

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАПРАВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОСИСТЕМ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

^{1,2)}КОДОЛОВ В.И., ^{2,3)}ТРИНЕЕВА В.В.

¹⁾Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии Удмуртского научного центра УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34

²⁾Ижевский государственный технический университет, 426069, г.Ижевск, ул.Студенческая, 7

³⁾Институт прикладной механики УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Статья посвящена развитию представлений о самоорганизации наносистем при их формировании и при введении наночастиц в органические и неорганические среды, включая полимерные матрицы. Обсуждены возможности оценки активности получаемых наноструктур. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что среды «откликаются» на введение в них сверхмалых количеств наноструктур. Приведены результаты модификации неорганических и органических материалов сверхмалыми количествами металл/углеродных нанокомпозитов с использованием их тонкодисперсных суспензий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: металл/углеродные нанокомпозиты, нанореакторы полимерных матриц, уравнения Аврами, тонкодисперсные суспензии, ИК-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Известна классификация систем по размерному фактору [1], согласно которой рассматривают микрообъекты и микрочастицы размеров от 10^{-6} до 10^{-3} м; нанообъекты и наночастицы размером от 10^{-9} до 10^{-6} м; пикообъекты и пикочастицы с размерами от 10^{-12} до 10^{-9} м.

Если предположить, что имеет место корреляция энергий колебаний наночастиц с их размерами, и сопоставить эту энергию с соответствующей областью электромагнитных волн, то можно сказать, что энергетическое действие наноструктур попадает в энергетическую область протекания химических реакций. Явление самоорганизации систем относят [2] к области синергетики. Довольно часто, особенно в последнее время, появляются работы, например, работа Малинецкого [3], в которых считают, что нанотехнология основана на явлении самоорганизации метастабильных систем. Самоорганизация, как полагают [4], может осуществляться по диссипативному (синергическому) и по континуальному (консервативному) механизмам. При этом упорядочение системы может происходить за счет образования новых стабильных («усиливающих») фаз или за счет обеспечения роста существующей основной фазы. Это явление лежит в основе нарождающейся нанохимии. Ниже приведено одно из возможных определений нанохимии.

Нанохимия – это наука, изучающая наноструктуры и наносистемы в метастабильных «переходных» состояниях и процессы, протекающие с ними вблизи «переходного» состояния или в «переходном» состоянии с малыми энергиями активации.

Для осуществления процессов на основе представлений нанохимии необходимо направленное энергетическое воздействие на систему, в том числе с помощью поля химических частиц, для перехода из подготовленного состояния, близкого к «переходному», в состояние продукта процесса (в нашем случае, в наноструктуры или нанокомпозиты). Перспективным направлением в нанохимии является химия в нанореакторах. Нанореакторы можно уподобить своеобразным наноструктурам, представляющим собой ограниченные области пространства, в которых химические частицы ориентируются, создавая «переходное состояние» перед формированием желаемого нанопродукта. Нанореакторы имеют определенную активность, которая предопределяет создание соответствующего продукта. В случае формирования в нанореакторе наноразмерных частиц их форма и размеры могут быть зеркальным отражением формы и размеров нанореактора [5].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЛАГАЕМЫХ ПОДХОДОВ

Ранее нами [5] предложен параметр, названный наноразмерным интервалом (B), в котором наноструктуры проявляют свою активность. В зависимости от структуры и состава внутренних стенок нанореактора, расстояний между ними, формы и размера нанореактора формируются разные по активности наноструктуры. В качестве меры активности наноструктур, нанореакторов и наносистем предложено [1] соотношение поверхностной энергии с учетом толщины поверхностного слоя к объемной энергии. В этом случае получим абсолютную безразмерную характеристику (a) активности наноструктуры или нанореактора –

$$a = \frac{\varepsilon_s^0 d}{\varepsilon_v^0} \cdot \frac{N}{r(h)} = \frac{\varepsilon_s^0 d}{\varepsilon_v^0} \cdot \frac{1}{B}, \quad (1)$$

где $B = \frac{r(h)}{N}$; r – радиус тел вращения, в том числе полых; h – толщина пленки; N – число, изменяющееся в зависимости от формы наноструктуры. Параметр d характеризует толщину поверхностного слоя наноструктуры, а соответствующие энергии единицы поверхности и единицы объема определяются составом наноструктуры.

Возможна оценка относительной безразмерной величины активности (A) наноструктур и нанореакторов через относительные значения разности модулей поверхностной и объемной энергий к их сумме –

$$A = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_v}{\varepsilon_s + \varepsilon_v} = \frac{(\varepsilon_s^0 d)S - \varepsilon_v^0 V}{(\varepsilon_s^0 d)S + \varepsilon_v^0 V} = \frac{(\varepsilon_s^0 d / \varepsilon_v^0)S - V}{(\varepsilon_s^0 d / \varepsilon_v^0)S + V}. \quad (2)$$

В случае, если $\varepsilon_s \gg \varepsilon_v$, значение A стремится к единице. При условии $\varepsilon_s^0 d / \varepsilon_v^0 \approx 1$ уравнение для относительного значения активности упрощается следующим образом –

$$A \approx \frac{S - V}{S + V} = \frac{1 - B}{1 + B}. \quad (3)$$

Если принять то же условие для значения a , то относительную активность можно выразить через абсолютную активность –

$$A = \frac{a - 1}{a + 1}. \quad (4)$$

При этом, если $a \gg 1$, относительная активность стремится к единице.

