

# КОМПОЗИТЫ и НАНОКОМПОЗИТЫ

*Наноккомпозиты – разновидность обычных (традиционных) композиционных материалов.*

*Композиционные материалы (от лат. compositio – сложный) – это твердые неоднородные дисперсные системы, образованные из двух или более компонентов (каждый из которых представляет индивидуальную фазу с существенно различающимися физическими и химическими свойствами), имеющие четкую межфазную границу, и обладающие значительно улучшенными эксплуатационными (технологическими) свойствами по сравнению со свойствами его индивидуальных составляющих.*

*Важнейшая отличительная особенность любого композита (по сравнению с другими гетерогенными системами) заключается в том, что используемые для его создания компоненты (дисперсионная среда и дисперсная фаза) образуют материал с улучшенными эксплуатационными свойствами.*

# Классификация композитов



Рис.1. Упрощенная классификация видов композиционных материалов

# Композиты по структуре

Гранулярные композиты характеризуются наличием гранулярной матрицы (непрерывной дисперсионной среды в виде сплошной фазы, рис. 2, а) и армирующего наполнителя (дисперсной фазы, рис. 2, б), между которыми и существуют межфазные границы.

а)



б)

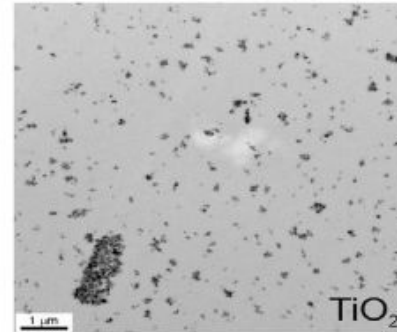


Рис. 2. Схема матрицы (а) и частиц наполнителя TiO<sub>2</sub> (б)

Матрица обеспечивает монолитность композиционного материала и стойкость его к различным внешним воздействиям, а наполнитель определяет прочность, пластичность, термостойкость, теплопроводность, магнитные, электрические, оптические и иные свойства материала.

Волокнистые композиты также содержат матрицу и наполнитель, причем наполнителем являются волокна, а матрица выступает в качестве связующего компонента для волокон.

Слоистые композиты (интеркалаты) – особый вид композиционных материалов, в слоистую матрицу которых внедряют (интеркалируют) тот или иной наполнитель (химический элемент).

# Гранулярные композиты с полимерной матрицей

*Важнейшие параметры, влияющие на структуру и свойства гранулярных композитов с полимерной матрицей:*

химический состав частиц наполнителя;

размер частиц, распределение частиц по размерам, расстояния между частицами;

форма частиц (сферическая, волокнистая, пластинчатая), отношение длины к ширине или диаметру частиц;

поверхностные свойства частиц (удельная поверхность, тип связи с матрицей, сродство к влаге или реагентам-стабилизаторам, каталитическая активность, склонность к образованию зародышей кристаллов);

твердость и абразивное действие частиц при введении в матрицу;

способность частиц наполнителя диспергироваться в матрице.

# Особая структура нанокompозитов

*Характерная особенность нанокompозитов по сравнению с обычными композитами заключается в их особой структуре, т.е. в том, что дисперсная фаза в нанокompозите является наноразмерной (размер частиц или размер прослойки между частицами менее 100 нм, рис. 3).*

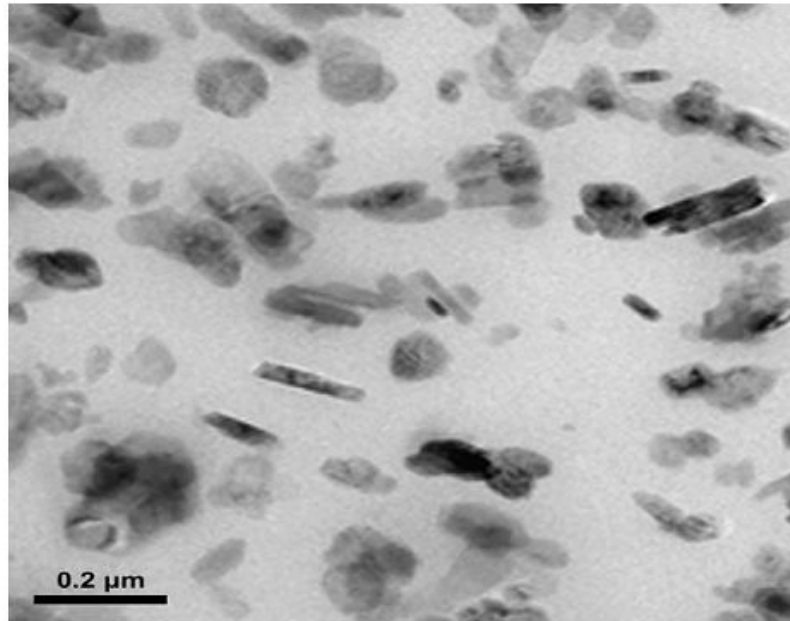


Рис. 3. Наночастицы гидроксида магния в полимерной матрице (сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола)

