

Типы матриц в композите

- Полимерная
- Цементная



Наиболее распространены в связи с низкой стоимостью приготовления

- Углеродная

Важны при изготовлении лёгких структур, которые должны выдерживать высокие температуры (элементы шатлов).

Высокая стоимость приготовления.

Подвержены окислению $2C + O_2 \rightarrow 2CO$

- Керамическая

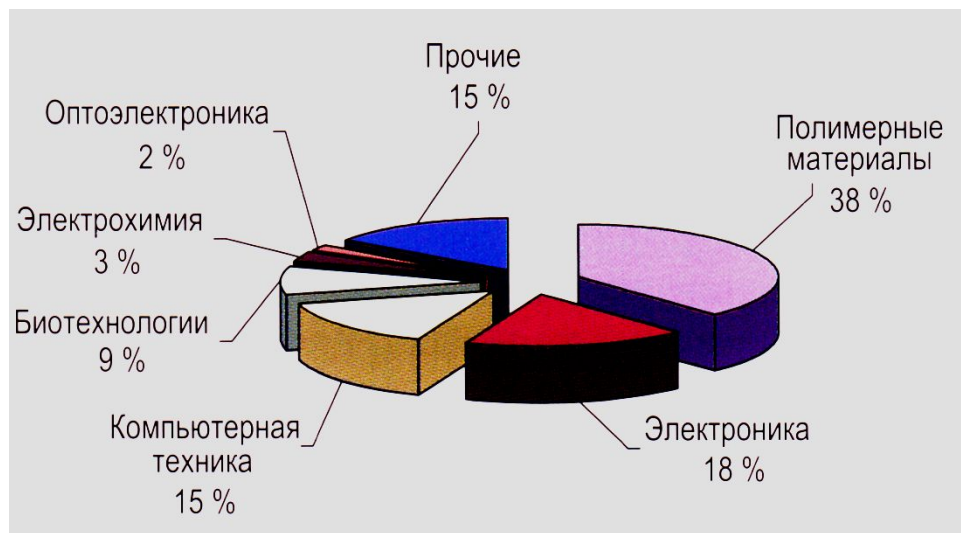
Лучше углеродных устойчивы к окислению.
Хуже развиты

- Металлическая

Высокая тепло- и электропроводность.
Устойчивость к высоким температурам и огню.

Высокая стоимость приготовления

Полимерные нанокомпозиты



Структура современного распределения мирового оборота продукции, получаемой с использованием нанотехнологий, по секторам применения

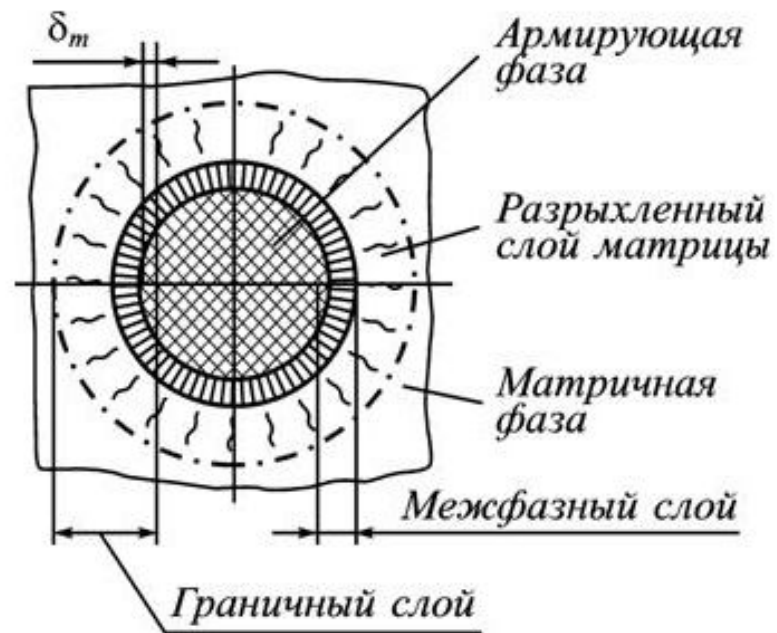
ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: ПОЛИМЕРЫ,
СОВМЕЩЕННЫЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ (ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ,
СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ ИЛИ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ)

МОТИВАЦИЯ – СОЕДИНЕНИЕ В ЕДИНОЕ ЦЕЛОЕ СВОЙСТВ, ПРИСУЩИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЯМ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОТ ПОЛИМЕРОВ: ГИБКОСТЬ, ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ, РАЗВИТЫЕ СПОСОБЫ
ПЕРЕРАБОТКИ

ОТ НАНОЧАСТИЦ: ТВЕРДОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ

В СОВОКУПНОСТИ: РАЗВИТЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ, СПЕЦИФИЧЕСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ, МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ,
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, БАРЬЕРНЫХ И ДР. СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

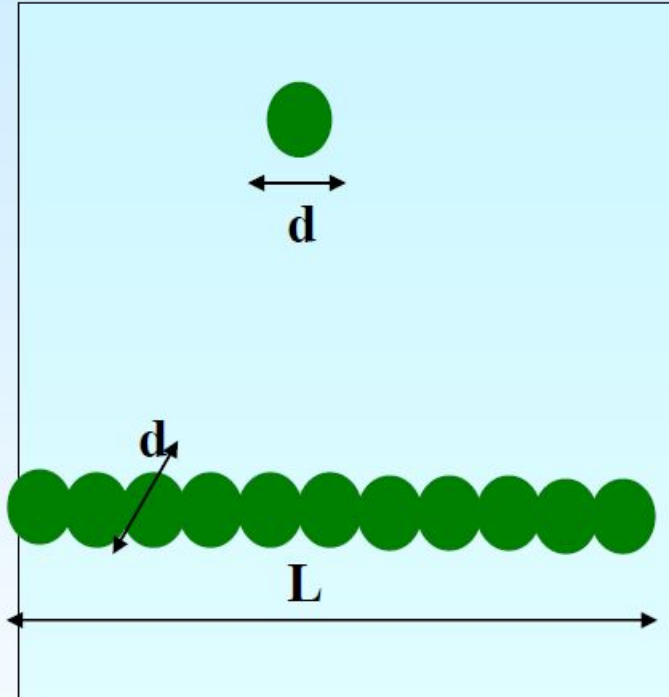


Низкомолекулярное
вещество

Полимерное
вещество



Гигантская асимметрия молекул

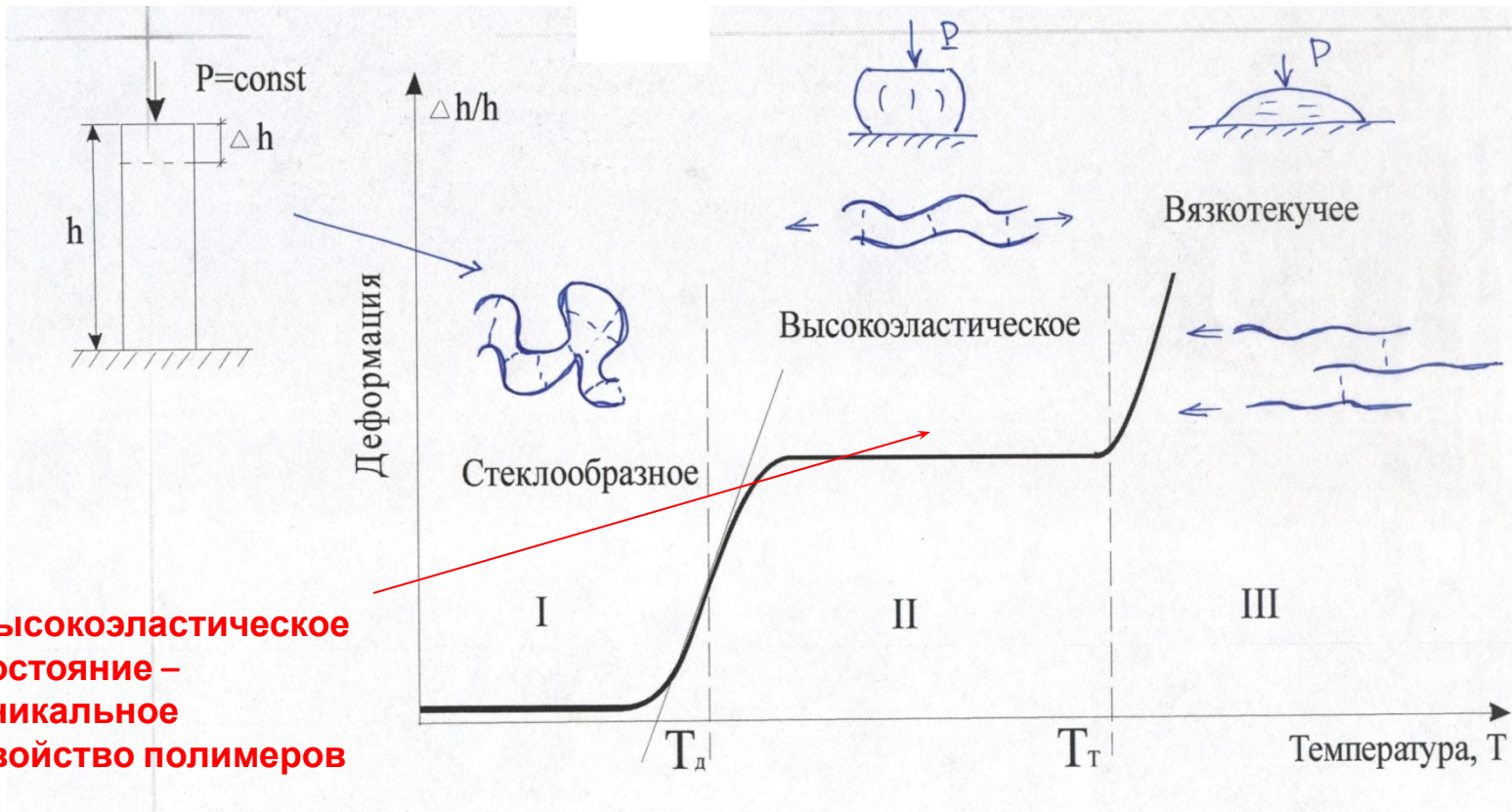


Следствие асимметрии макромолекул – их ГИБКОСТЬ



Мерой гибкости макромолекул служит сегмент Куна

Термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров



Высокоэластическое состояние – уникальное свойство полимеров

Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E - велико

$T_{ст}$

Большие по величине упругие обратимые деформации, E - мало

$T_{тек}$

Необратимые деформации (течение)