Предлагаемая схема получения углеродметаллсодержащих наноструктур в нанореакторах полимерных матриц включает подбор полимерных матриц, содержащих функциональные группы. В качестве координирующих функциональные группы элементов выбраны 3d-металлы (железо, кобальт, никель, медь). Указанные элементы легко координируются с функциональными группами, содержащими кислород, азот, галогены. В зависимости от координирующей способности металла и условий получения наноструктур (в жидкой или твердой среде с минимальным содержанием жидкости) получают «зародыши» будущих наноструктур различных форм, размеров и состава. Целесообразно процессы координации и последующие окислительно-восстановительные (ОВ) процессы смоделировать с помощью аппарата квантовой химии, придерживаясь поэтапного рассмотрения в соответствии с запланированной схемой, например, схема, представленная на рис. 1. Вычислительный эксперимент проведен с использованием программных продуктов Gamess и HyperChem с визуализацией. Получение определенного результата вычислительного эксперимента проводится по стадиям. Любые превращения на начальных стадиях учитываются в последующих стадиях. Прогностические возможности вычислительного эксперимента состоят в определении вероятности образования наноструктур определенной формы при использовании соответствующих металлсодержащих и полимерных веществ, выявлении характера взаимодействий иона, атома, кластера металла или его соединения, фрагмента металлсодержащей фазы с фрагментами стенок нанореакторов.

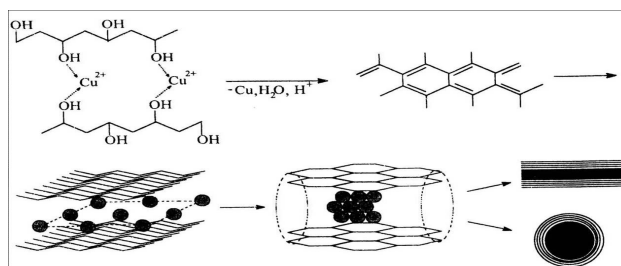


Рис. 1. Схема формирования медьуглеродных наноконпозитов при взаимодействии растворов медьсодержащих солей и поливинилового спирта с образованием кластеров меди в углеродных оболочках

С помощью квантово-химического моделирования определяются оптимальные размеры и форма внутренней полости нанореакторов, оптимальное соотношение металлсодержащих и полимерных компонентов для получения необходимых нанопродуктов. Наличие в полимерной матрице d металла приводит, в соответствии с результатами моделирования, к упорядоченному распределению его в матрице и к самоорганизации самой матрицы, как например, распределение атомов кластера серебра в фрагменте, имитирующем отвержденную эпоксидную смолу (рис. 2).

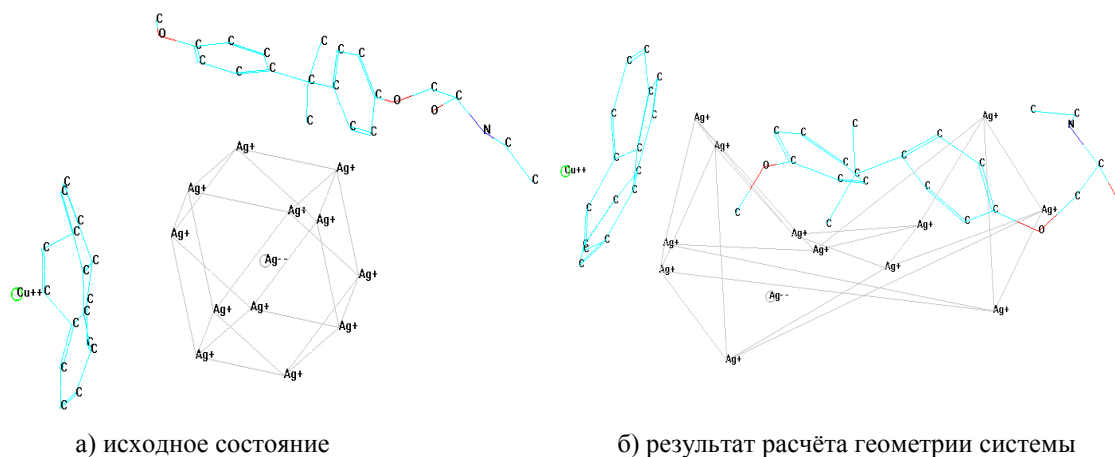


Рис. 2. «Растягивание» нанокристалла серебра в присутствии фрагмента наноструктуры и фрагмента отвержденной молекулы эпоксидной смолы ЭД-20

Из представленной модели видно, что нанокластер «растягивается» вдоль фрагмента отвержденной молекулы ЭД-20 с изменением положения наноструктуры так, что изогнутая графеновая плоскость из 16 атомов углерода устанавливается между ориентированными ионами серебра и ионом меди. Создается картина, которая может свидетельствовать об ориентации атомов серебра в фрагменте эпоксидного полимера. При этом в межслоевых пространствах и нанопорах полимерной фазы происходит ориентация металла, которая обуславливает дальнейшее направление процесса в сторону формирования металл/углеродного наноконпозита. Иначе говоря, в ходе процесса происходит зарождение и рост наноразмерных структур аналогично тому, что известно из физики макромолекул [6], в которой успешно применяют уравнения Аврами. Применение уравнений Аврами к процессам образования наноструктур ранее приведено в работах формирования упорядоченных форм макромолекул [6], образования углеродных наноструктур в электродуговом методе получения [7], при получении волокнистых материалов [8].

