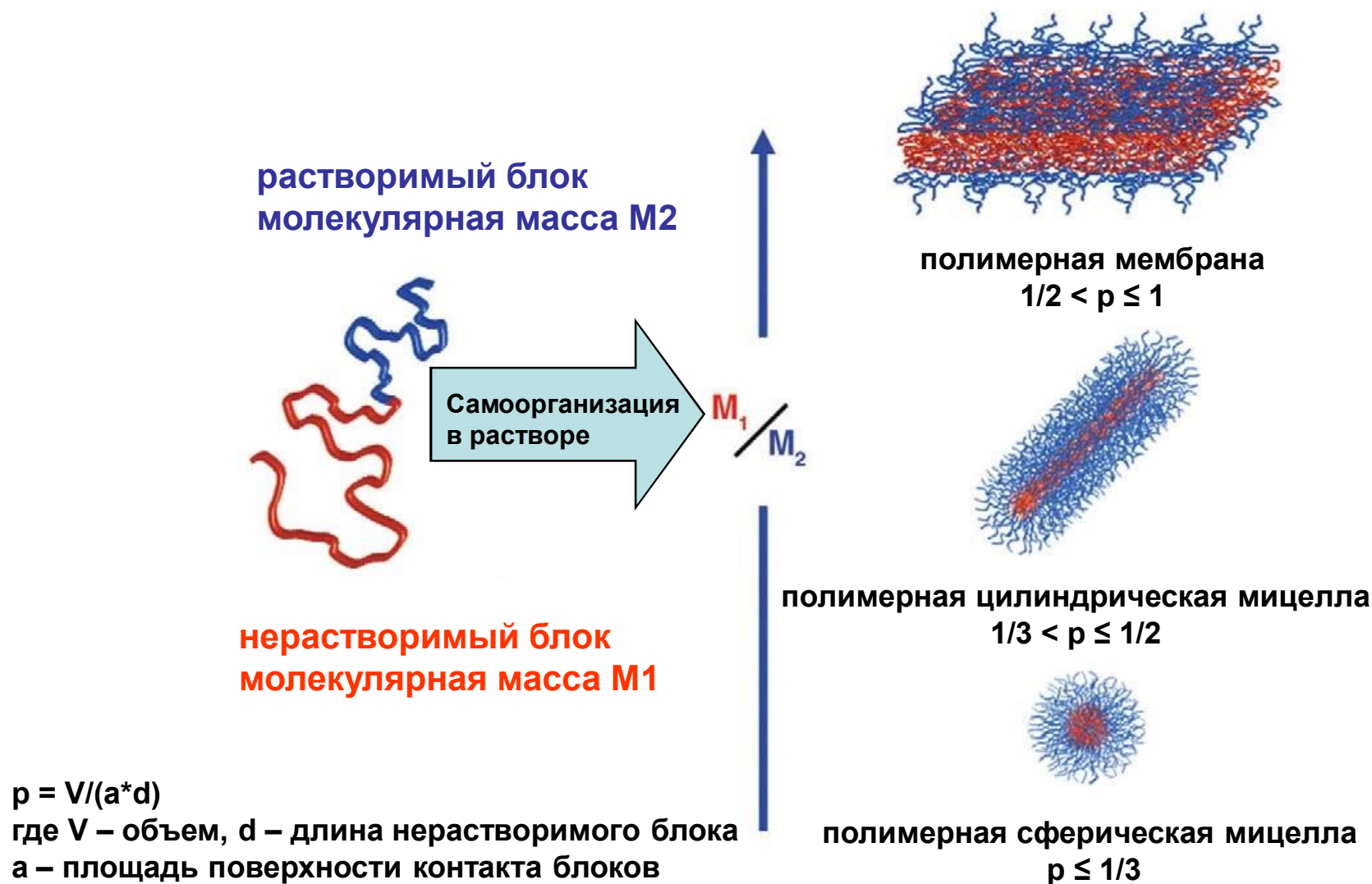
Формирование полимерных наноструктур в процессе фазового разделения

$$\Delta G/RT = (\phi_A/N_A)\ln(\phi_A) + (\phi_B/N_B)\ln(\phi_B) - \chi\phi_A\phi_B$$

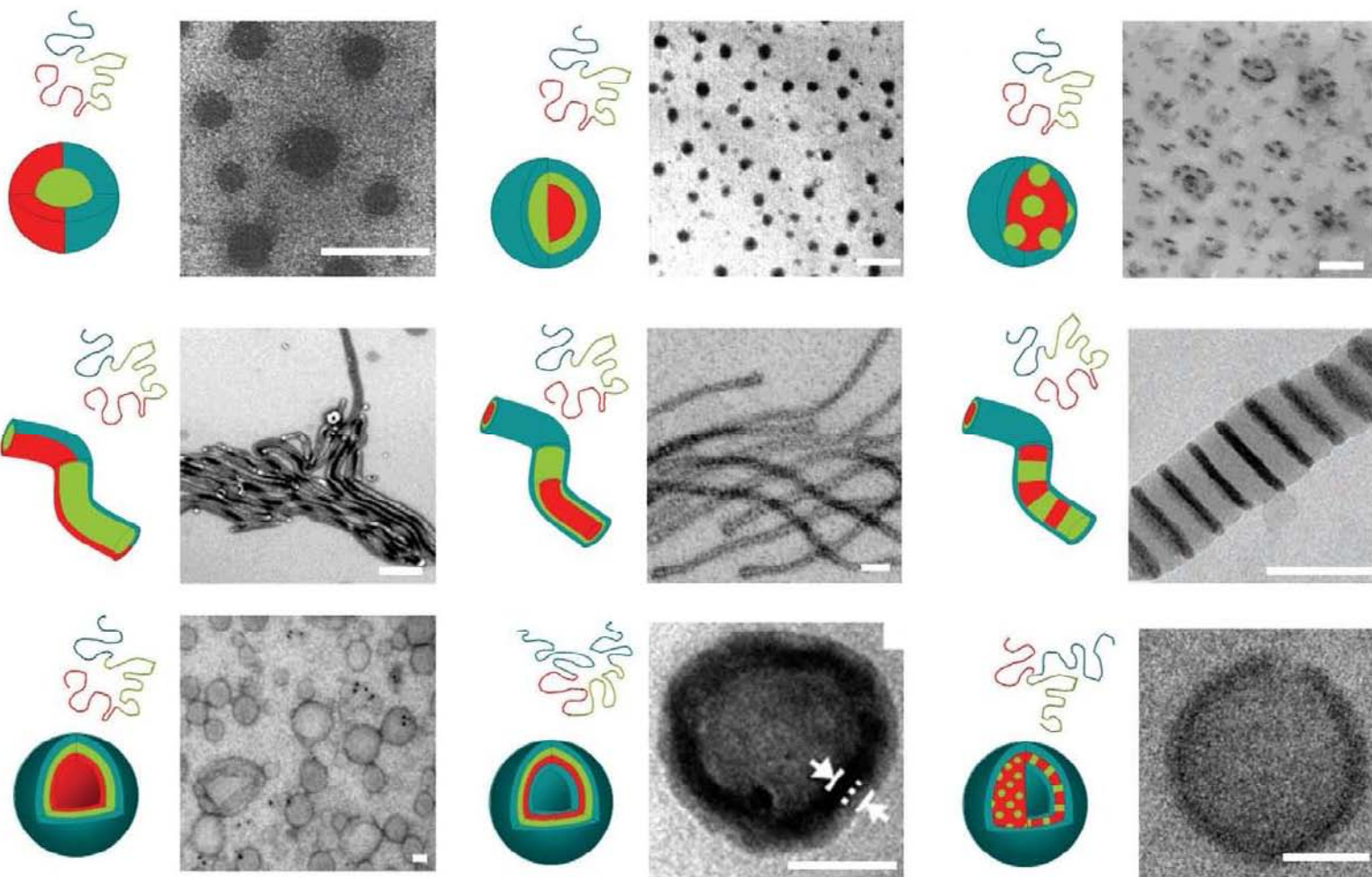
$$\chi = [\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2]/RT$$