# Особая структура нанокompозитов

**Особая структура нанокompозитов обеспечивает улучшенные механические свойства.**

Действительно, в соответствии с законом Холла—Петча, при уменьшении среднего размера кристаллитов для большинства поликристаллических материалов твердость и предел упругости возрастают. Известно, что расстояние  $r$  между сферическими частицами наполнителя диаметром  $d$  определяется уравнением:

$$r = d[(\pi/6x)^{1/3} - 1],$$

где  $x$  – объемная доля частиц наполнителя. Нетрудно посчитать, что при  $x = 15\%$  и  $d = 10$  нм величина  $r$  составляет всего 5 нм.

Расчеты показывают, что при одинаковой объемной доле наполнителя переход от частиц объемом  $1 \text{ мкм}^3$  к частицам объемом  $1 \text{ нм}^3$ :

- уменьшает расстояния между частицами на три порядка;
- увеличивает суммарную поверхность частиц на шесть порядков;
- увеличивает плотность распределения частиц – на девять порядков.

Указанные обстоятельства, обеспечивая более короткий путь диффузии, способствует уплотнению композита и повышению механических свойств.

# Особая структура НАНОКОМПОЗИТОВ

Особая структура нанокomпозитов может обеспечивать не только улучшенные технологические свойства.

Благодаря особой структуре нанокomпозитов их функциональные характеристики:

- механические;
- электрические;
- термические;
- оптические,
- химические и иные

заметно лучше свойств обыкновенных композитных материалов, изготовленных из тех же базовых веществ или элементов.

# НАНОКОМПОЗИТЫ

*Нанокomпозиты имеют больше разновидностей, поскольку нанонаполнители могут вводиться не только в матрицу, но и в микрочастицы наполнителя, в межгранулярные слои, одновременно в матрицу и наполнитель.*

В широком смысле в нанокomпозиты включены:

*гетерогенные структуры, состоящие из повторяющихся фаз (расстояние между которыми измеряется в десятках нанометров), а также нанопокpытия и нанопористые тела (в которых поры играют роль второй фазы, случайно или закономерно распределенной в матрице).*

*Нанокomпозиты – гетерогенные структурированные твердые наноматериалы, состоящие из основной матрицы и наноразмерного компонента (наполнителя из наночастиц), либо из повторяющихся фаз с четкой межфазной границей и со средним размером одной из фаз (в одном-1D, двух-2D или трех-3D измерениях) менее 100 нм.*



# НАНОКОМПОЗИТЫ

**В основе получения нанокompозитов лежит естественный способ – самоорганизация (в особых условиях целенаправленного внешнего воздействия).**

Это означает, что требуемую (полезную) упорядоченную структуру нанокompозита не нужно выстраивать вручную, она создается самостоятельно в процессе *самосборки* в виде «плотнейшей шаровой упаковки», аналогично укладке бильярдных шаров в замкнутом объеме в равносторонний треугольник, причем единственным способом. Аналогично примеру с бильярдными шарами, наночастицы способны (при достаточном их количестве) самопроизвольно укладываться как в массиве компонентов так и на поверхности твердых тел.

**Основные причины самосборки** – различные силы, которые стремятся уменьшить общую площадь поверхности наночастиц и, следовательно, их поверхностную энергию. При этом, чем однороднее будут исходные наночастицы, тем «правильнее» становится их упаковка в массиве компонентов.

**Особые условия и приемы самосборки** – термические, химические или механохимические воздействия, использование гравитационного, электрического или магнитного поля, капиллярного эффекта, эффекта смачиваемости-несмачиваемости компонентов системы и другие.

# Проблемы синтеза нанокompозитов

Производство нанокompозитов представляет собой высокотехнологичную отрасль и требует проведения серьезных научных исследований в области нанотехнологий.

*Основные проблемы, которые приходится преодолевать при создании нанокompозитов:*

- возможная несовместимость компонентов;
- необходимость чрезвычайно тщательного контроля в них степени диспергирования частиц наполнителя.

*Важнейшие условия для создания матричных нанокompозитов с необходимыми свойствами:*

- полная совместимость матрицы и добавляемого к ней наноразмерного компонента;
- правильное распределение наночастиц в матрице.

# КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ



Рис.4. Упрощенная классификация нанокмпозитов по структуре

# МАТРИЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

## Матричные нанокomпозиты природные:

- древесина (1D-нановолокна целлюлозы в матрице лигнина);
- почва (2D-наночастицы алюмосиликатов в матрице гуминовых кислот);
- кости (2D-наночастицы апатита, 70 мас% в матрице коллагена).