Как следует из уравнения Аврами –

$$1 - v = \exp(-k\tau^n), \quad (5)$$

где v – степень кристалличности; τ – продолжительность; k – величина, соответствующая удельной скорости процесса; n – число степеней свободы, изменяющееся от 1 до 6, множитель под экспонентой при продолжительности (времени) процесса связан со скоростью процесса.

В условиях изотермического роста «зародыша» упорядоченной системы можно принять, что активность нанореактора по отношению к протекающему процессу будет пропорциональна скорости процесса. Тогда доля образующегося продукта (W) в нанореакторе будет выражена уравнением –

$$W = 1 - \exp(-a\tau^n) = 1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_v}\tau^n\right) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_s^0 d}{\varepsilon_v^0} \cdot \frac{S}{V}\right)\tau^n\right], \quad (6)$$

где a – активность нанореактора; ε_s – поверхностная энергия, отражающая энергию взаимодействия реагентов со стенками нанореактора; ε_v – объемная энергия нанореактора; $\varepsilon_s^0 d$ – произведение энергии единицы поверхностного слоя на его толщину; ε_v^0 – энергия единицы объема нанореактора; S – поверхность стенок нанореактора; V – объем нанореактора.

В случае движения иона металла в нанореакторе с ОВ взаимодействием иона (моля) со стенками нанореактора установление равновесия превращения пары «металлсодержащая – полимерная фаза», по-видимому, можно описать уравнением –

$$zF\Delta\varphi = RT \ln K = RT \ln(N_p/N_r) = RT \ln(1-W), \quad (7)$$

где z – число электронов, участвующих в процессе; $\Delta\varphi$ – разность потенциалов на границе «стенка нанореактора – реакционная смесь»; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура процесса; K – константа равновесия процесса; N_p – число молей получаемого в нанореакторе продукта; N_r – число молей участвующих в процессе реагентов или атомов (ионов), заполнивших нанореактор; W – доля получаемого нанопродукта в нанореакторе.

В свою очередь, доля превращенных компонентов участвующих во взаимодействии фаз можно выразить уравнением, которое можно рассматривать как видоизмененное уравнение Аврами –

$$W = 1 - \exp\left[-\tau^n \exp\left(\frac{zF\Delta\varphi}{RT}\right)\right], \quad (8)$$

где τ – продолжительность процесса в нанореакторе; n – число степеней свободы, изменяющееся от 1 до 6.

В ходе ОВ процесса, сопряженного с процессом координации, изменяется характер химических связей. Поэтому возможно применение соотношений волновых чисел изменяющихся химических связей, как характеристику процесса формирования наноструктуры в нанореакторе –

$$W = 1 - \exp\left(-\tau^n \frac{\nu_{\text{нс}}}{\nu_{\text{кс}}}\right), \quad (9)$$

где $\nu_{\text{нс}}$ соответствует волновым числам начального состояния химических связей, а $\nu_{\text{кс}}$ – волновым числам изменившихся в ходе процесса химических связей.

Видоизмененные уравнения Аврами апробированы для прогнозирования продолжительности процессов получения металл/углеродных нанопленок в системе Cu – ПВС при 200 °C [10]. Рассчитанное время (2,5 ч) соответствует экспериментальной продолжительности получения углеродных нанопленок на кластерах меди.

Образующиеся наноструктуры в нанореакторах полимерных матриц можно представить как осцилляторы с достаточно большой частотой колебаний. Следует указать, что, согласно литературным сведениям [1], для наноструктур (фуллеренов и нанотрубок) характерно поглощение в области волновых чисел 1300-1450 см⁻¹. Эти значения волновых чисел соответствуют частотам в диапазоне 3,9-4,35·10¹³ Гц, т. е. области ультразвуковых частот.

Если среда, в которую помещается наноструктура, препятствует ее поступательному и вращательному движению, оставляя возможность только для колебательного движения, то поверхностную энергию наноструктуры можно отождествить с колебательной энергией –

$$\varepsilon_s \approx \varepsilon_k = m\nu_k^2/2, \quad (10)$$

где m – масса наноструктуры, а v_k – скорость колебаний наноструктуры. Зная массу наноструктуры, ее удельную поверхность и определив поверхностную энергию, легко найти скорость колебаний наноструктуры –

$$v_k = \sqrt{2\varepsilon_k/m}. \quad (11)$$

При условии сохранения только колебаний наноструктуры логично предположить, что амплитуда колебаний наноструктуры не должна превышать ее линейного наноразмера, т. е. $\lambda < r$. Тогда частота колебаний наноструктуры может быть найдена

$$v_k = v_k/\lambda. \quad (12)$$

Поэтому можно вычислить волновое число и сопоставить его с экспериментальными результатами, полученными из данных ИК-спектров.