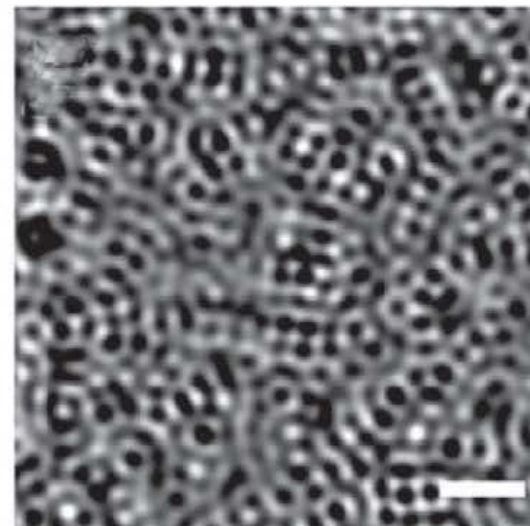
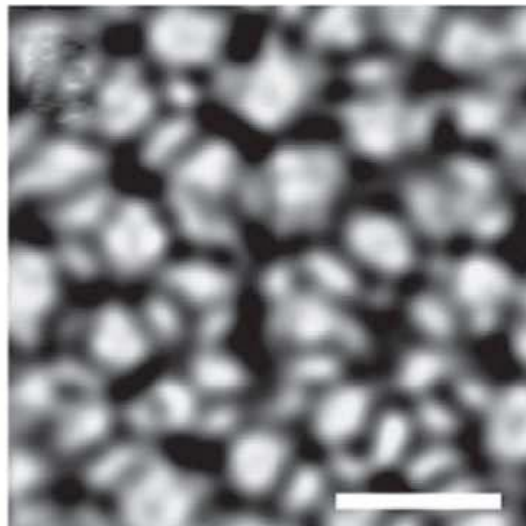
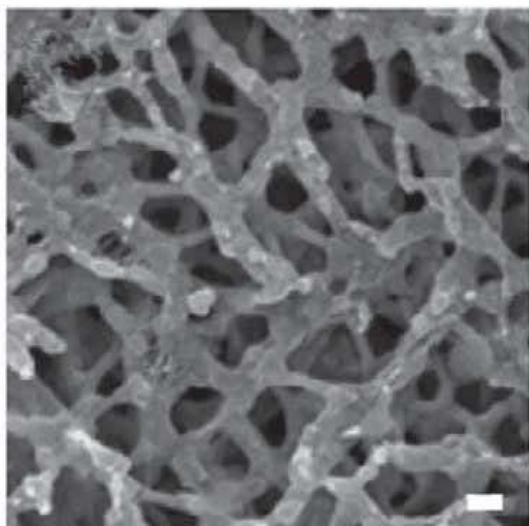
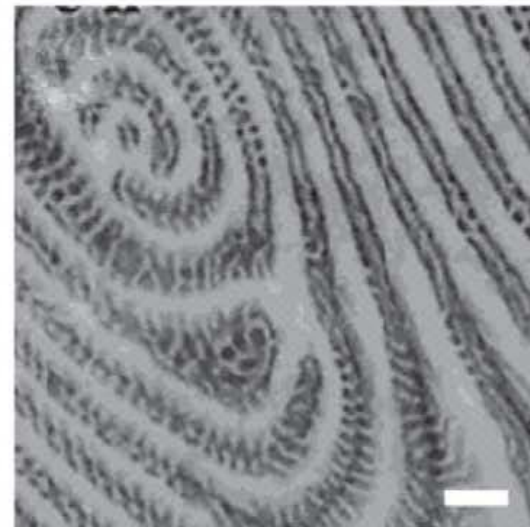
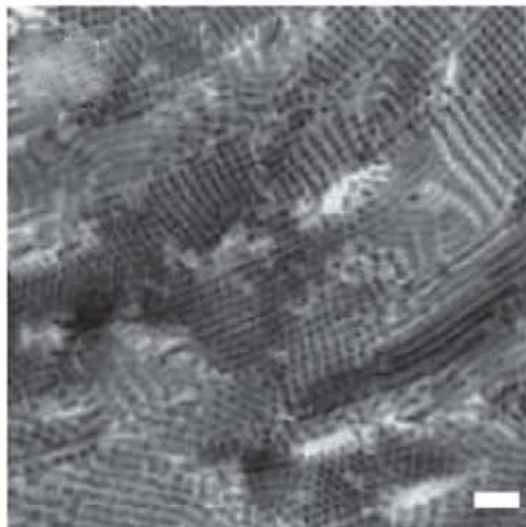
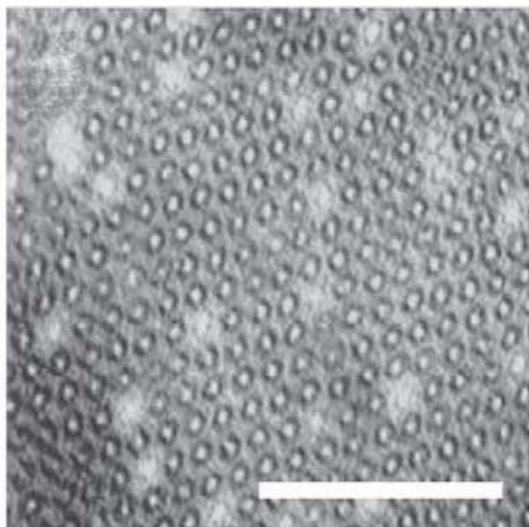
Формирование полимерных наноструктур в процессе фазового разделения