$T_{ст.}$ - температура стеклования; $T_{тек}$ - температура текучести

Проблемы создания нанокompозитов

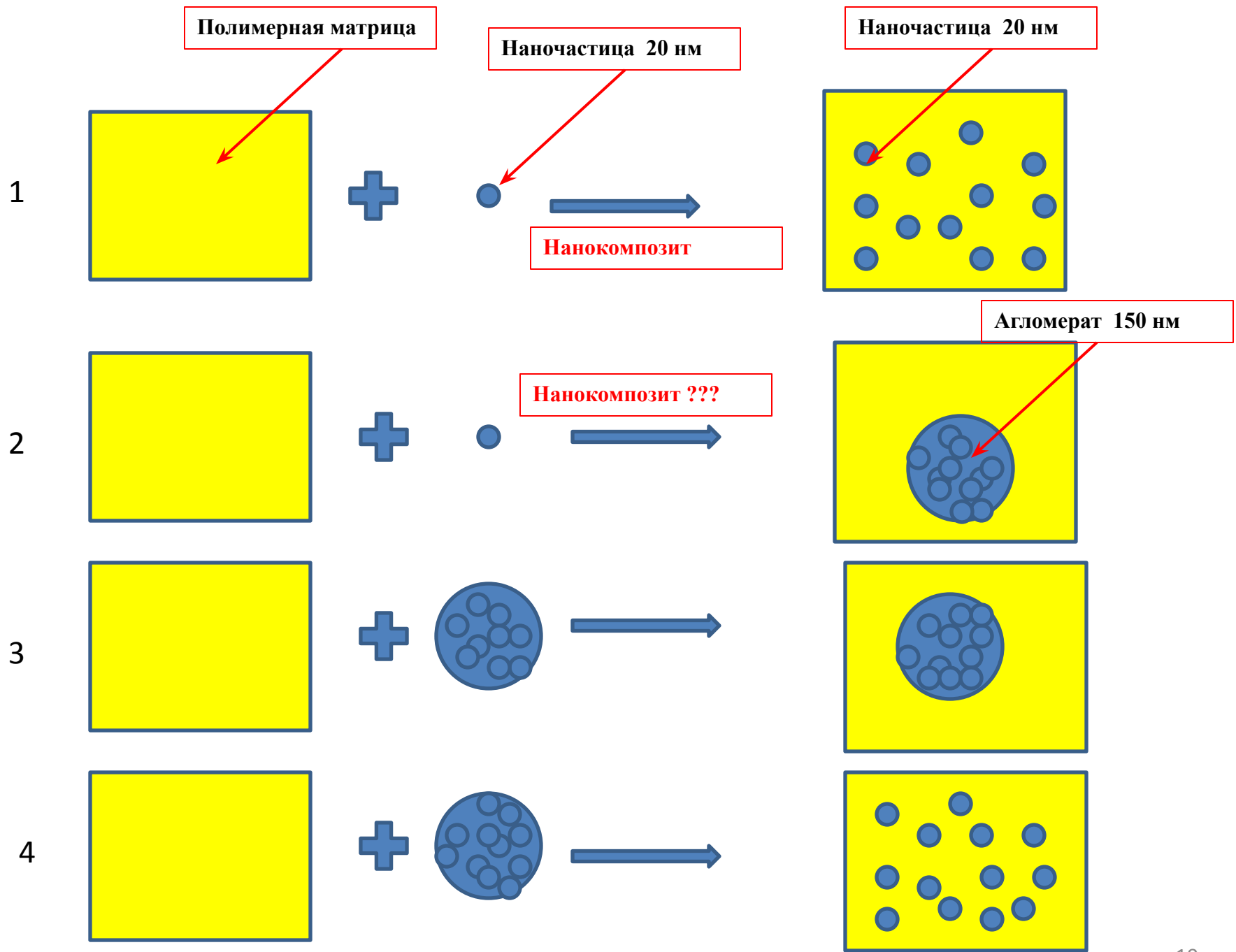
- 1) Проблема воспроизводимого синтеза наночастиц с заданными физическими свойствами и геометрическими параметрами
- 2) Проблема определения физических свойств наночастиц
- 3) Проблема равномерного диспергирования наноразмерной фазы в матрице и предотвращения аггломерации наночастиц в макрокомплексы
- 4) Осознание роли интерфейса в нанокompозите

Интерфейс - средство, необходимое для реализации взаимодействия различных функциональных компонентов в системах



В керамических матрицах доля интерфейса мала и его влиянием на свойства композитов, по-видимому, в большинстве случаев можно пренебречь

В полимерных матрицах доля интерфейса велика и в большинстве случаев его свойства должны быть учтены.



Специфика взаимодействия нанонаполнителей с полимерной матрицей:

- Слоистые силикаты
- Углеродные наноструктуры

Первыми представителями наноразмерных наполнителей, нашедших наряду с углеродными наноструктурами промышленное применение стали **слоистые наносиликаты** (алюмосиликаты, бентониты, монтмориллониты, магнийсиликаты и др.), в первую очередь, для создания полимерных нанокомпозитов.

Идейная основа их применения - расслоение структуры глинистых частиц до нанопластинок, что повышает прочностные и барьерные свойства композитов.

Монослой монтмориллонита

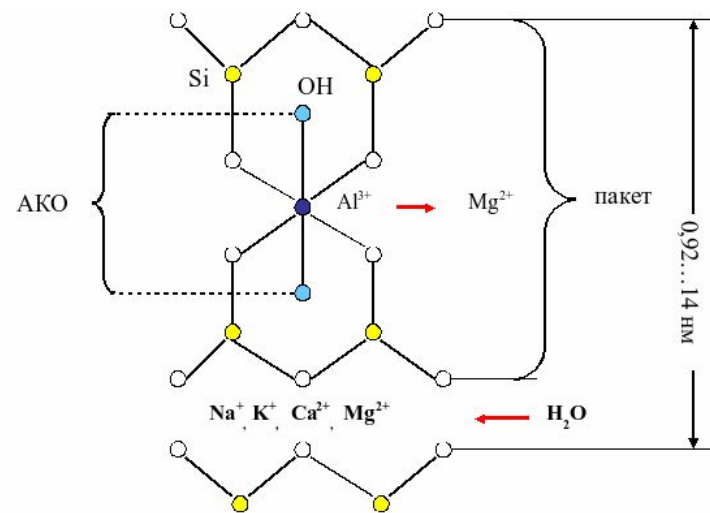
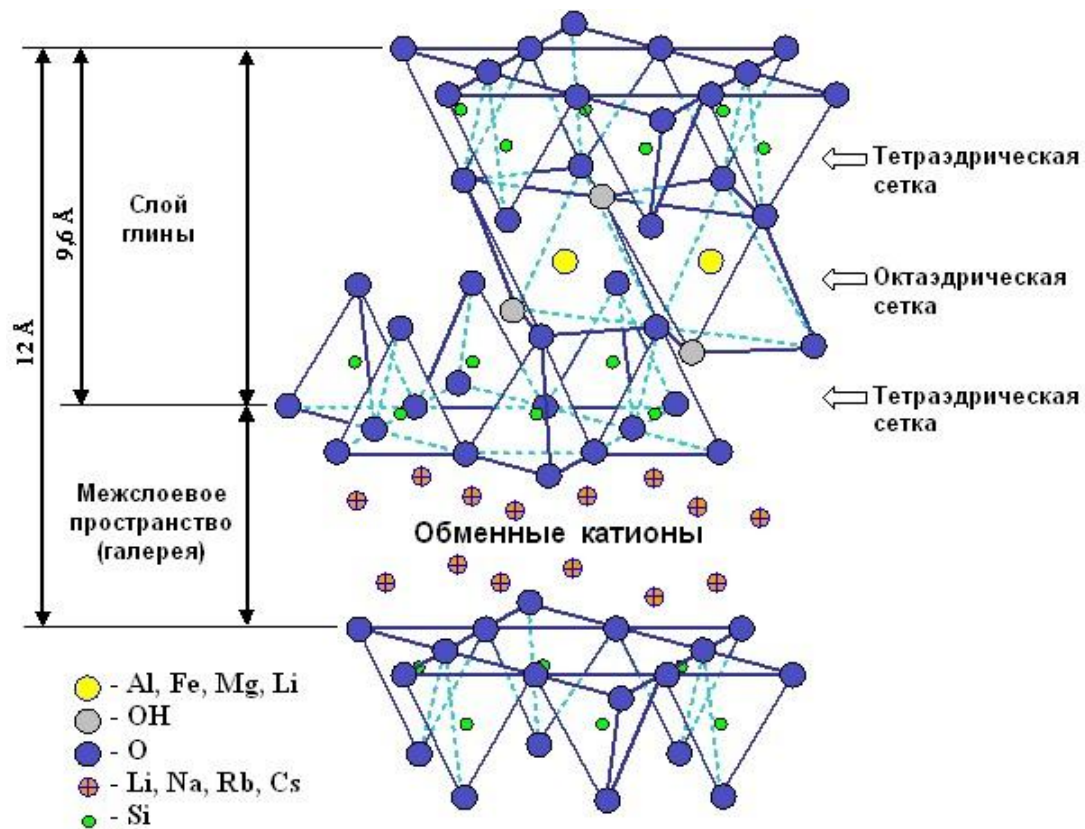
Участок цепочки полимера-наполнителя (на примере Nylon MXD 6)

● Al
● Si
● O
● H

Фазоваразделенный микрокомпозит — отдельные кристаллиты глины в смеси. Полимер не проникает между силикатными пластинами. Размеры 10—20x70—1000 нм

Интеркалированный — отдельные кристаллиты глины в смеси. Взаимное расположение силикатных пластин сохраняется. Размеры 15—20x70—1000 нм

Эксфолиированный — отдельные силикатные пластины хаотично распределены в полимере. Размеры 1—2x70—1000 нм



Кристаллы монтмориллонита (ММТ) состоят из чередующихся слоев катионов и отрицательно заряженных слоев силикатов. Каждый слой находится на расстоянии от другого слоя, определяемом ван-дер-ваальсовыми силами, и образует межслоевое пространство или галерею. Галереи, как правило, содержат катионы, компенсирующие отрицательный заряд, сформированный изоморфной заменой атомов, образующих кристалл (Mg^{2+} на месте Al^{3+} в монтмориллоните). В основном это катионы гидратированных щелочных или щелочноземельных металлов.

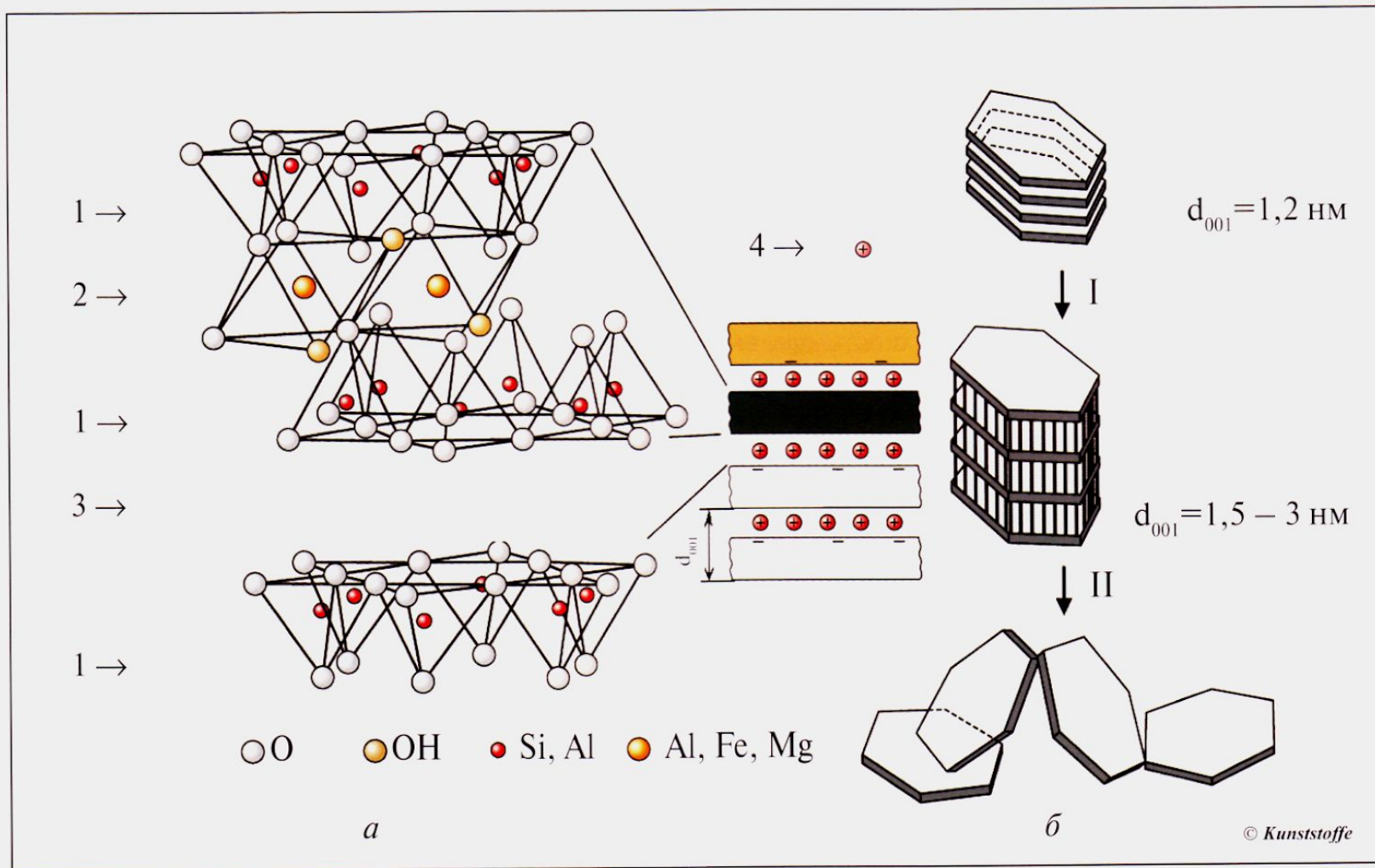


Рис. 7. Структура слоистого силиката (а) и схема образования нанопластинок (б) после его интеркаляции (I) и расщепления (II) [источник: Kunststoffe, 2006, № 6, S. 47]: 1 – слой тетраэдров; 2 – слой октаэдров; 3 – промежуточный слой из гидрофильных органиофобных катионов и нейтральных молекул воды; 4 – катионы в исходном состоянии (до интеркаляции – неорганические типа Na^+ , K^+ , Ca^{++} , а после – органические)