Влияние наноструктур на среды и композиции рассматривалось с использованием квантово-химического моделирования [9]. Из сопоставления энергий взаимодействия производных фуллерена с кластерами воды, приведенных в данной работе, следует, что увеличение взаимодействий в водной среде под влиянием наноструктуры достигается только при участии во взаимодействии гидроксифуллерена. Причем изменения энергии отражают колебательный процесс с периодическими усилениями и затуханиями взаимодействий. Результаты проведенного моделирования могут свидетельствовать, что передача влияния наноструктур на молекулы в водной среде возможна при близости или совпадении колебаний химических связей в наноструктуре и в среде. Процесс влияния наноструктур на среды носит колебательный характер и связан с определенной ориентацией частиц в среде подобно тому, как ориентируются реагенты в нанореакторах полимерных матриц. Для описания данного процесса целесообразно ввести такие критические параметры, как критическое содержание наночастиц, критическое время и критическая температура [10]. Рост числа наночастиц обычно приводит к увеличению числа N . Причем возможна ситуация, когда при превышении критического значения n , величина N становится много больше числа активных наночастиц. Увеличение температуры выше критического значения приводит к нарушению процессов самоорганизации в модифицируемой композиции и снижению влияния наноструктур на среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металл/углеродных нанокомпозитов. На основе теоретических представлений схема синтеза металл/углеродных нанокомпозитов включает две стадии. На первой стадии осуществляется подготовка нанореакторов в выбранных полимерных матрицах и заполнении их металлсодержащей фазой. В качестве полимерных матриц предложено использовать поливиниловый спирт, поливинилацетат и поливинилхлорид, отличающиеся по степени кристалличности, соотношению функциональных групп, степени набухания и размерами межслойных пространств. Металлсодержащая фаза представляет собой хлориды или оксиды таких $3d$ -металлов, как Fe, Co, Ni, Cu; возможно также использование металлургической пыли. При использовании в качестве металлсодержащей фазы хлоридов металлов на первой стадии смешиваются водные растворы солей и полимеров (ПВС или ПВА). При смешении изменяется цвет в соответствии с образовавшимися комплексами и при удалении воды образуются ксерогели в виде цветных пленок. В случае применения на первой стадии оксидов металлов используется механохимический процесс в присутствии активной среды (воды или водных растворов кислот или оснований). В конечном итоге получают также цветные ксерогели. Для исследования процессов на первой стадии применяют оптическую просвечивающую микроскопию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию, атомную силовую микроскопию (АСМ). С помощью АСМ для соответствующих сочетаний «полимер – металлсодержащая фаза» определяются размеры, форма и энергетические характеристики нанореакторов [11, 12]. В зависимости от металла, участвующего в координации, структура и рельеф поверхности ксерогелей меняется. Сравнение картин фазового контраста на соответствующих пленках свидетельствует о большей концентрации протяженных полярных

структур в пленках, содержащих медь, по сравнению с пленками, содержащими никель и кобальт (рис. 3). Обработка картин фазового контраста с выявлением областей энергетического взаимодействия кантилевера с поверхностью по сравнению с фоном дает практически аналогичный результат, что просвечивающая оптическая микроскопия. Механизм образования заполненных металлами нанореакторов выяснен с помощью ИК-спектроскопии в работе [11].

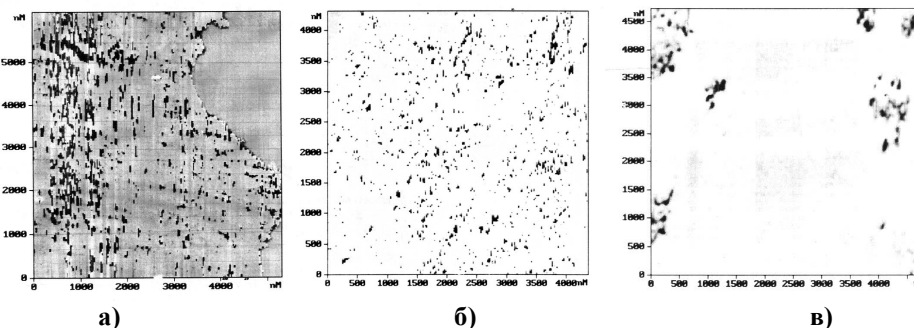


Рис. 3. Картины фазового контраста поверхностей ПВС, содержащих медь (а), никель (б) и кобальт (в)

Таким образом, на первой стадии происходит координация металла металлсодержащей фазы и соответствующая ориентация в нанореакторе.

На второй стадии необходимо дать соответствующий энергетический импульс, чтобы перевести образовавшееся «переходное состояние» в металл/углеродный нанокompозит определенного размера и формы. Для определения температурных интервалов, в которых проходит структурирование, используется ДТА-ТГ исследование. Установлено, что в температурном интервале, не превышающем

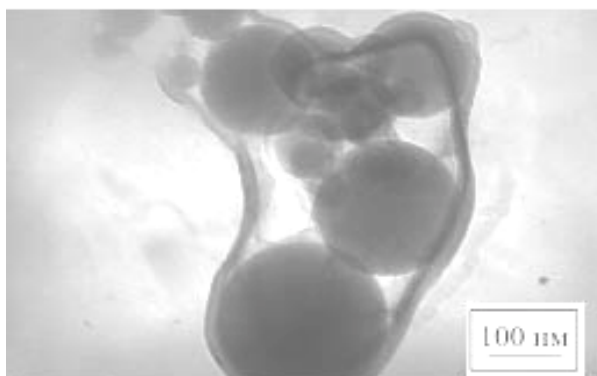


Рис. 4. Микрофотография (просвечивающая электронная микроскопия), отражающая момент сворачивания нанопленки на металлических наночастицах

200 °С, на металлических или металлоксидных кластерах образуются нанопленки, в т.ч. состоящие из углеродных волокон, ассоциированных с металлсодержащей фазой. При повышении температуры до 400 °С формируются трехмерные наноструктуры, имеющие различные формы в зависимости от координирующей способности металла. В этом случае происходит сворачивание нанопленок, что зафиксировано на рис. 4. Для исследования процессов на второй стадии получения металл/углеродных нанокompозитов применяются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия.