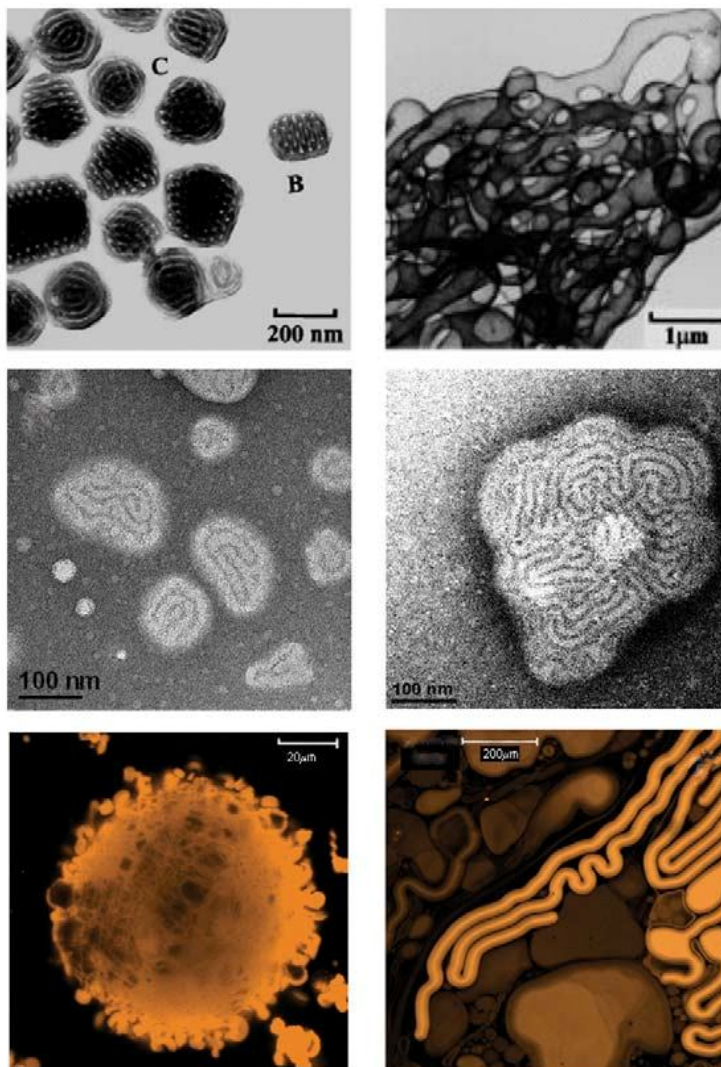
Формирование полимерных наноструктур в процессе фазового разделения



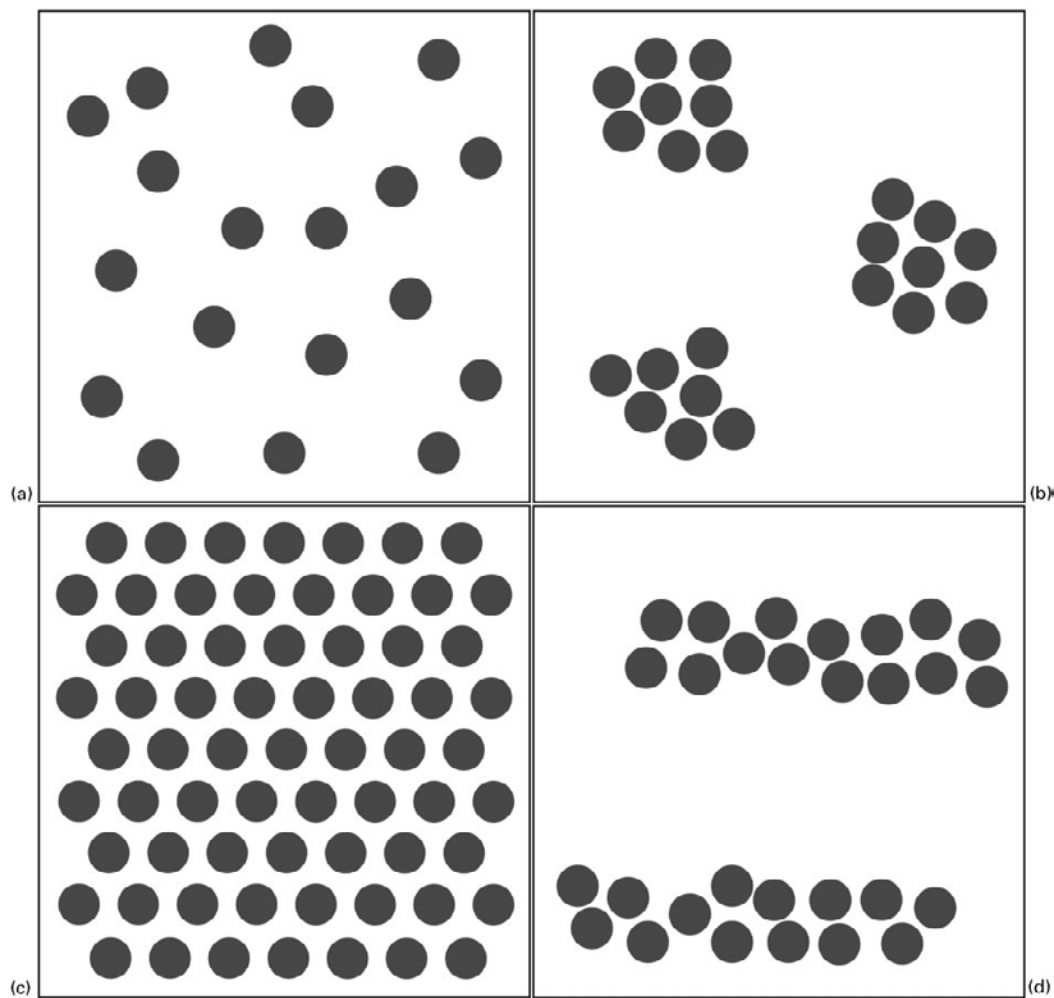
Формирование полимерных наноструктур в процессе фазового разделения