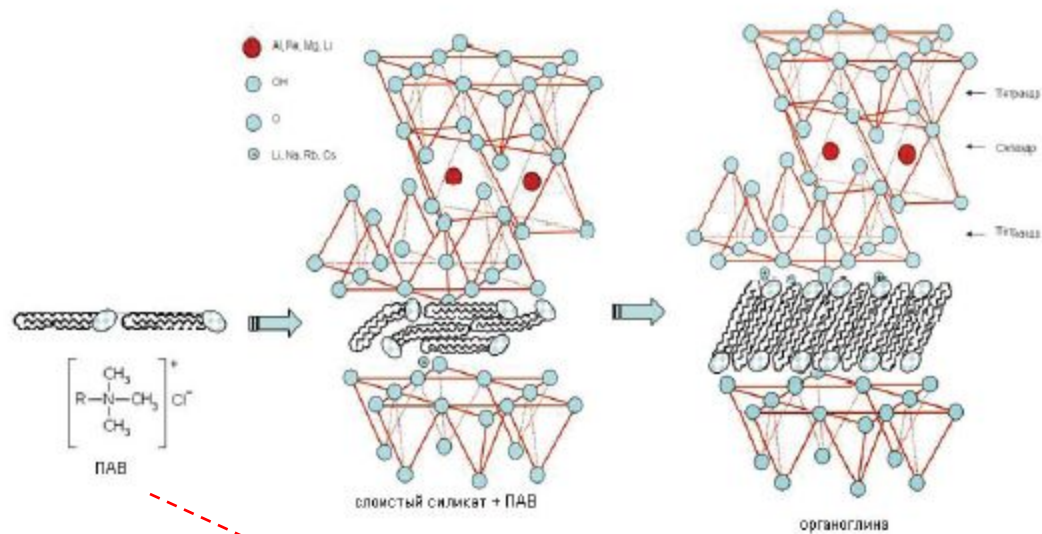
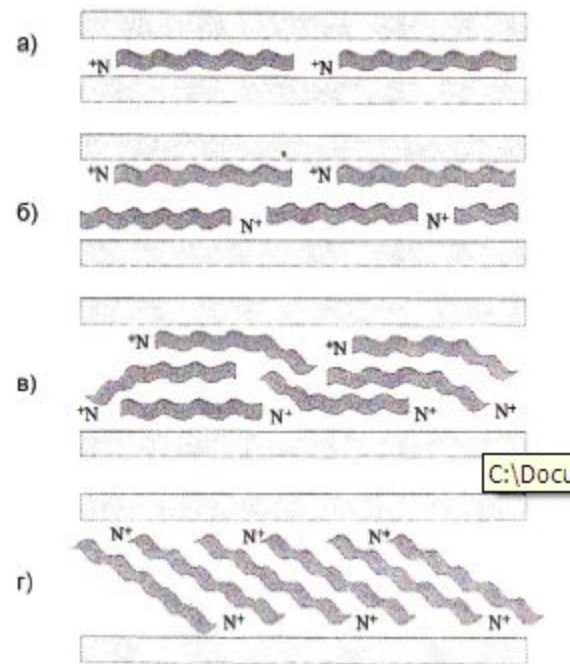


Рис. 7 Схема органомодификации монтмориллонита



Возможное расположение органической молекулы между слоями монтмориллонита: а- монослой; б – бислой; в - тримолекулярный слой; г – парафиновый слой.

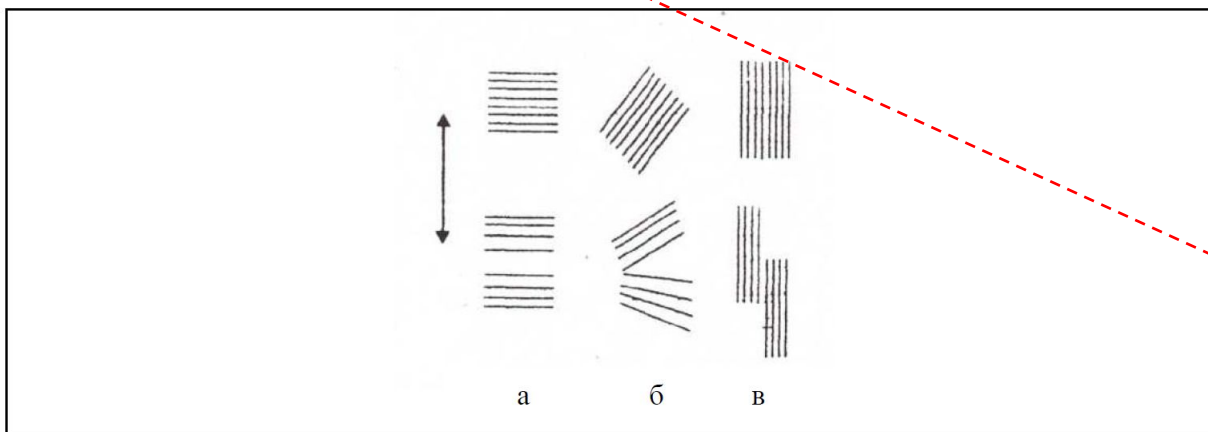


Рис. 4 - Схематические модели микромеханических деформационных процессов, происходящих в стопках силикатных слоев в зависимости от их ориентации по отношению к приложенному напряжению (направление нагрузки показано стрелкой): а) модель расщепления; б) модель раскрытия; в) модель скольжения



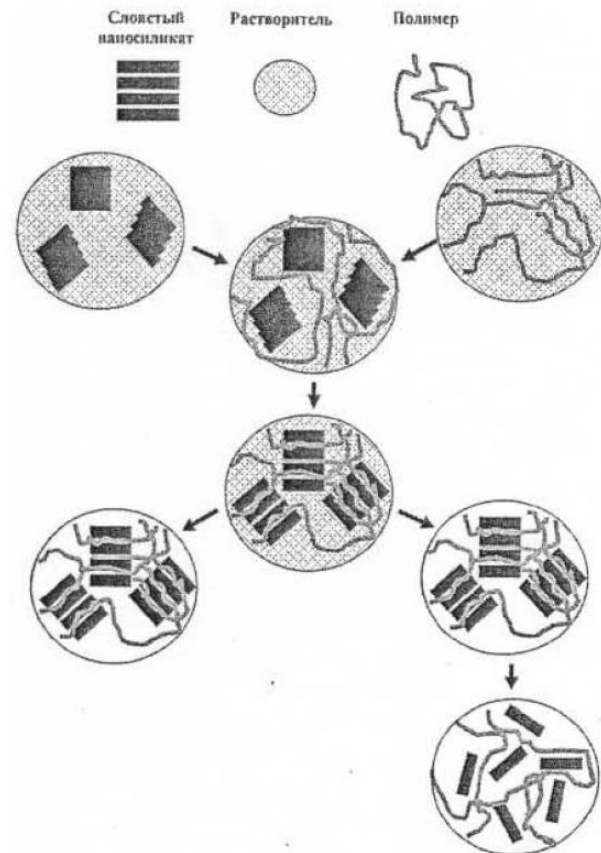
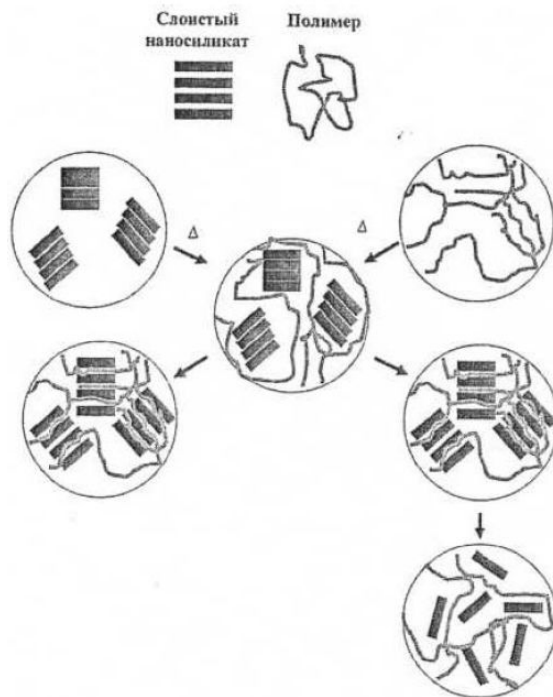
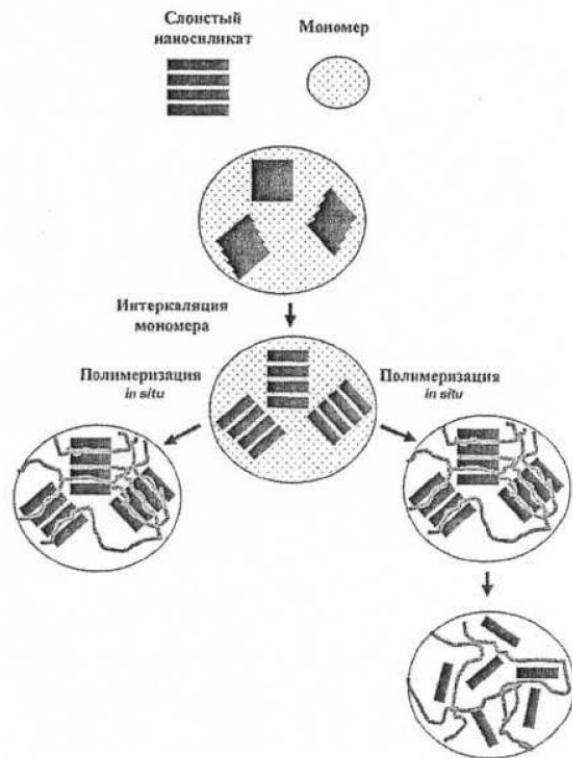
Способы совмещения твердых частиц силикатов с полимерами

Существует два основных способа :

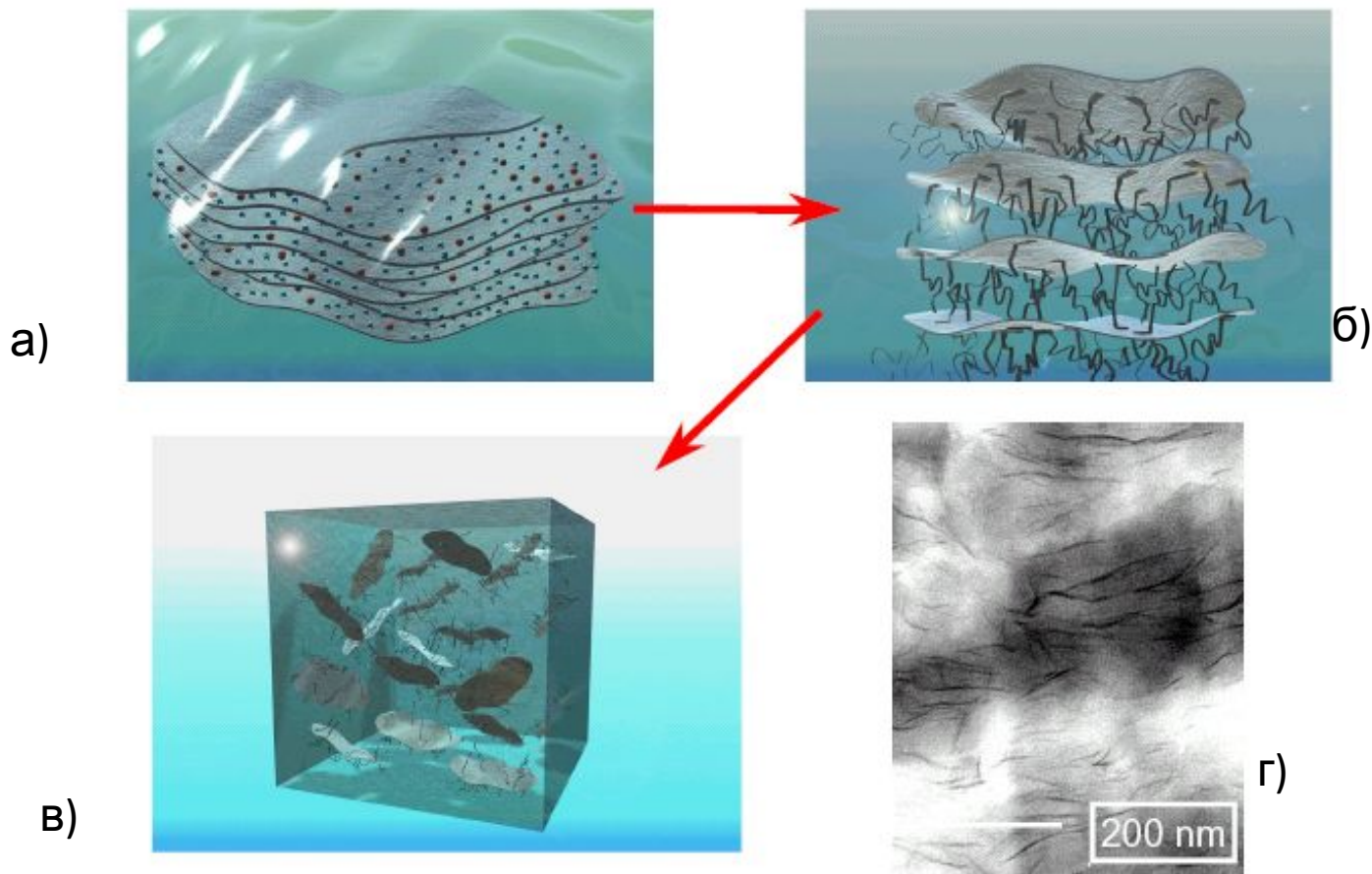
**(I) РЕАКЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ /
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (in-situ)**