Подготовка пробы для ИК-спектроскопического исследования осуществлялась смешиванием в агатовой ступке порошка металл/углеродного нанокompозита с 1 каплей вазелинового масла до получения однородной пасты с последующим исследованием полученной пасты на приборе. В связи с использованием при съемке спектров вазелинового масла можно ожидать появление сильных полос в области $2750 - 2950 \text{ см}^{-1}$. Исследовано два вида нанокompозитов, которые находят достаточно широкое применение при модификации различных полимерных материалов. Это медь/углеродный нанокompозит и никель/углеродный нанокompозит, характеристики которых приведены ниже. В свою очередь, тестирование полученных нанопорошков осуществляется с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, электронной микродифракции, лазерного анализатора, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии.

Применяемый способ синтеза металл/углеродных нанокompозитов обладает следующими преимуществами:

- 1) Оригинальность постадийного способа получения металл/углеродных нанокompозитов с промежуточной оценкой влияния состава исходной смеси на их свойства.
- 2) Широкое применение независимых современных экспериментальных и теоретических методов анализа для контроля технологического процесса.
- 3) Разработанная технология в зависимости от условий проведения процесса позволяет синтезировать широкий круг металл/углеродных нанокompозитов.
- 4) Процесс не требует использования инертной или восстановительной атмосферы и специально приготовленных катализаторов.
- 5) Метод получения металл/углеродных нанокompозитов позволяет применять вторичное сырье.

Приготовление тонкодисперсных суспензий. Для подбора компонентов тонкодисперсных суспензий с помощью квантово-химического моделирования по схеме, описанной ранее [5], предварительно определяется возможность взаимодействия компонента модифицируемого материала (или его растворителя, или поверхностно-активного вещества) с металл/углеродным нанокompозитом. Приготовление суспензий производится диспергированием нанопорошка в ультразвуковом диспергаторе. Контроль устойчивости тонкодисперсной суспензии осуществляется с помощью нефелометра и лазерного анализатора. Определение воздействия на соответствующие среды, участвующие в образовании тонкодисперсной суспензии или золя, производится с помощью ИК-спектроскопии. В качестве примера ниже приведена краткая методика получения тонкодисперсной суспензии на основе полиэтилен-полиамина. Тонкодисперсные суспензии металл/углеродного нанокompозита получены смешением нанопорошка с полиэтиленполиамином (ПЭПА) с последующей ультразвуковой обработкой на установках Сапфир УЗВ и УЗТА-0,2/22-ОМ. Исследования полученных суспензий проведены с помощью метода ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрофотометр ФСМ 1201).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика полученных нанокompозитов. Под металл/углеродным нанокompозитом понимается наноструктура, содержащая кластеры металла, стабилизированные в углеродных нанопленочных структурах. Углеродная фаза может быть в виде пленочных структур или волокон. Частицы металла ассоциированы с углеродной фазой. Наночастицы металла в композите в основном имеют формы, близкие к сферической или цилиндрической. Вследствие стабилизации и ассоциации наночастиц металла с углеродной фазой химически активные частицы металла стабильны на воздухе и при нагреве, так как образуется прочный комплекс наночастиц металла с матрицей углеродного материала. Результаты тестирования полученных нанокompозитов приведены в табл. 1.

Описанные выше нанокompозиты исследованы с помощью ИК-спектроскопии по методике, приведенной выше. В данной работе обсуждаются ИК-спектры Cu/C и Ni/C нанокompозитов (рис. 5), которые находят более широкое применение в качестве модификаторов материалов.

На ИК-спектрах (рис. 5) двух нанокompозитов зафиксированы общие области поглощения ИК-излучения. В дальнейшем оценка проводилась тех полос, которые проявляются на спектрах и имеют наибольшую относительную площадь. Наблюдается отличие в интенсивности и количестве полос поглощения в области $1300 - 1460 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает различную структуру композитов. В области $600 - 800 \text{ см}^{-1}$ отмечены полосы очень слабой интенсивности, которые могут быть отнесены к колебаниям двойных связей (точнее π -электронов), скоординированных с металлами. В случае Cu/C нанокompозита слабое поглощение отмечено при 720 см^{-1} . В случае Ni/C нанокompозита, кроме этого поглощения появляется поглощение еще при 620 см^{-1} .