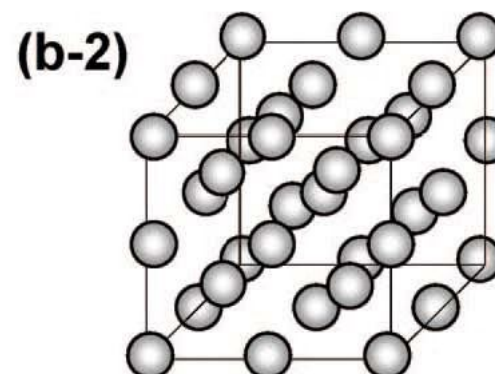
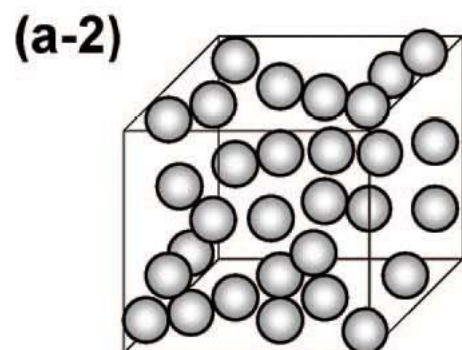
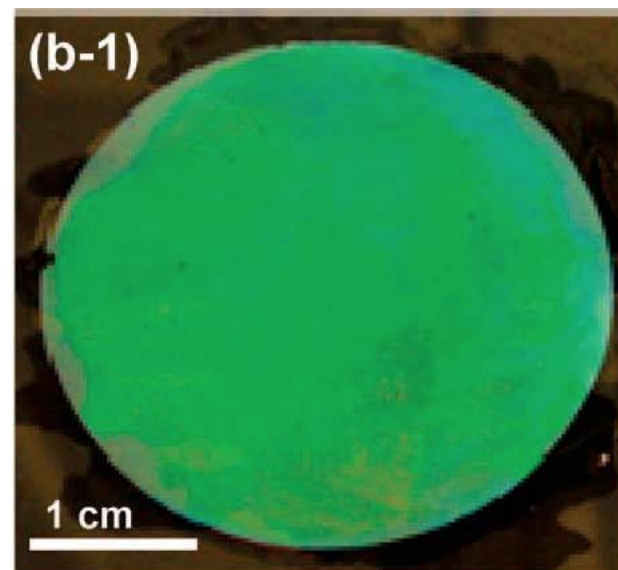
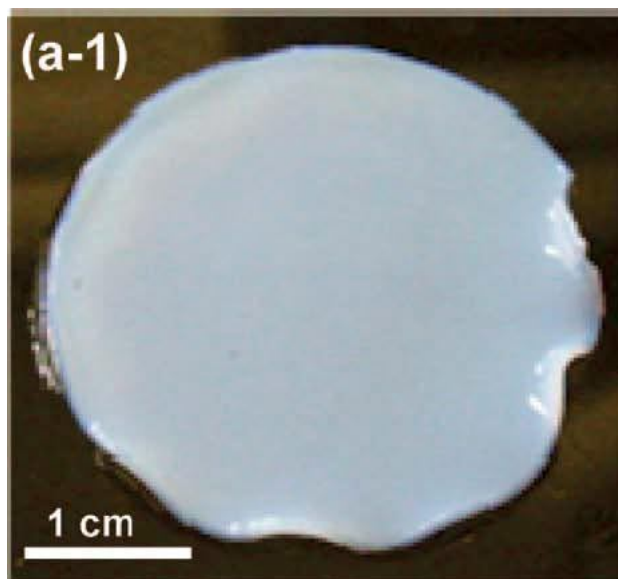
Формирование полимерных наноструктур в процессе фазового разделения



Формирование наноструктур из наночастиц в процессе фазового разделения полимеров

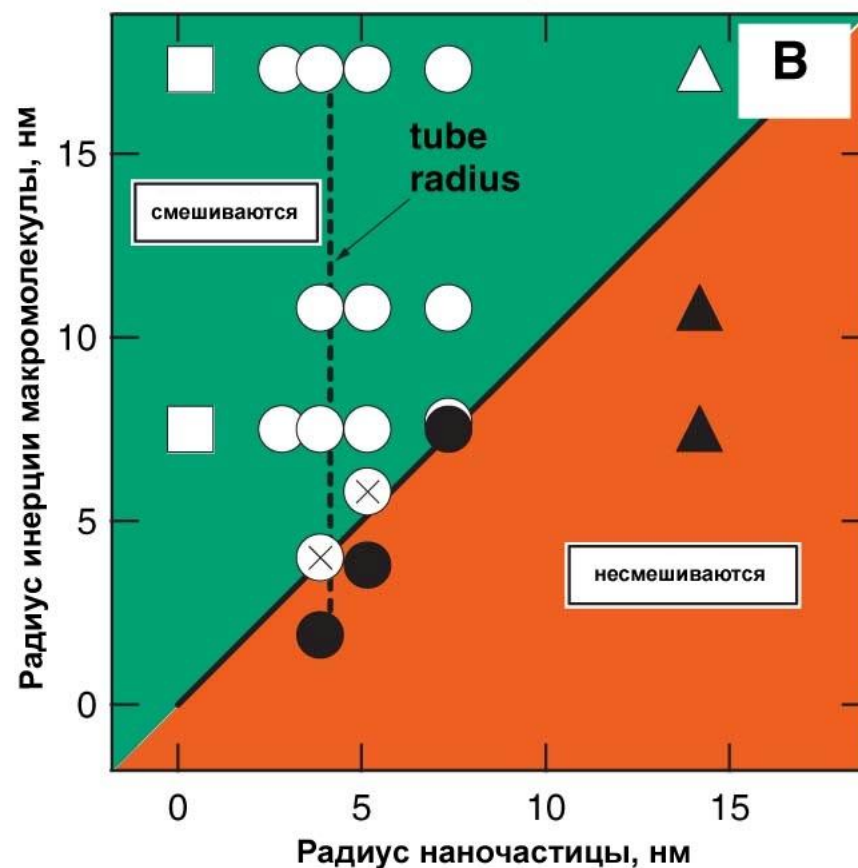


Формирование наноструктур из наночастиц в полимерах



Полимерные нанокомпозиты. С чем сталкиваемся?

Макромолекулы в условиях стесненной геометрии. Глобальная стратегия.



[24 MARCH 2006 VOL 311 SCIENCE www.sciencemag.org]

Перспективы.

К вопросу о полимерных нанокомпозитах.

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).

Изменение температуры стеклования полимерной матрицы при введении нанонаполнителей

Полимер	Нанонаполнитель	Изменение T_g , °C
полистирол	ОУНТ	3
поликарбонат	SiC (0.5-1.5 вес.%) (20-60 нм)	нет
поливинилхлорид	эксфолиированный MMT (<10 вес.%)	-1 ÷ -3
полидиметилсилоксан	кремнезем (2-3 нм)	10
полипропиленкарбонат	наноглина (4 вес.%)	13
полиметилметакрилат	наноглина (2.5-15.1 вес.%)	4 ÷ 13
полиимид	МУНТ (0.25-6.98 вес.%)	-4 ÷ 8
полистирол	наноглина (5 вес.%)	7
натуральный каучук	наноглина (5 вес.%)	3
полибутилентерефталат	слюда (3 вес.%)	6
полилактид	наноглина (3 вес.%)	-1 ÷ -4

D.R. Paul, L.M. Robeson ***Polymer*** 49 (2008) 3187–3204

Размер имеет значение

Размер имеет значение!