**(II) МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ /
РАСТВОРОВ
С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

Способы получения полимерсиликатного нанокompозита



(I) Схема иммобилизации молекул мономера в межслоевых пространствах (а) с последующей полимеризацией (б) и разрушением кристаллической структуры ММТ (в)



электронно-микроскопический снимок эксфолированной системы (г)

Свойства полимерсиликатных нанокомпозитов зависят от следующих факторов:

- объемной доли наполнителя;
 - соотношения свойств наполнителя и матрицы;
 - характеристического отношения наибольшего линейного размера частицы наносиликата к ее толщине:
- ориентации частиц наносиликата в объеме полимера;
 - степени интеркаляции и эксфолиации;
 - удельной поверхности наносиликата;
 - межфазных явлений на границе раздела полимер–наполнитель.

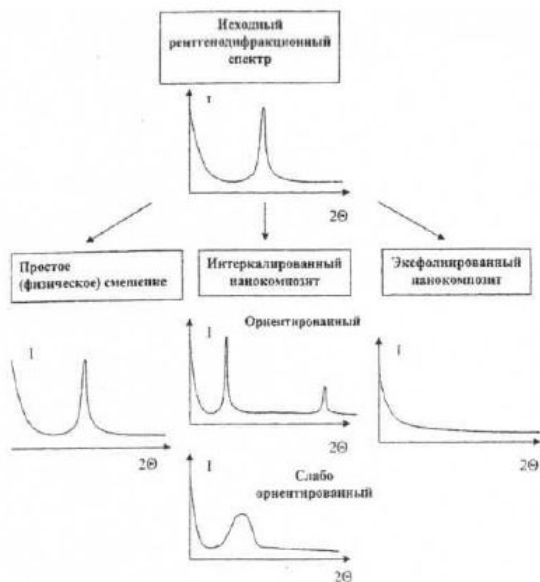
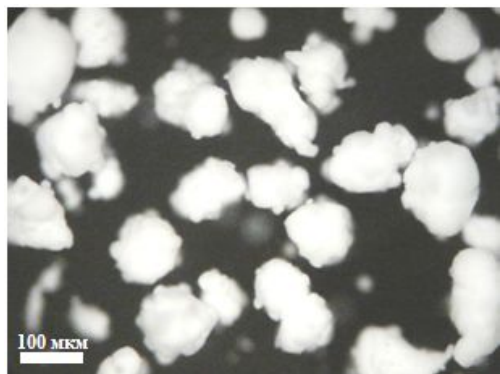


Рисунок 6. Рентгенодифракционные спектры полимерсиликатных композитов

Совмещение порошка УНТ через приготовление премиксов с полимером

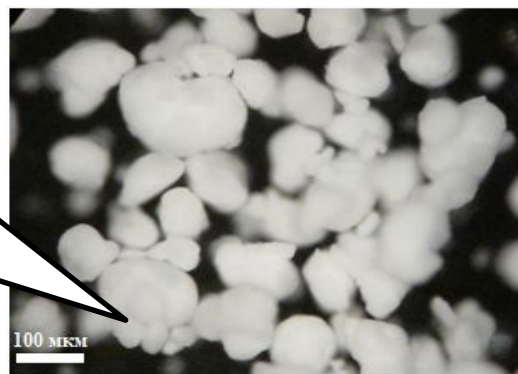
Исходный суспензионный ПВХ



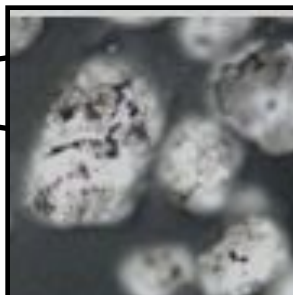
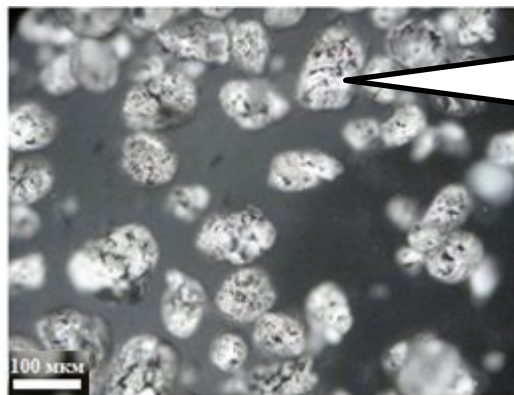
Суспензионный ПВХ после обработки
в планетарно-шаровой мельнице



Стремящиеся к
агрегированию
зерна ПВХ

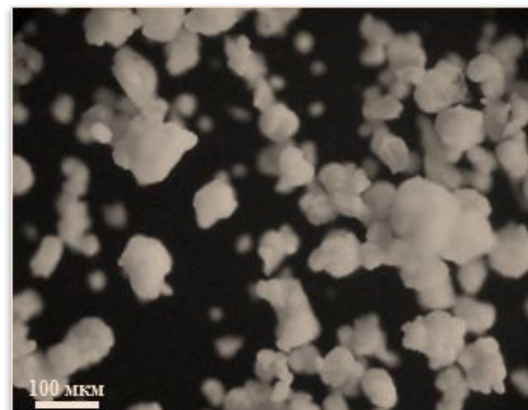


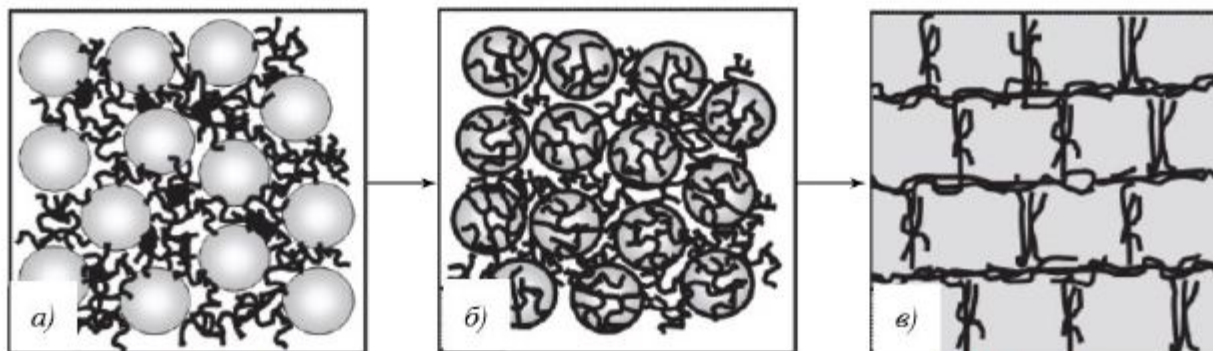
Премикс ПВХ с МУНТ



МУНТ на
поверхности
зерна ПВХ

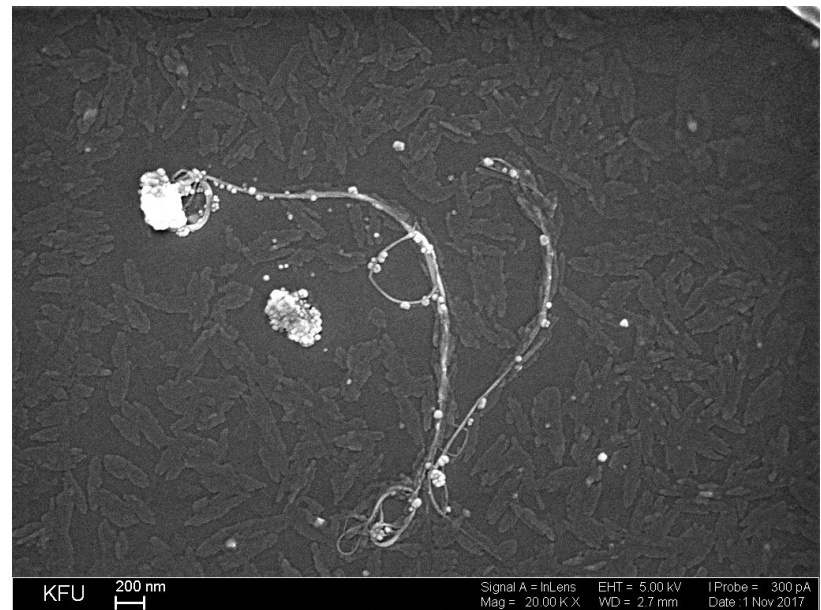
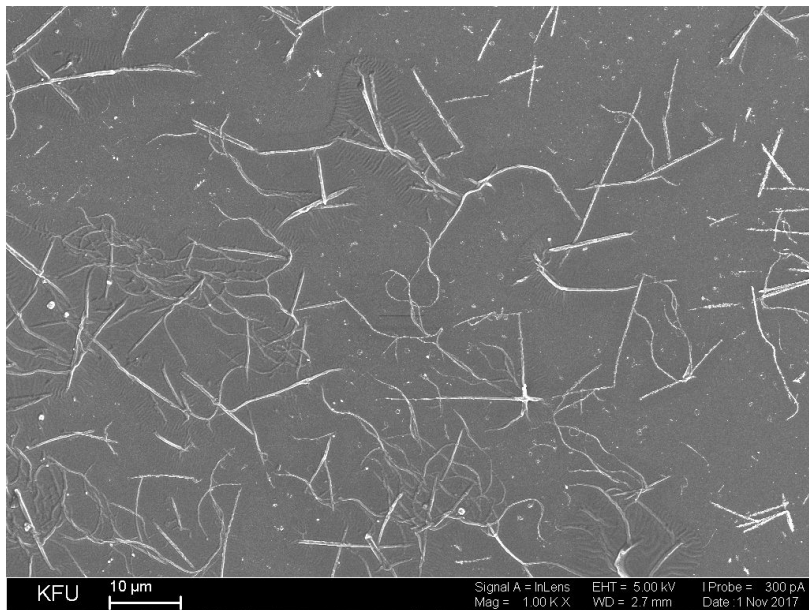
Премикс ПВХ с водной
суспензией МУНТ