Таблица 1

Характеристика металл/углеродных нанокомпозитов (Met/C НК)

Тип Met/C НК	Cu/C	Ni/C	Co/C	Fe/C
Состав Met(%) : C(%)	50/50	60/40	65/35	70/30
Плотность, г/см ³	1,71	2,17	1,61	2,1
Средний размер, нм	20(25)	11	15	17
Удельная поверхность, м ² /г	160 (средняя)	251	209	168
Форма наночастиц металла	близка к сферической, есть додекаэдры	есть сферы и стержни	нанокристаллы	близка к сферической
Форма углеродной фазы (оболочки)	нановолокна, ассоциированные с металлической фазой, образующие нанопокртия	нанопленки, свернутые в нанотрубки	нанопленки, ассоциированные с нанокристаллами металлсодержащей фазы	нанопленки, образующие с металлсодержащей фазой нанобусы
Атомный магнитный момент (эталон), μB	0,0	0,6	1,7	2,2
Атомный магнитный момент (нанокомпозит), μB	0,6	1,8	2,5	2,5

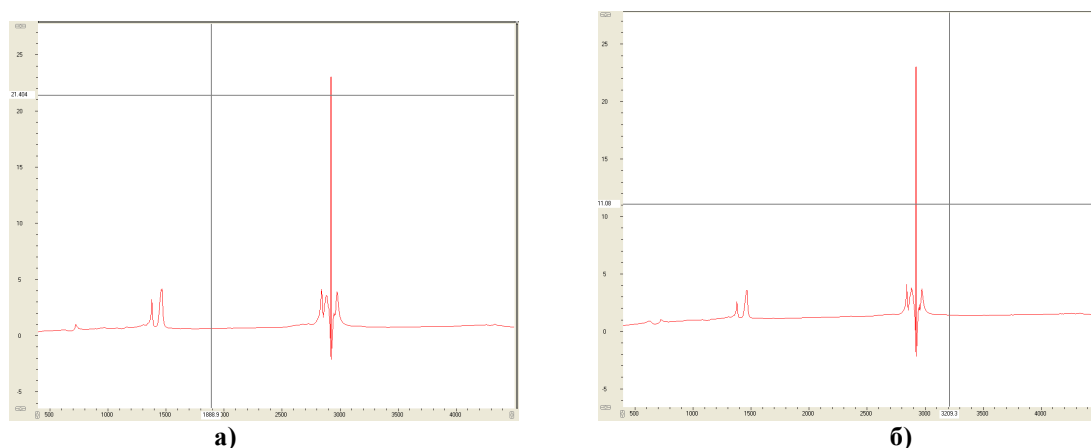


Рис. 5. ИК-спектры порошка медь/углеродного нанокомпозита (а), никель/углеродного нанокомпозита (б)

В ИК-спектре медь/углеродного нанокомпозита отмечены две полосы, имеющие высокую относительную площадь: при 1323 см^{-1} (относительная площадь – 9,28) и при 1406 см^{-1} (относительная площадь – 25,18). Эти полосы можно отнести к скелетным колебаниям полиариленовых колец.

В ИК-спектре никель/углеродного нанокомпозита в большей степени проявляется полоса при 1406 см^{-1} (относительная площадь – 14,47).

Согласно проведенным исследованиям методом просвечивающей электронной микроскопии для медь/углеродного нанокомпозита характерно формирование углеродных нанопленочных структур, состоящих из углеродных нитей. В отличие от него в никель/углеродном нанокомпозите формируются углеродные волокнистые структуры, в том числе нанотрубки. В области $2800 - 3050\text{ см}^{-1}$ находятся несколько полос поглощения, которые приписывают валентным колебаниям С-Н связей в ароматических и алифатических соединениях. Эти полосы поглощения связаны с наличием в пробе вазелинового масла. Наличие металла в композите сложно выявить, так как металл стабилизирован в углеродной наноструктуре. Вместе с тем следует отметить, что нанокомпозиты, по-видимому, неодинаково влияют на структуру вазелинового масла. Интенсивности и количество полос для Cu/C и Ni/C нанокомпозитов разные:

а) для медь/углеродного нанокомпозита в указанной области пять полос, а суммарная интенсивность соответствует по относительной площади – 64,63;

б) для никель/углеродного нанокомпозита в той же области четыре полосы с суммарной интенсивностью (относительной площадью) – 85,6.

Характеристика тонкодисперсных суспензий металл/углеродных нанокompозитов. С помощью лазерного анализатора определены распределения наночастиц в водных, спиртовых и водно-спиртовых суспензиях, которые приготовлены по приведенному выше способу. На рис. 6 приведены картины распределения медь/углеродного нанокompозита в средах, отличающихся по полярности и диэлектрической проницаемости.

Из сравнения рисунков видно, что ультразвуковое диспергирование одного и того же нанокompозита в разных по полярности средах приводит к изменениям в картинах распределения его наночастиц. В водной среде средний размер Cu/C нанокompозита составляет 20 нм, а в спиртовой среде этот размер становится больше на 5 нм.

Из предположения, что полученные нанокompозиты можно рассматривать как осцилляторы, передающие свои колебания на молекулы среды, целесообразно определить насколько существенно изменится

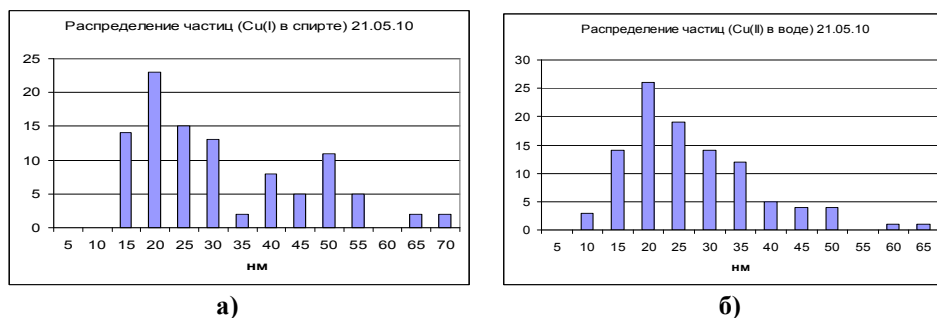


Рис. 6. Распределение медь/углеродных нанокompозитов в спирте (а), в воде (б)

ИК-спектр жидкой среды, например, полиэтиленполиамина, который применяется в качестве отвердителя в ряде полимерных композиций, при введении в нее малых и сверх малых количеств нанокompозита. На ИК-спектрах зафиксировано изменение интенсивности при введении металл/углеродного нанокompозита в сравнении с чистой средой (ИК-спектры среды приведены на рис. 7). Интенсивности ИК-полос поглощения непосредственно связаны с поляризацией химических связей при изменении их длины, валентных углов при деформационных колебаниях, то есть при изменении нормальных координат молекулы.