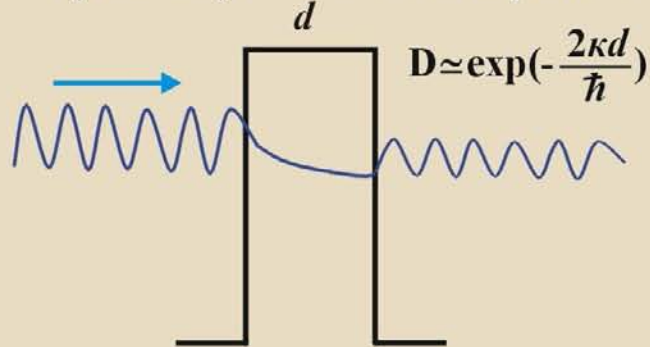
Размер имеет значение.

Размер имеет значение?

Размер имеет значение!

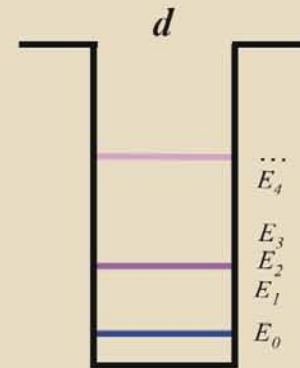
КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРАХ

Туннелирование электронов



Коэффициент прозрачности

Электронные состояния в квантовой яме



Уровни энергии

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2$$

Спиновые явления



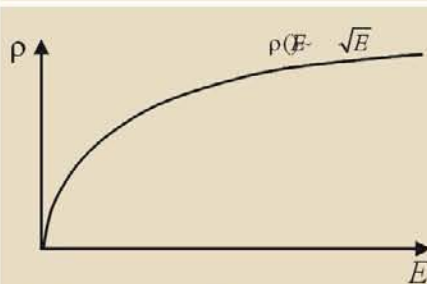
$$\Delta E \lesssim 10^{-5} \text{ эВ}$$

Квантовые биты:
система из двух состояний:
 $|Q\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, где $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$

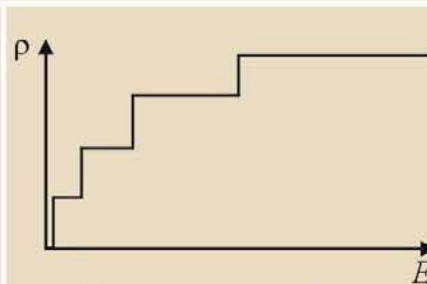
“Запутанное” состояние системы
из двух частиц:

$$\Psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_1 |1\rangle_2 + |1\rangle_1 |0\rangle_2)$$

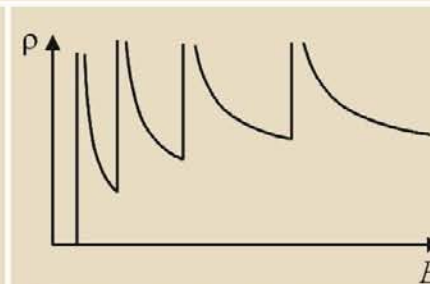
Плотность электронных состояний низкоразмерных структур



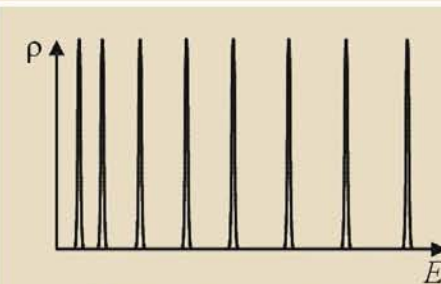
Объемный материал



Квантовая яма



Квантовая проволока



Квантовая точка

Размер имеет значение.

Методы определения размеров наночастиц

Микроскопия (ТЕМ, АФМ)