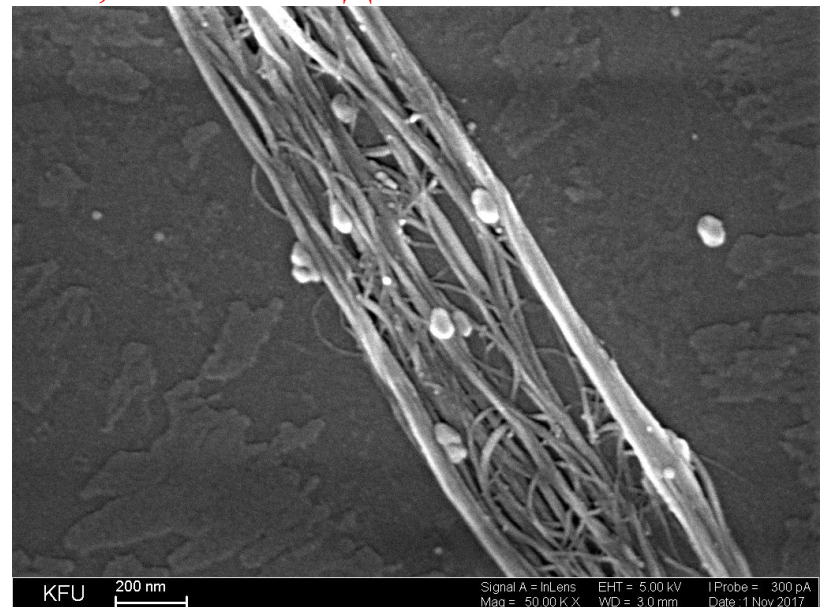
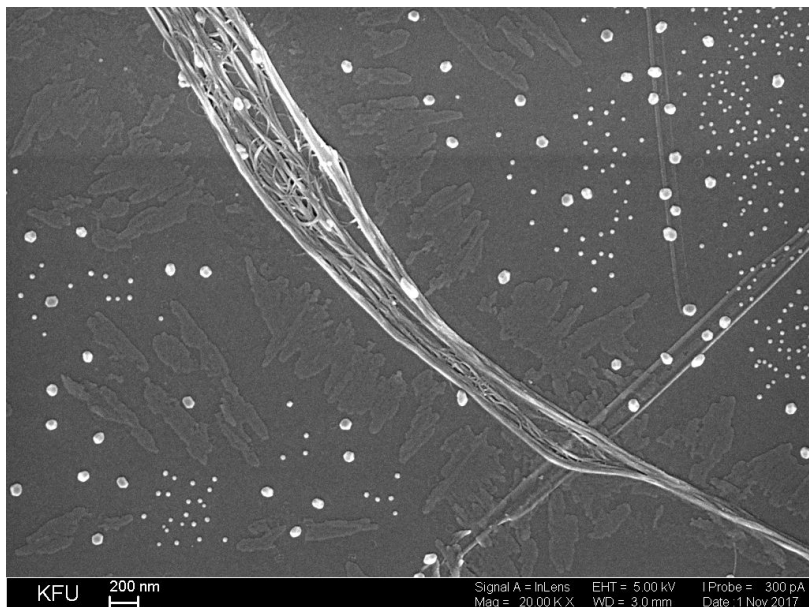


**Схема получения нанокompозита ПВХ/УНТ для создания
электропроводящих материалов [1]**

1. Mamunya Ye., Boudenne A., Lebovka N., Candau Y., Lisunova M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC – VWCNT nanocomposites // Compos. Sci. Techn. 2008.V.68. P.1981-1988. (нанесение на поверхность зерен ПВХ в шаровой мельнице УНТ и горячее прессование). Концентрация 0,05 об.%.
2. Grunlan J.C., Mehrabi A.R., Bannon M.V., Bahr J.L. Water-based single-walled nanotube-filled polymer composite with an exceptional low percolation threshold // Adv. Mater. 2004. V. 16. No. 2, P.150-153. (диспергирование зерен ПВХ в водной дисперсии УНТ, сушка и горячее прессование). Концентрация 0,04 об%.
3. Goldel A., Potschke P. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing Limited, 2011. P.587-620. (введение УНТ в двухфазные полимерные смеси).

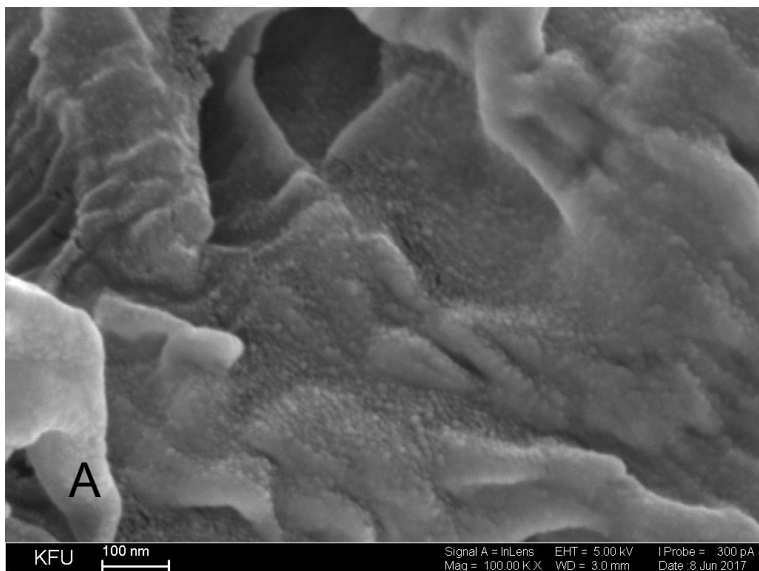


0,1% ОУНТ в ДОФ



10% ОУНТ в ДОФ

Для снижения статического электричества в линолеумах...



Микрофотографии поверхности хрупкого
скола экструдатов ПВХ-ДПК -образцов: А- без
модификатора; Б – с 0,1 м.ч. ОУНТ; С – с 0,01
м.ч. ОУНТ (масштаб 100 нм)

**Для увеличения степени наполнения полимеров
древесной мукой**

Эффекты наномодификации полимеров

Сравнительные свойства полиэтилена высокого давления
и композитов на его основе

Наименование свойств	Наименование материала				
	ПЭВД	ПЭВД+4,0% (мас.) монтмориллонита		ПЭВД+4,0% (мас.) органомодифицированного монтмориллонита	
		Показатели свойств	Изменение свойств	Показатели свойств	Изменение свойств
Модуль упругости при разрыве, ГПа	0,25	0,16	Снижение на 30%	0,4	Увеличение в 1,6 раза
Время остаточного горения, с	>60	30–40	Снижение в 1,5–2,0 раза	20	Снижение в 3–4 раза
Температура рабочая, °С	+60	+60	Без изменений	+80	Увеличение на 25%
Колебание усадки, %	1,0–2,5	0,8–2,0	Снижение на 20%	0,3–0,5	Снижение в 7 раз

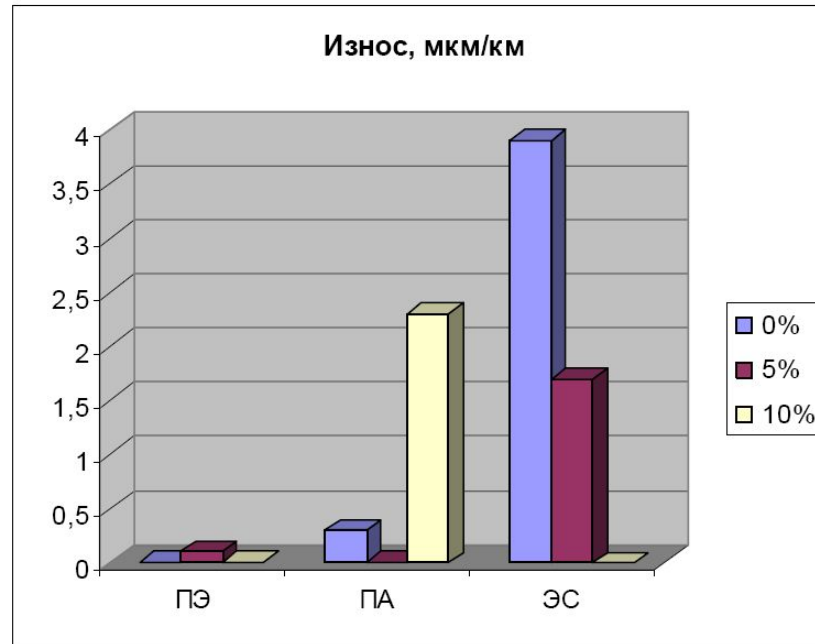
Свойства нейлона-6 и нанокompозита на основе нейлона-6

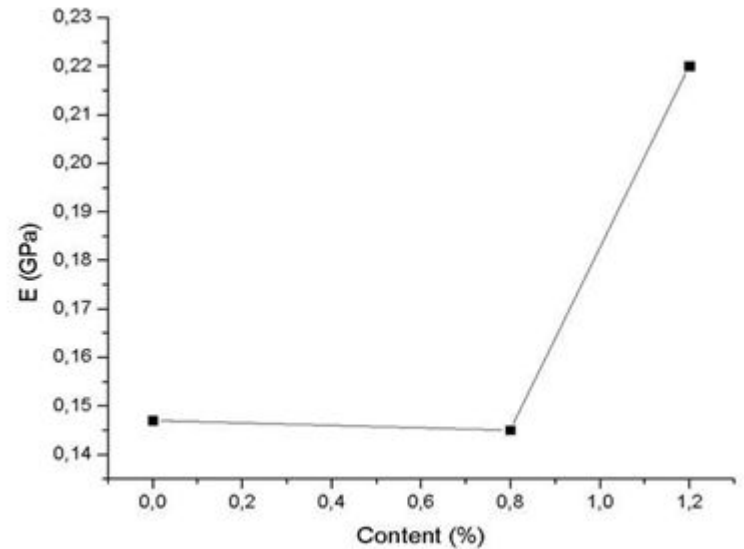
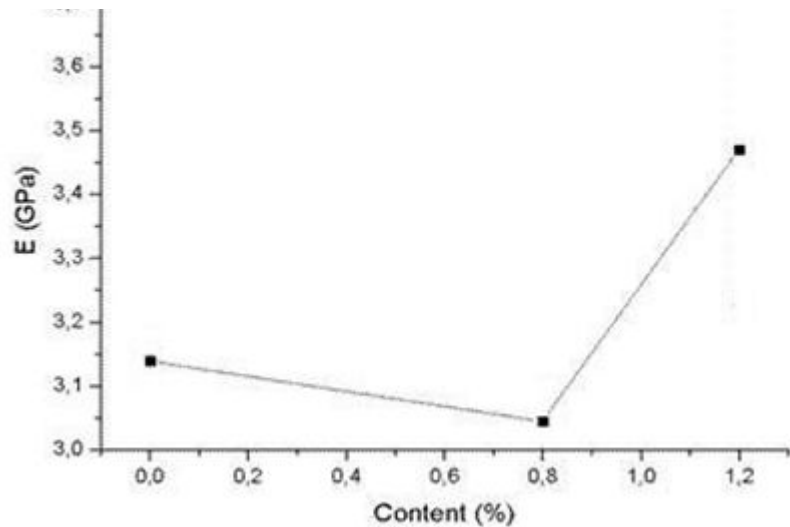
Полимерный материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Температура деформации, °С	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение, % (мас.)	Коэффициент линейного термического расширения
Нейлон-6	1,11	68,6	65	6,21	0,87	$13 \cdot 10^{-5}$
Нанокompозит на основе нейлона-6	1,87	97,2	152	6,06	0,51	$6,3 \cdot 10^{-5}$

Воздействие 6% наноглины на свойства гомополимера ПП

Тип ПП	Модуль упругости при изгибе, МПа		температура допустимой деформации, °С	
	Немодифицированный	нано-ПП	немодифицированный	нано-ПП
1	1145,4	2042,4	87	116
2	1193,7	1780,2	86	109
3	1593,9	2311,5	113	121

Влияние природы полимерной матрицы и концентрации нанонаполнителя





Зависимость а) модуля Юнга и б) микротвердости от процентного содержания УНТ

- создание композитов, модифицированных УНТ, требует их обязательного предварительного активирования (УЗ) в смеси с органическими растворителями;
- область оптимальных концентраций УНТ в композите лежит в диапазоне 0,4...0,8 % мас.;
- увеличение объема содержания УНТ выше 1 % мас. ведет к существенному снижению прочности композита;