При введении наноструктур наблюдается изменение площади и интенсивности полос поглощения, что свидетельствует о координационных взаимодействиях и влиянии наноструктур на среду (рис. 8, 9).

Особое внимание в спектре ПЭПА необходимо обратить на пик 1598 см^{-1} , относящийся к деформационным колебаниям связи N-H, водород в составе которой способен участвовать в различных реакциях координации и обмена.

В спектрах присутствуют волновые числа, характерные для симметричных $\nu_s(\text{NH}_2)$ 3352 см^{-1} и асимметричных $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ 3280 см^{-1} колебаний аминных групп. Присутствует ряд волновых чисел, которые относят к симметричным $\nu_s(\text{CH}_2)$ 2933 см^{-1} и асимметричным валентным $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 2803 см^{-1} , деформационным веерным колебаниям $\nu_d(\text{CH}_2)$ 1349 см^{-1} метиленовых групп, деформационным колебаниям NH $\nu_d(\text{NH})$ 1596 см^{-1} и NH_2 $\nu_d(\text{NH}_2)$ 1456 см^{-1} групп. Ярко выражены колебания скелетных связей при $\nu(\text{CN})$ $1059\text{--}1273\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CC})$ 837 см^{-1} . Анализ интенсивностей ИК-спектров ПЭПА и тонкодисперсных суспензий металл/углеродных нанокompозитов на ее основе показал значительное изменение интенсивностей аминных групп дисперсионной среды (для $\nu_s(\text{NH}_2)$ в 1,26 раза, а для $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ примерно в 50 раз).

Подобные проявления предположительно связаны с распространением влияния колебаний наночастицы на среду с последующими процессами структурирования и стабилизации системы. Под действием наночастицы происходит изменение среды, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии (изменением интенсивности полос поглощения в ИК-области). Плотность, диэлектрическая проницаемость, вязкость среды являются определяющими параметрами получения тонкодисперсной суспензии с равномерным распределением частиц по объему.

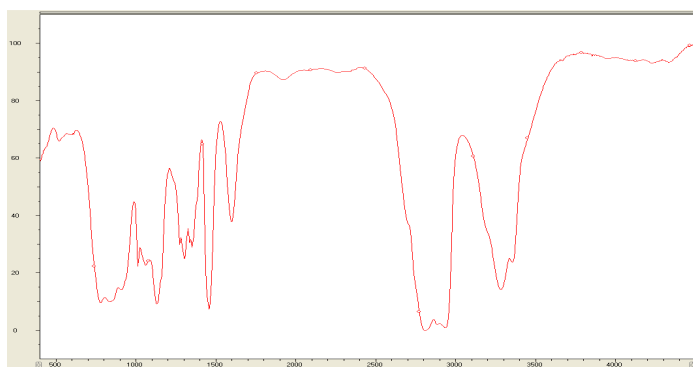


Рис. 7. ИК-спектр полиэтиленполиамин

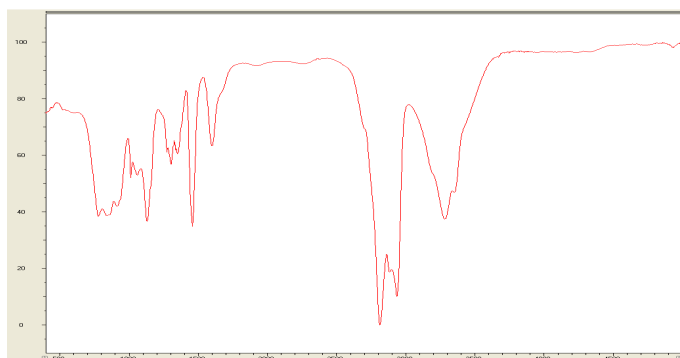


Рис. 8. ИК-спектр тонкодисперсной суспензии медь/углеродного нанокompозита в среде полиэтиленполиамин (ω (НК) = 1 %)

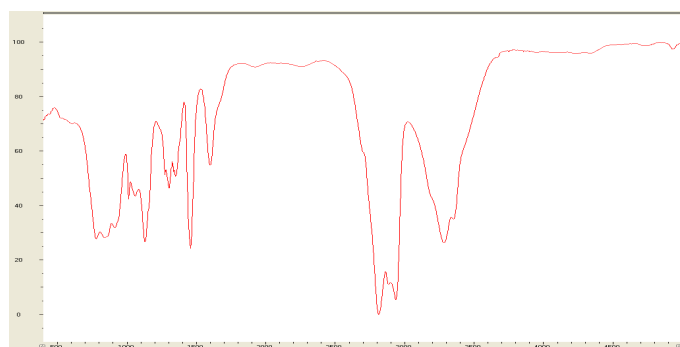


Рис. 9. ИК-спектр тонкодисперсной суспензии никель/углеродного нанокompозита в полиэтиленполиамине (ω (НК) = 1 %)