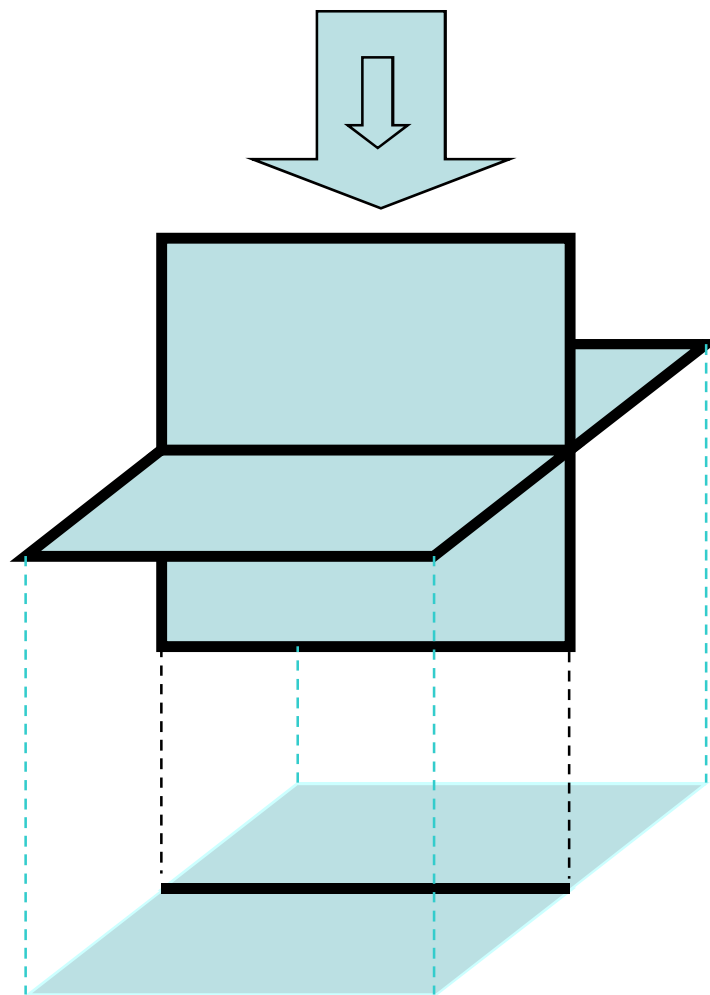
**Динамическое светорассеяние
(DLS)**

**Рентгенографические методы
(WAXS)**

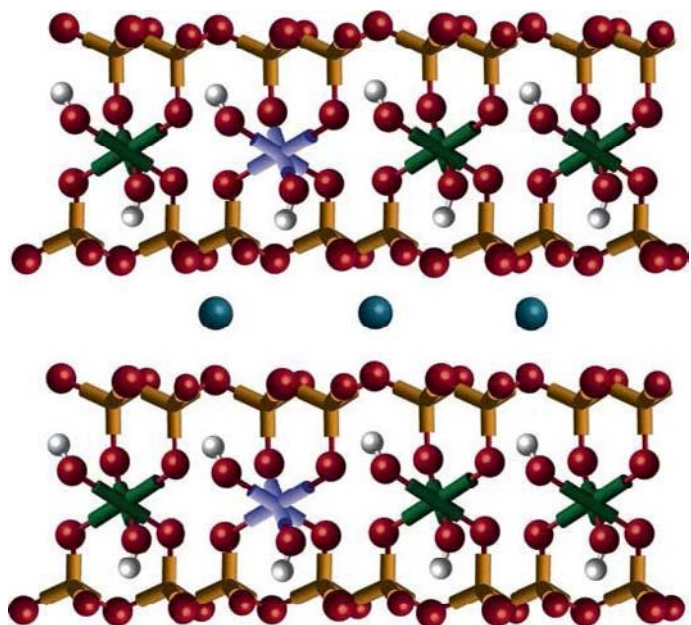
**Рентгенографические методы
(SAXS)**

...

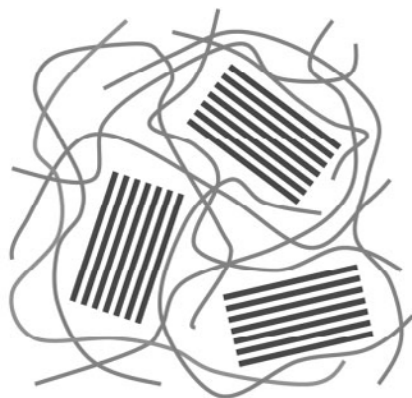
Наночастицы. ТЕМ.



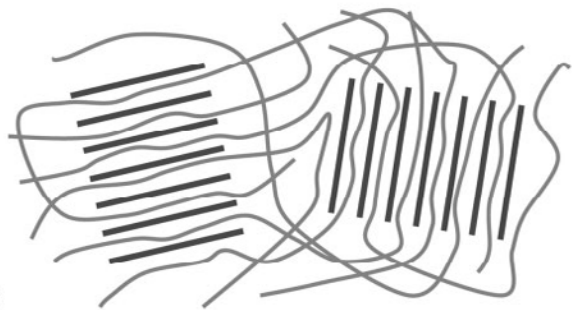
Наночастицы. Монтмориллонит. ТЕМ.



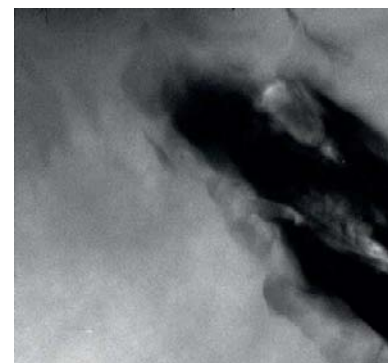
(a)



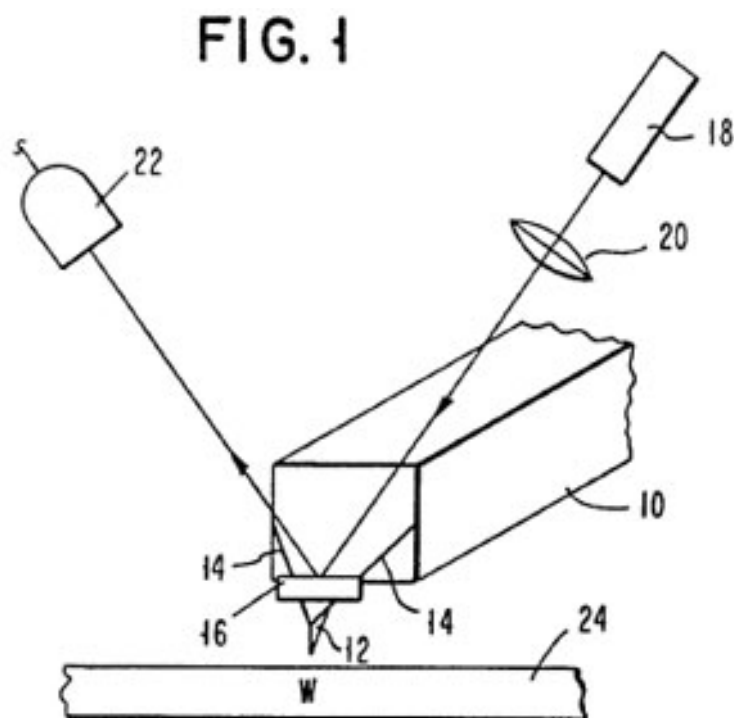
(b)



(c)



Наночастицы. АФМ.

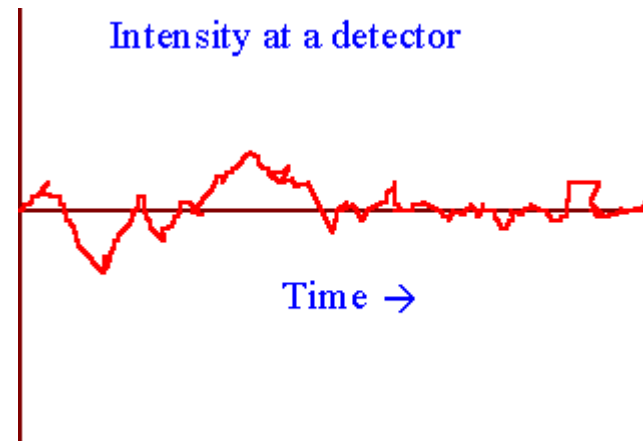
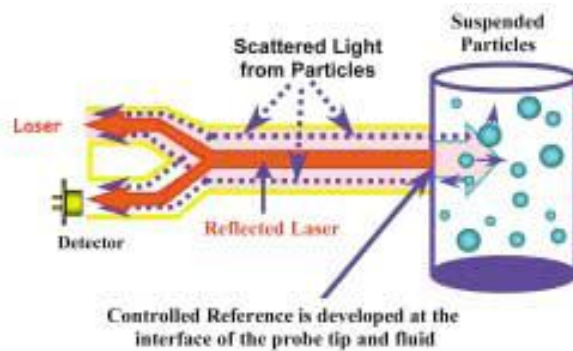


Полиэтилен

Размер скана: 4,45 x 4,45 мкм

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

Наночастицы. DLS.