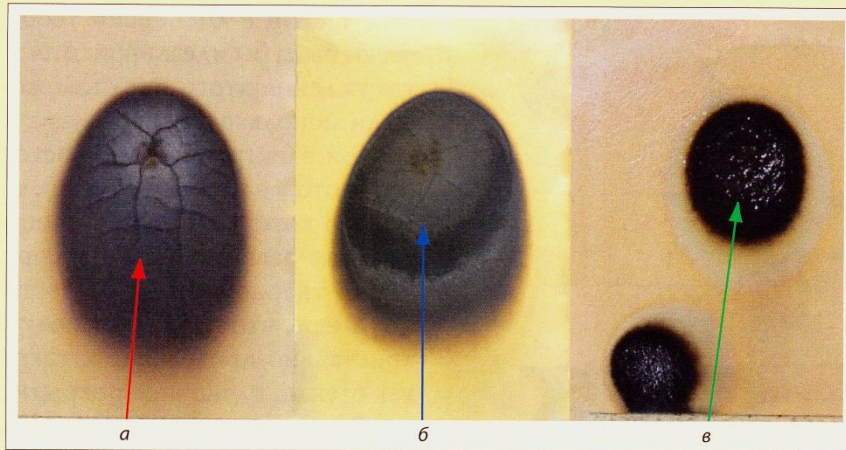
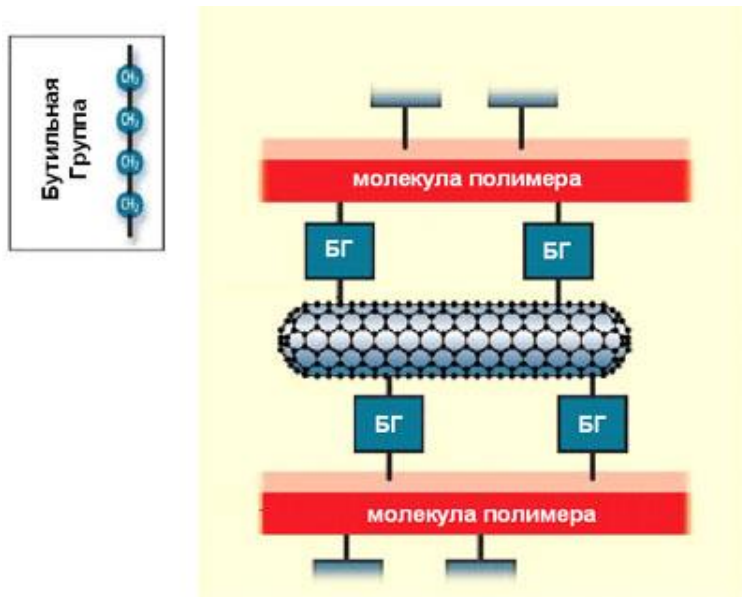


Рис. 4. Внешний вид образцов после испытания на огнестойкость:
a – без покрытия; *б* – с пленочным покрытием из стандартной полиуретановой дисперсии; *в* – с наномодифицированным пленочным покрытием, полученным из водной полиуретановой дисперсии

Наномодифицированная система имеет значительно более низкую скорость горения, чем обычные стандартные системы.

Функционализация нанотрубок



Схематическое изображение нанотрубки, встроенной между молекулами полимера, соединённой с ними с помощью бутильных групп (БГ). Взято из New Scientist, 18 September 2004, p. 18.

Плотность нанотрубок в 5 раз меньше, чем у стали, а прочность в десятки раз больше. Если между соседними макромолекулами полимерного материала поместить нанотрубку, связав её с ними углеводородными цепочками, то прочность данного участка материала приблизится к прочности нанотрубки. Таким образом, добавка нанотрубок в 0,6% даёт 4-х кратное увеличение прочности полимера. Считается, что, если нанотрубки будут занимать 10% объёма полимера, то прочность увеличится в 20 раз???

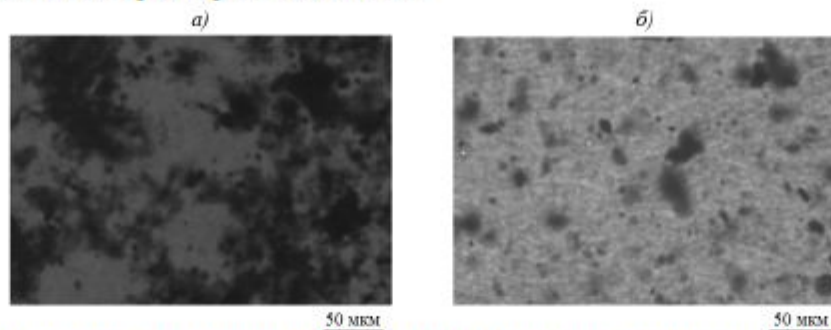


Рис. 6. Распределение нативных (а) и функционализированных аминогруппами (б) УНТ в расплаве полиамида

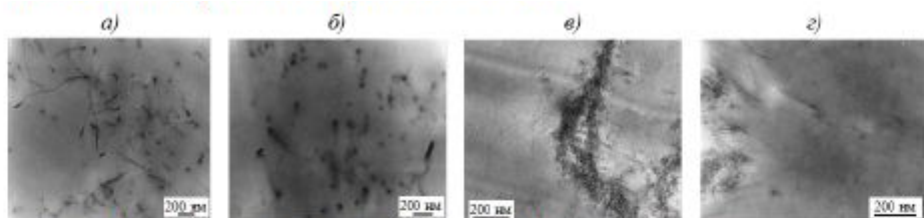


Рис. 10. Распределение по объему нанокompозита УНТ различных типов:
 а – МУНТ; б, г – соответственно МУНТ и ДУНТ, функционализированные аминными группами; в – ДУНТ

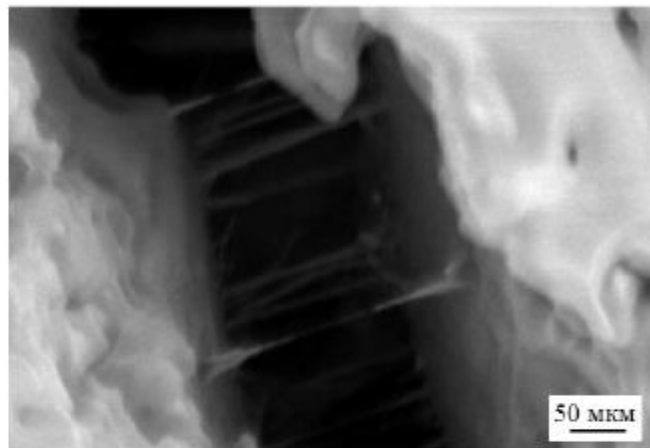
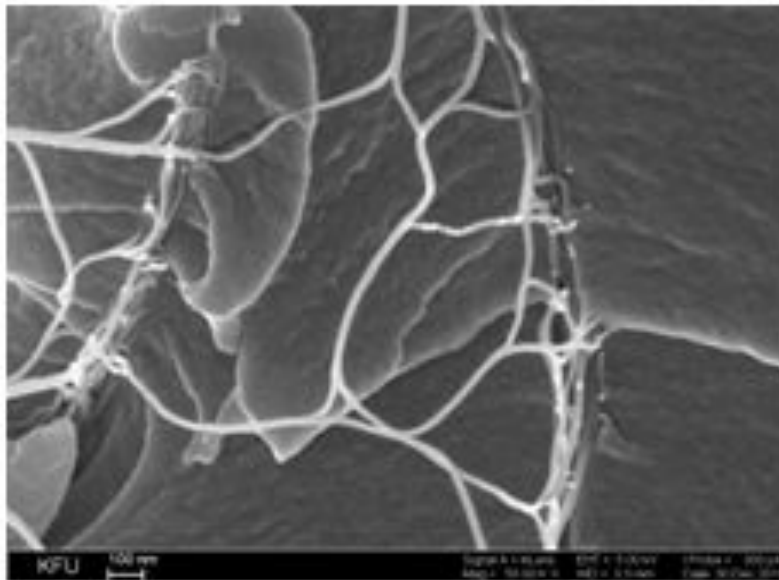
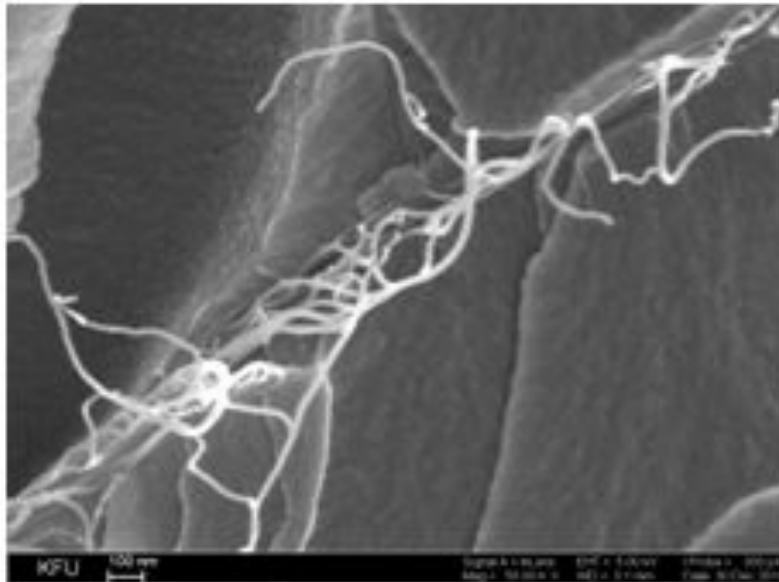


Рис. 11. Микрофотографии устья трещины.



Область, которую занимают УНТ, представляет собой область с существенно низкой степенью химической сшивки. Адсорбция макромолекул трубкой усиливает ее связь с матрицей, поэтому, несмотря на наличие большей дефектности структуры в модифицированных дибутилфталатом образцах, прочность их не снижается. Хрупкое разрушение происходит не по границе полимерная матрица - трубка. Последняя является своеобразным армирующим звеном в структуре отвержденного эпоксидного полимера.

Микрофотографии (СЭМ-изображения) поверхности хрупкого скола эпоксидных образцов с ОУНТ в присутствии 5(а) и 10 (б) м.ч. ДБФ (масштаб 100 нм)

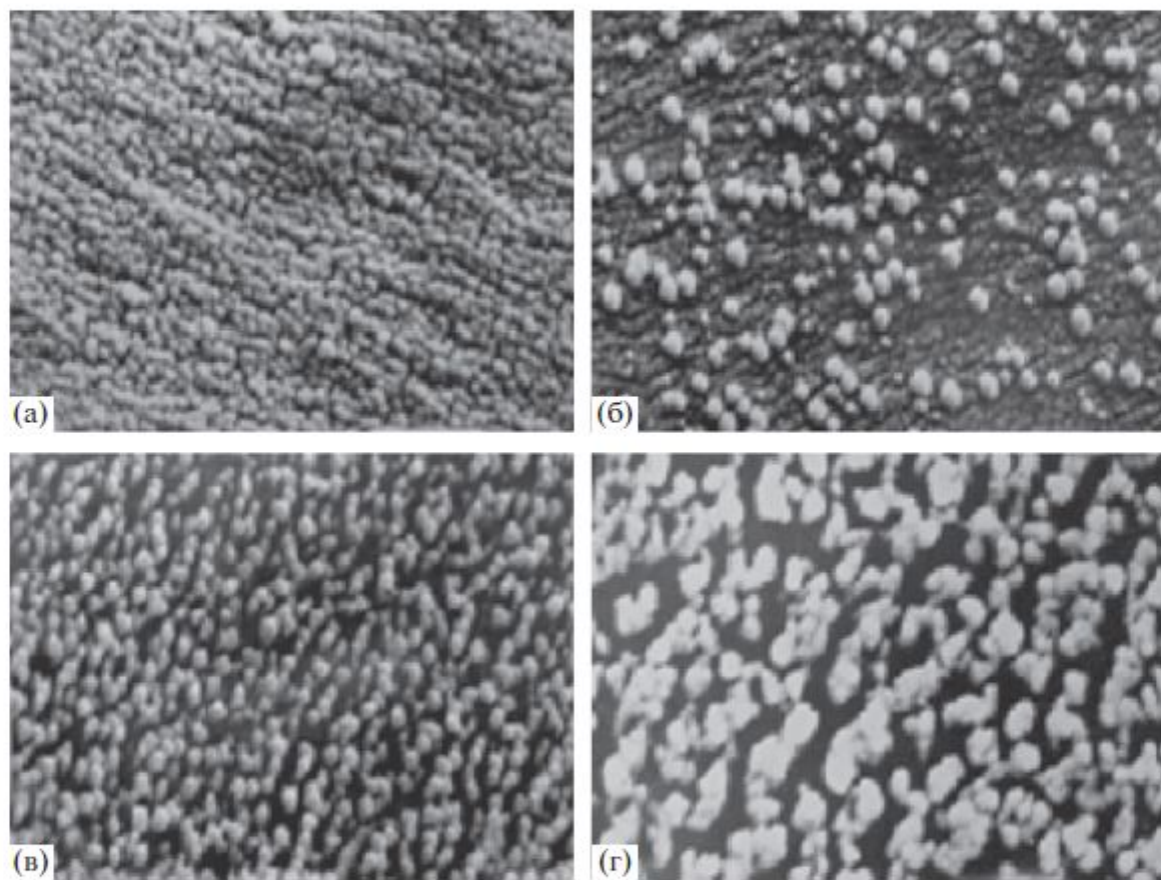
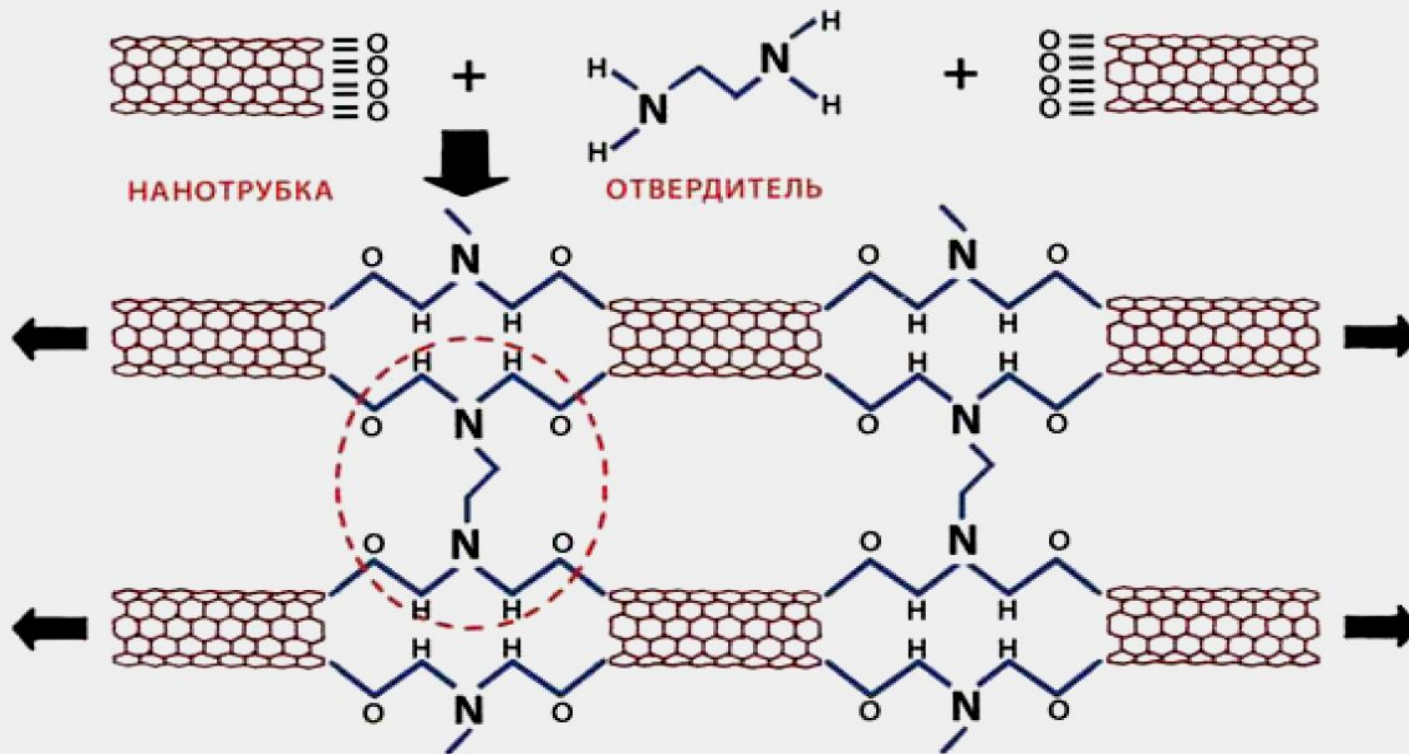