## Матричные нанокomпозиты синтетические:

- органические полимерные нанокomпозиты, наполненные 1D-нановолокнами или углеродными нанотрубками, или 3D-наночастицами какого-либо металла или оксида металла (или 2D-наночастицами органоглины);
  - неорганические керамические нанокomпозиты, наполненные 1D- или 3D-наночастицами;
  - неорганические металлические нанокomпозиты, наполненные 1D- или 3D-наночастицами

# МАТРИЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

**Синтетические матричные нанокomпозиты различаются:**

***1. По химической природе и типу твердофазной матрицы (дисперсионной среды):***

- органические термопластичные полимерные нанокomпозиты;
- органические терморезистивные полимерные нанокomпозиты;
- неорганические нанокomпозиты на основе керамической матрицы (керамо-матричные);
- неорганические нанокomпозиты на основе металлической матрицы (металл-матричные).

В органических (полимер-матричных) нанокomпозитах важнейшая роль матрицы сводится к склеиванию нанокomпонентов, а в неорганических – матрица, в основном, определяет механические свойства.

***2. По химической природе наполнителя из наночастиц (дисперсной фазы):***

- неметаллические (углерод-, кремний-, борсодержащие и др.);
- металлические (серебро-, никель-, хромсодержащие и др. );
- керамические ( $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ -содержащие и др.);
- гибридные (металлокерамические, содержащие, например, микрочастицы Ni и наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

# МАТРИЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

**Синтетические матричные нанокompозиты различаются:**

### ***3. По локализации нанокompонента:***

- интергранулярные (наночастицы расположены между зёрнами);
- интрагранулярные (наночастицы расположены внутри зёрен);
- нано-нанокompозиты (наночастицы с оболочкой; дендримеры с наночастицами и др.).

### ***4. По ориентации нанокompонента:***

- изотропные;
- анизотропные (например, одноосно ориентированные).

### ***5. По технологии получения нанокompозита:***

- *in situ*-нанокompозиты (получены в реакционной среде – в ходе основного процесса);
- *ex situ*-нанокompозиты (получены после перемещения в специальную среду).

# НАНОКОМПОЗИТЫ

Мировой рынок синтетических нанокompозитов (рис. 5) представлен двумя основными сегментами:

- нанокompозиты с полимерными матрицами;
- тонкопленочные нанокompозиты.

*Самый многочисленный вид нанокompозитов – это матричные материалы, в которых в качестве матрицы выступают полимеры.*

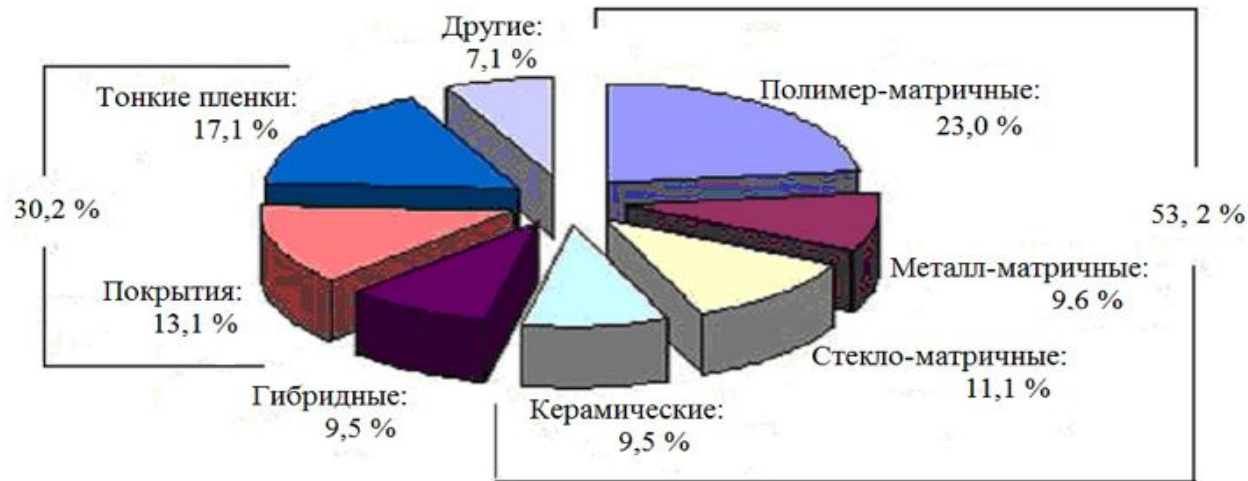


Рис. 5. Количество публикаций (> 125000), относящихся к различным видам синтетических нанокompозитов

## Основные области применения нанокompозитов:

автомобилестроение (29%),  
энергетика (28%).