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

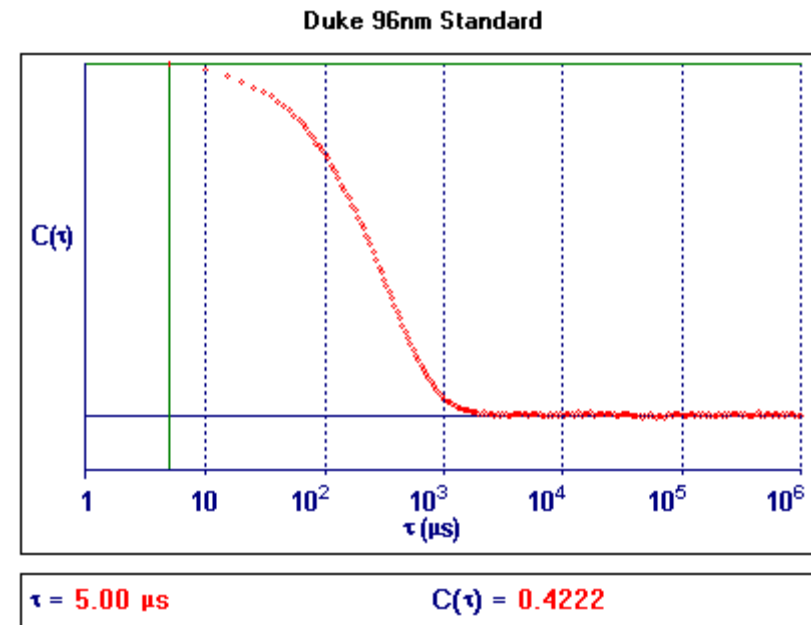
where $C(\tau)$ is the autocorrelation function and A and B are instrumental constants

$$\Gamma = q^2 D$$

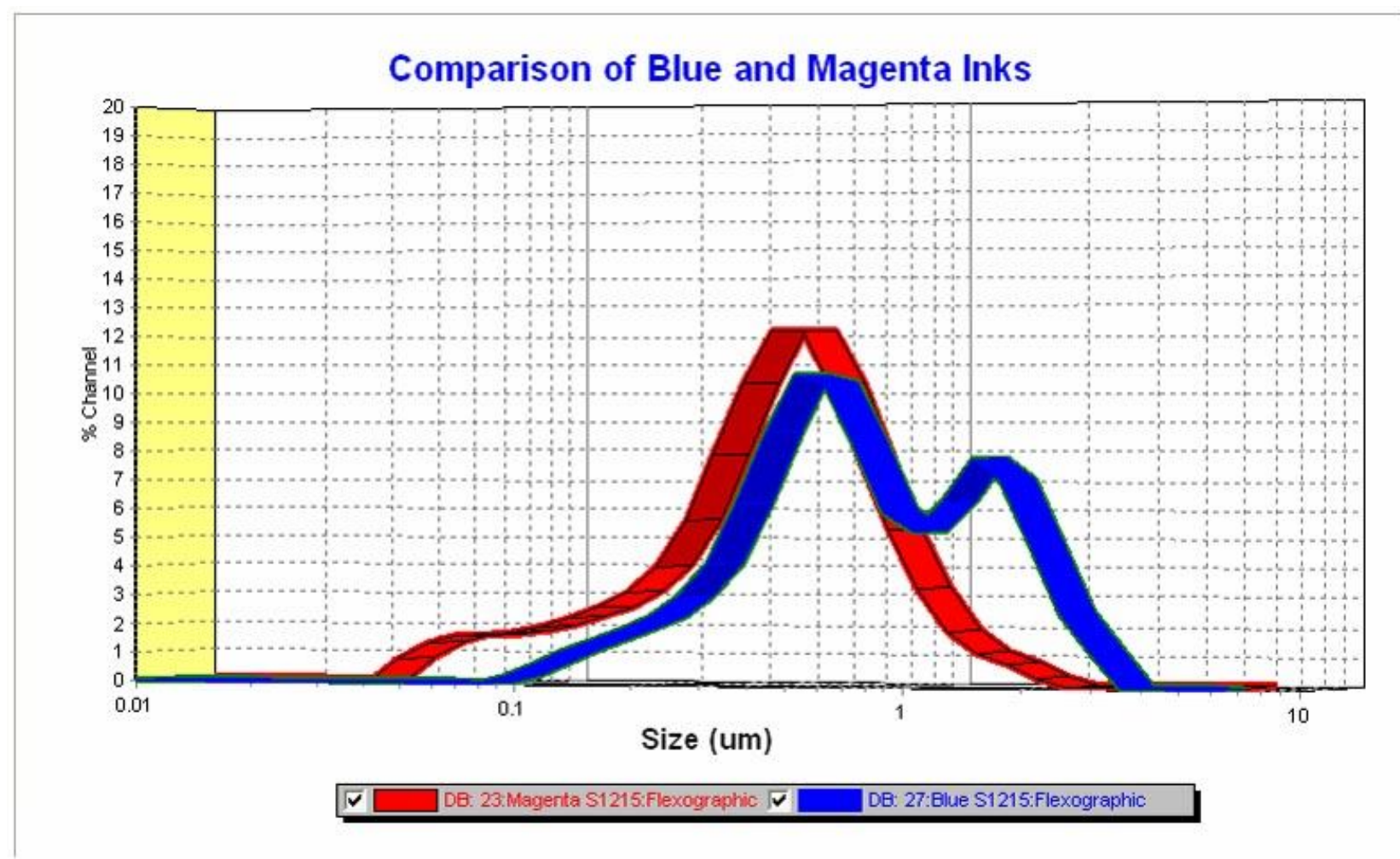
where q is the scattering vector and D the diffusion coefficient

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

where n is the refractive index, θ is the scattering angle
 λ is the laser wavelength, k_B is Boltzmann's constant
 T is the temperature in Kelvin, η is the liquid viscosity
and d is the particle diameter



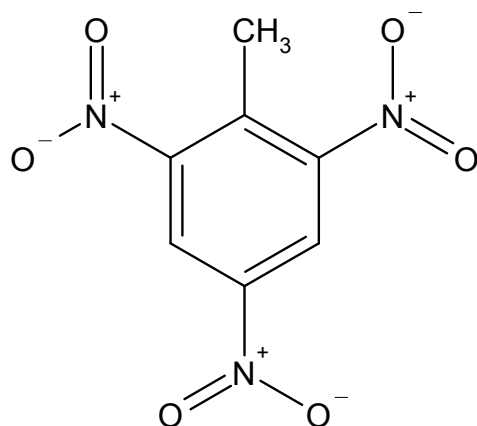
Наночастицы. DLS.