Рис. 9. СЭМ микрофотографии образцов эпоксидных композиций с содержанием карбоксилированных многослойных УНТ 0 (а), 0.01 (б), 0.10 (в) и 0.5 мас. % (г). Увеличение 20000. Данные [71].



Упрощенная схема химического взаимодействия модифицированных нанотрубок с кислородными окончаниями на торцах и специального отвердителя. Видно, что одна молекула отвердителя устанавливает химическую связь сразу с четырьмя нанотрубками, образуя единое соединение.

Вспененные полимерные нанокompозиты (фотография перегородки между ячейками)

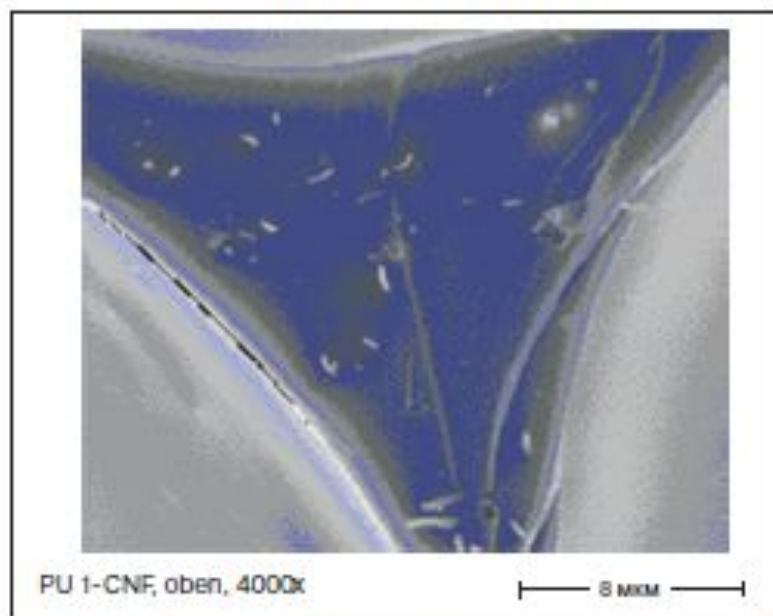


Рис. 7. Полученная с помощью растрового микроскопа фотография поверхности шлифа образца вспененного полиуретанового ПНКМ, содержащего 1 % масс. углеродных нановолокон

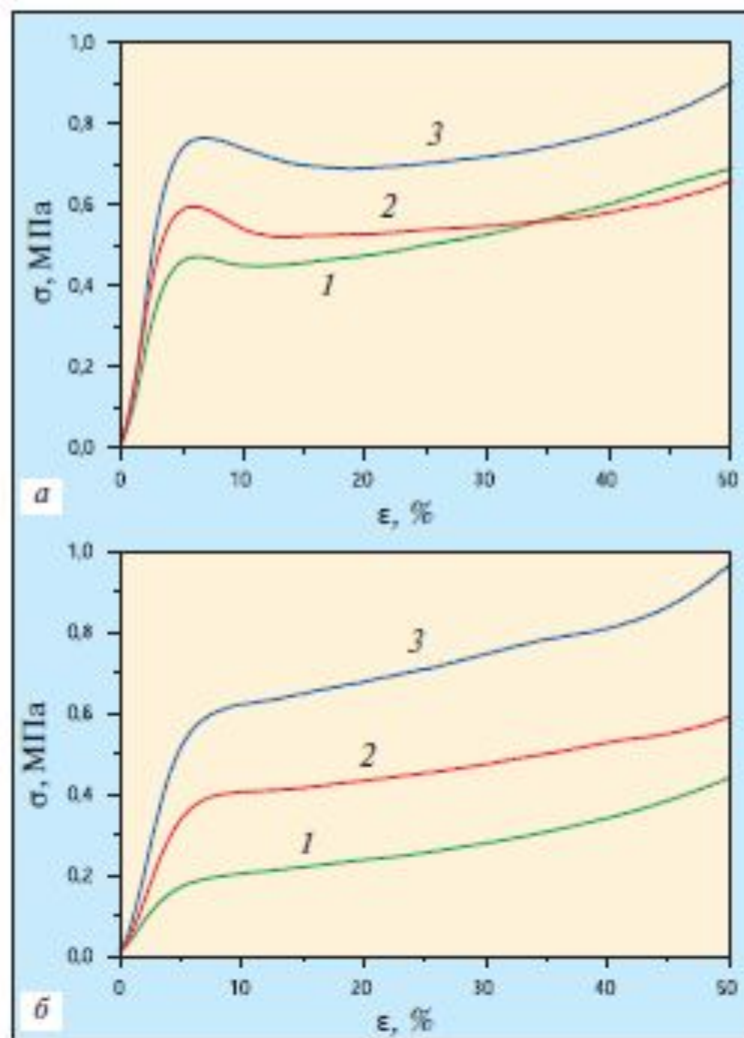
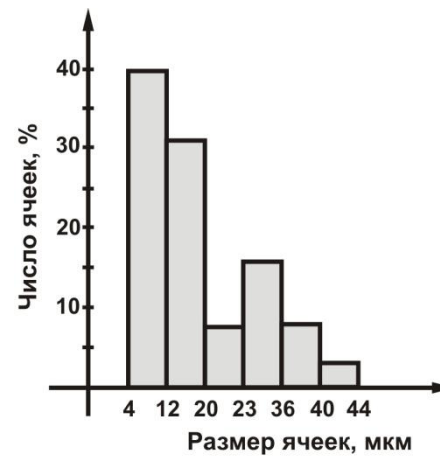
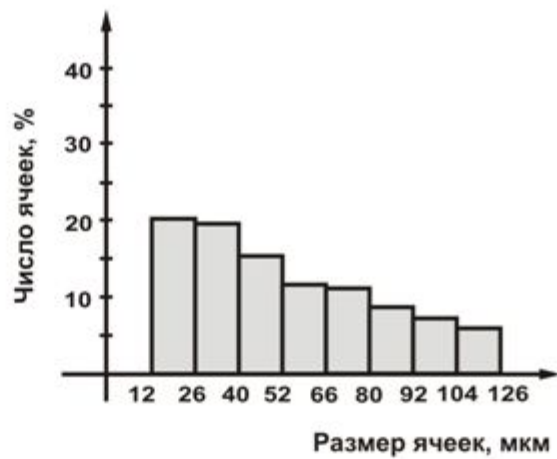
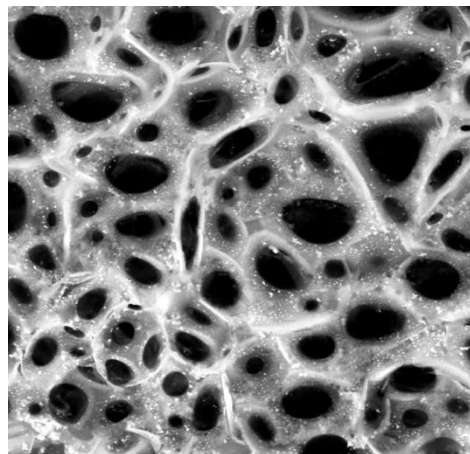
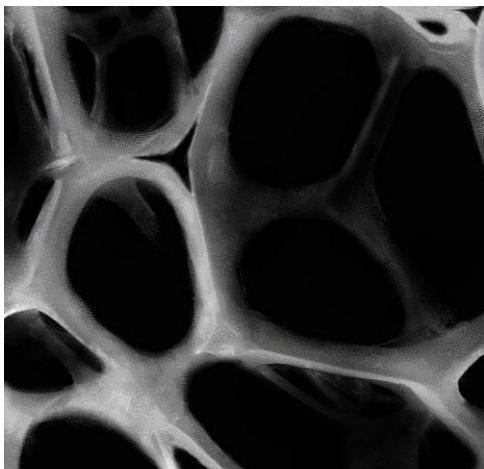
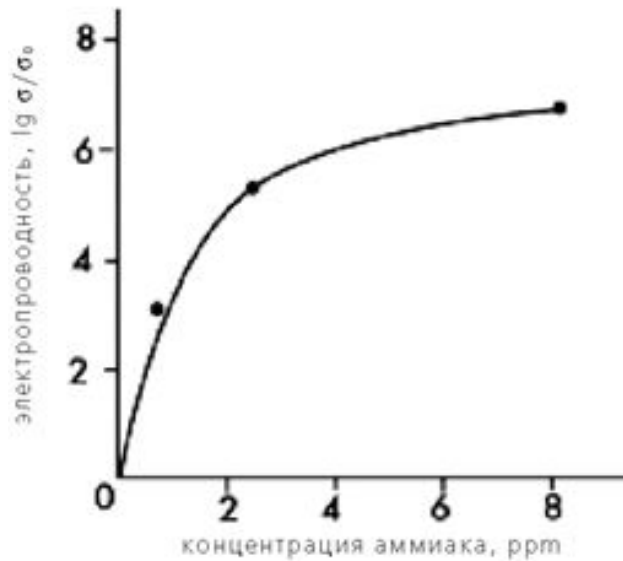


Рис. 8. Зависимости «напряжение σ – деформация ϵ » при температуре 120 °С для вспененных полиуретановых ПНКМ с содержанием нановолокон, равным 0 (1), 1 (2) и 2 % масс. (3), при их сжатии вдоль (а) и поперек (б) направления расширения пены

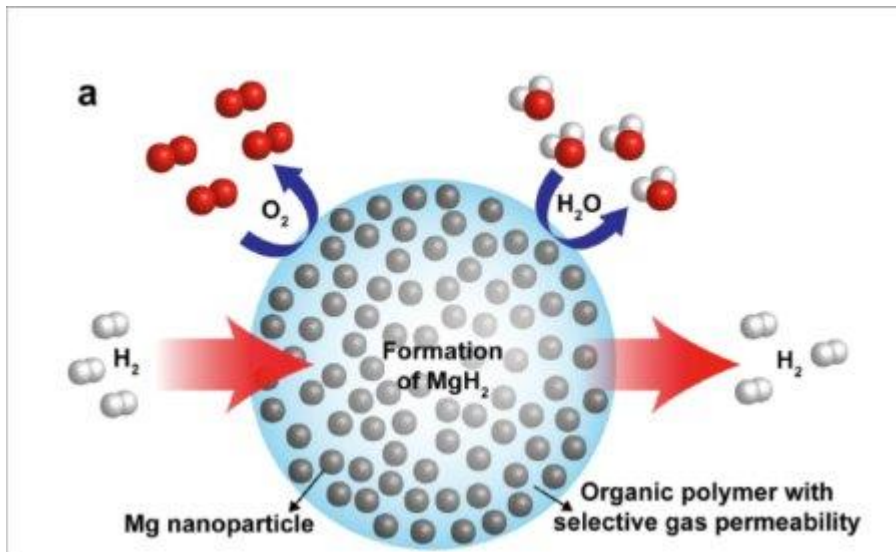
Карбамидные пенопласты (оптическая микроскопия)





Композитная пленка с наночастицами оксида свинца проявляет очень высокую чувствительность к аммиаку, содержащемуся в атмосфере. В его присутствии электрическая проводимость пленки меняется на несколько порядков величины в области концентраций аммиака, измеряемых миллионными долями. Эти изменения обратимы: если аммиак удалить из атмосферы, проводимость пленки возвращается к исходной величине.

Изменение относительной электропроводности пленки полисилилена, содержащей наночастицы оксида свинца, в зависимости от содержания аммиака в атмосфере.



При низком содержании металла наночастицы не взаимодействуют между собой, поскольку разделены матрицей. В этом случае электросопротивление максимально — $\sim 10^{12}$ Ом. Если концентрацию металла увеличить настолько, чтобы возникла перколяция — обмен зарядами между его наночастицами, сопротивление образцов может снизиться до 100 Ом.

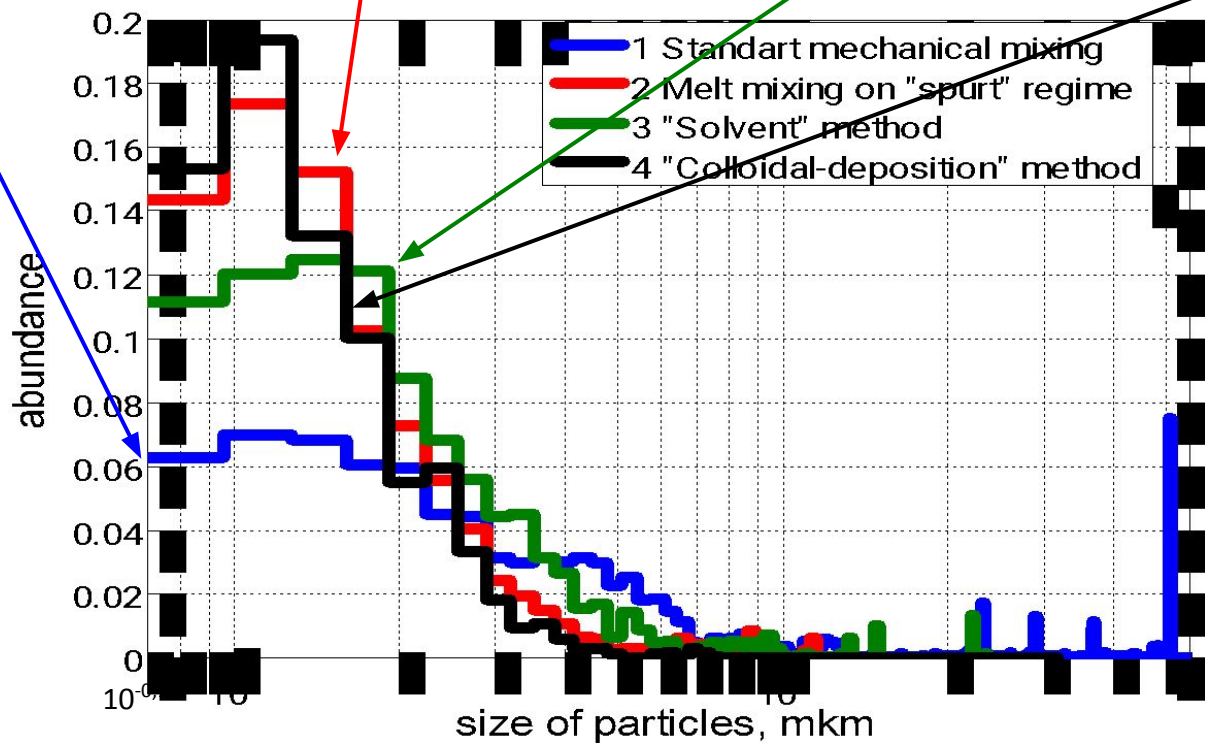
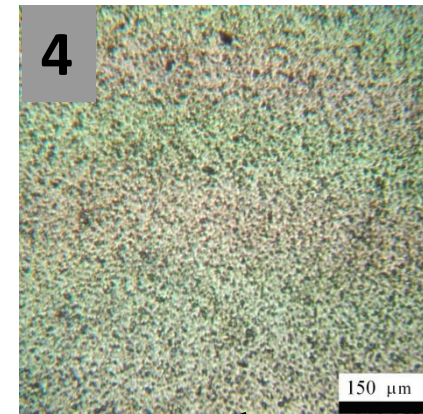
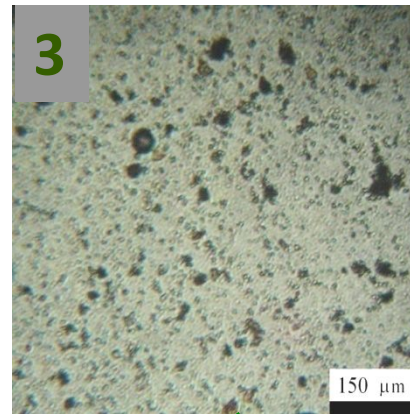
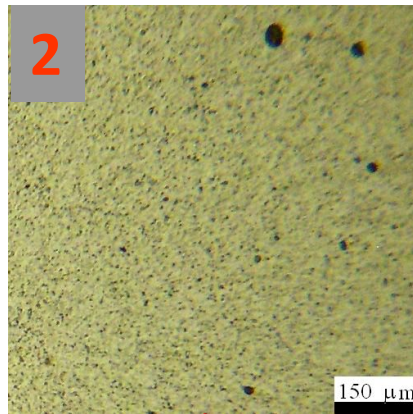
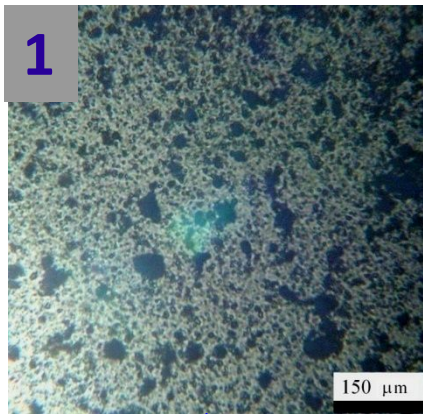
Материал состоит из наночастиц металлического магния, распределенного по матрице из полиметилметакрилата

Для разделения газов

ПРИМЕР МЕХАНИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ / РАСТВОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ (на примере сополимера стирола с акрилонитрилом и НА)

- 1 Традиционное механическое смешение;**
- 2 Смешение на режиме эластической турбулентности (СПУРТа), в котором развиваются нерегулярности потока, диспергирующие агломераты частиц;**
- 3 Распределение частиц наполнителя в растворе полимера в поле ультразвука с последующим получением плёнок из дисперсий методом полива;**
- 4 «Коллоидное» осаждение частиц наполнителя на поверхность полимера в инертной жидкой среде в поле ультразвука с последующим выделением композита фильтрацией, сушкой и формованием.**

САН+1% НА (оптический диапазон)



Таким образом, для наиболее полного описания свойств нанокompозита нужно учитывать следующие факторы:

- - компонентный состав композита (объемное содержание включений, физико-механические свойства фаз композита);
- - масштабные параметры структуры (характерные размеры наполнителей);
- - наличие межфазных зон и локальной концентрации напряжений в области нановключений;
- - характер адгезионного контакта матрицы и включений;
- - изотропную ориентацию включений в матрице;
- - характер накопления повреждений в композите при циклической нагрузке;
- - характер развития трещин в матрице с разномасштабными наполнителями;
- - критерий прочности композита должен учитывать разномасштабность структуры композита;
- - влияние температуры.

Области применения конструкций на основе нанокompозитов для строительства и инфраструктуры:

- Элементы силовых поясов и несущих систем мостовых конструкций
- Платформы
- Линии берегоукрепления
- Настилы пешеходных мостов
- Пешеходные переходы
- Конструкции мобильных сборно-разборных пешеходных мостов
- Быстровозводимые сооружения
- Настилы для автодорожных мостов, эстакад и дорог второго уровня



Пешеходный мост через железнодорожную платформу «Косино», выполненный из пултрузионных профилей, на основе гибридного нанокompозиционного связующего.

Пешеходный мост из профилей, полученных методом инфузионной пултрузии, на основе нанокompозиционного связующего. Мост находится в парке им. 50—летия Октября (м. Проспект Вернадского)



Прозрачные поручни углестеклопластикового моста в центре Сочи включают наноалмазы, а покрытие – углеродные волокна

ПРЕИМУЩЕСТВА И РИСКИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Ожидаемые выгоды от использования нанотехнологий:

- Новые методы диагностики и лечения заболеваний, новые лекарства
- Улучшение состояния окружающей среды за счет снижения материалоемкости изделий
- Создание компактных и мощных источников электрической энергии
- Революционные преобразования в компьютерной индустрии
- Расширение возможностей человеческого организма
- Улучшение защищенности граждан от неблагоприятных воздействий и т.д.

Ожидаемые риски от использования нанотехнологий:

- Проблемы с влиянием наноматериалов на здоровье
- Новые проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды
- Появление искусственной жизни с непонятными последствиями
- Увеличение рисков от терроризма
- Усиление гонки вооружений
- Безработица
- Увеличение риска вмешательств в личную жизнь

- Необходимость длительного срока работы;
- Разработка методик выделения и очистки «наноотходов»;
- Найти возможность повторного использования наноматериалов;
- Не стремиться к разработкам бесконтрольно;
- Необходимость серьезных исследований свойств наноматериалов.

Объем производства наночастиц

- ❖ Фуллерены C_{60} – 500 тонн/год
- ❖ Одностенные и многостенные углеродные нанотрубки
100 тонн/год
- ❖ Наночастицы кремния
и диоксида кремния
100 000 тонн/год
- ❖ Наночастицы оксида цинка – 20 тонн/год
- ❖ Наночастицы диоксида титана – 5000 тонн/год
- ❖ Наночастицы серебра 500 – тонн/год

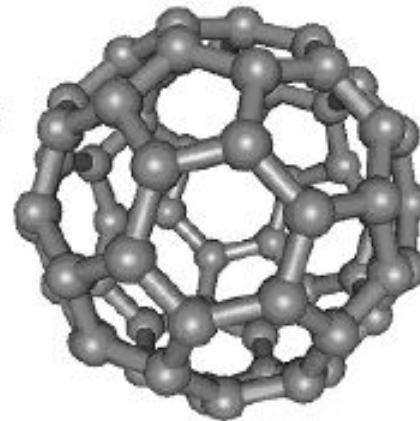




Схема воздействия строительных наноматериалов в течение жизненного цикла

- Необходимость длительного срока работы;
- Разработка методик выделения и очистки «наноотходов»;
- Найти возможность повторного использования наноматериалов;
- Не стремиться к разработкам бесконтрольно.
- Необходимость серьезных исследований свойств наноматериалов.