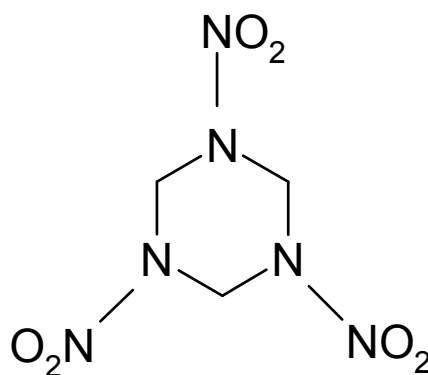
Размер имеет значение?

Наноалмазы детонационного синтеза

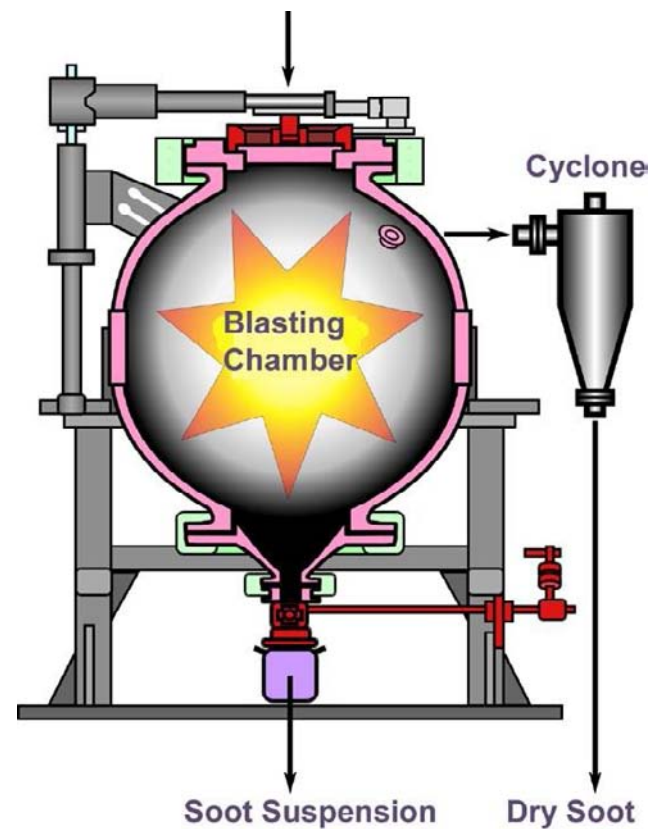
Наноалмазы детонационного синтеза



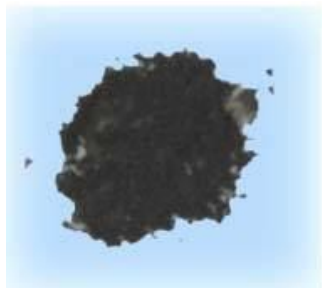
ТНТ



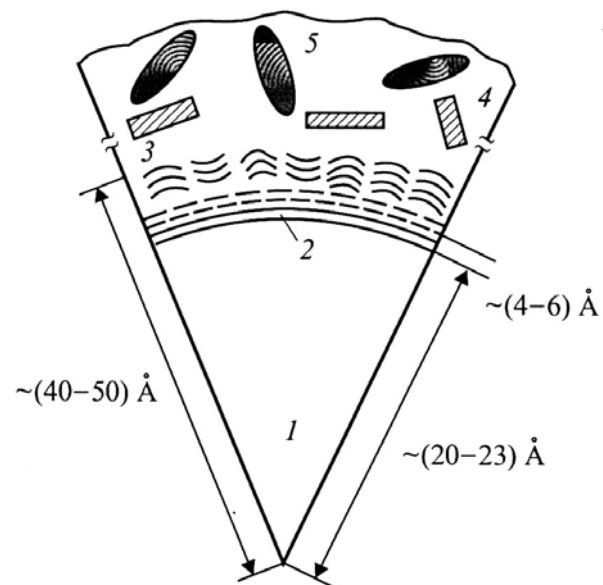
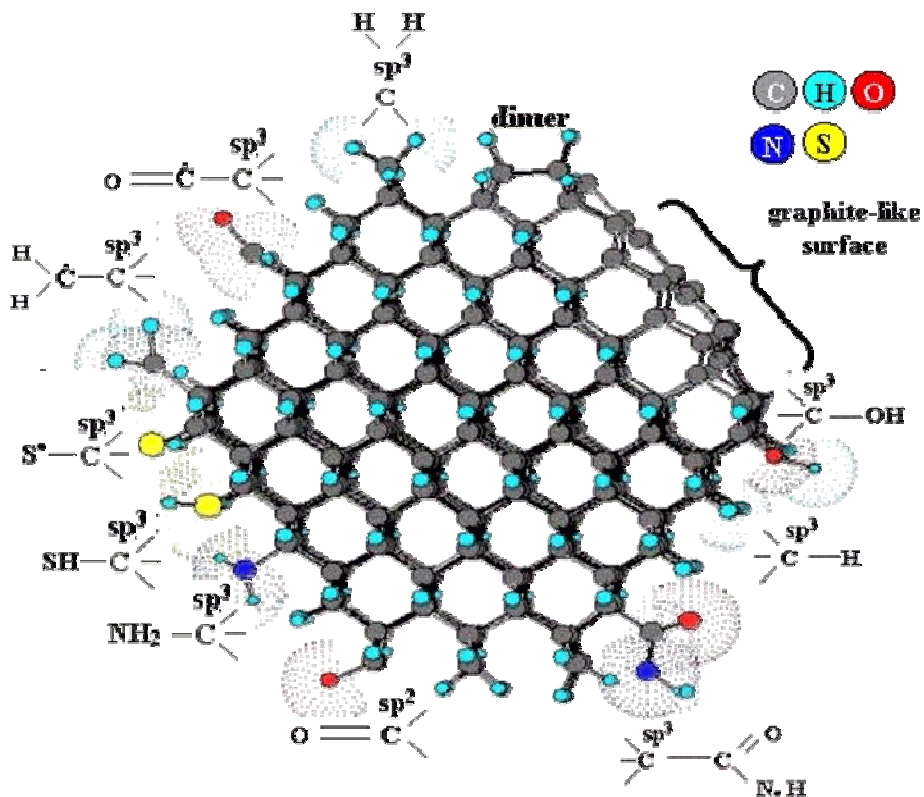
гексоген



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]

Преимущества использования НДС

Модификация полимерных матриц является эффективной при выполнении некоторых наложенных условий:

- 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 значений величин радиусов инерций макромолекул - **Да**;
- взаимодействие наночастица-матрица должно быть оптимальным для того, чтобы обеспечить возможность их диспергирования и последующую иммобилизацию в матрице, и предотвратить агрегацию наночастиц при обработке материала или его длительном хранении - **Да**.