эпоксидных компаундов и клеев на основе эпоксидных смол применяются среды на основе полиэтиленполиамин, изометилтетрагидрофталевого ангидрида, толуольные и спирто-ацетоновые растворы. Для модификации поликарбонатов и производных полиметилметакрилата используются дихлорэтановые и дихлорметиленовые среды. Для модификации поливинилхлоридных композиций и композиций на основе фенолформальдегидных и фенольнокаучуковых полимеров применяют среды на основе спирта и ацетона. С использованием указанных сред для конкретных композиций изготовлены тонкодисперсные суспензии металл/углеродных нанокompозитов. В ИК-спектрах всех изученных суспензий отмечено существенное изменение интенсивностей поглощения, особенно в областях волновых чисел, близких к соответствующим колебаниям нанокompозитов. Вместе с тем найдено, что эффекты влияния нанокompозитов на жидкие среды (тонкодисперсные суспензии) со временем уменьшаются и активность соответствующих суспензий падает. Продолжительность сохранения надлежащей активности нанокompозитов в зависимости вида нанокompозита и природы основной среды (жидкой фазы, в которой диспергируют нанокompозиты) меняется от 24 часов до месяца. Например, на рис. 10 приведен ИК-спектр

При этом, скорость структурирования и соответственно стабилизация системы непосредственно зависит от распределения по размерам частиц в суспензии. При широком диапазоне распределения частиц по размерам, частота колебаний разных по размеру наночастиц может значительно различаться, в связи с этим, вероятно нарушение в передачи влияния системы наночастиц на среду (изменение среды со стороны одних частиц может нивелироваться другими). При узком диапазоне распределения наночастиц по размерам возможно структурирование и стабилизация системы. Подобные процессы при последующем совмещении компонентов положительно повлияют на процессы структурирования и самоорганизации конечной композиционной системы, определяя физико-механические характеристики отвержденной или твердой композиционной системы.

Эффекты влияния наноструктур при их введении в жидкие среды зависят от вида наноструктур, их содержания в среде, природы среды. В зависимости от модифицируемого материала используются тонкодисперсные суспензии наноструктур на основе различных сред. В качестве таких сред для модификации силикатных, гипсовых, цементных и бетонных композиций используются вода и водные растворы поверхностно-активных веществ, пластификаторов, пенообразователей (в случае модификации пенобетонов). Для модификации

суспензии железо/углеродного нанокompозита на основе водного раствора лигносульфоната натрия в сравнении с ИК-спектром водного раствора указанного поверхностно-активного вещества. Как видно из сравнения, при введении в раствор нанокompозита и ультразвуковом диспергировании интенсивность полос в спектре значительно возрастает. Наблюдается также сдвиг полос в областях $1100 - 1300 \text{ см}^{-1}$, $2100 - 2200 \text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать о взаимодействии лигносульфоната натрия с нанокompозитом. Однако наблюдаются колебания интенсивностей полос с чередованием «уменьшение – увеличение», например, спектры 3, 4. Поскольку устойчивость суспензии, оцененная по оптической плотности, составляет 30 дней, на время съемки ИК-спектров активность нанокompозита остается еще достаточно высокой. Можно ожидать, что эффект от модифицирования такой суспензией пенобетона будет выявлен при введении даже 0,001 % нанокompозита.

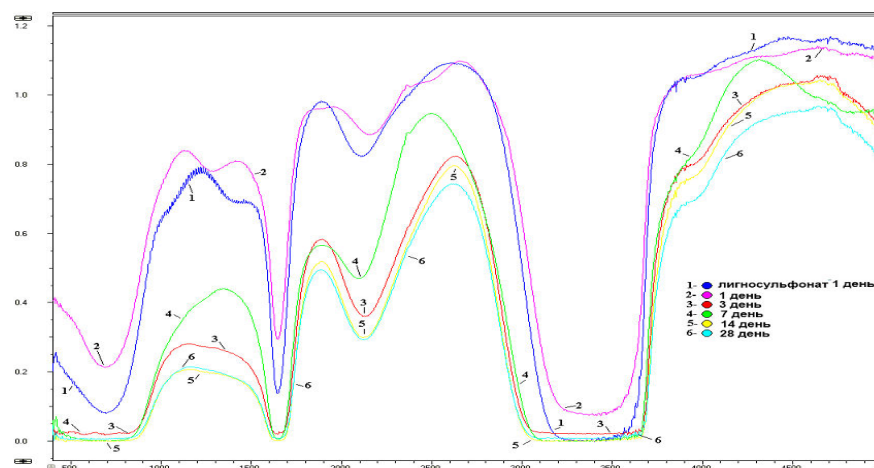


Рис. 10. Сравнение ИК-спектров водного раствора лигносульфоната натрия (1) и тонкодисперсной суспензии медь/углеродного нанокompозита (0,001 %) на основе этого раствора в 1-й день после введения нанокompозита (2), на 3-й (3), 7-й (4), 14-й (5) и 28-й дни (6)

Проведено сравнение разрушающего напряжения при сжатии пенобетонов, модифицированных медь/углеродными нанокompозитами, полученными в различных нанореакторах поливинилового спирта [13]. В зависимости от кристалличности и соотношения ацетатных и гидроксильных групп в ПВС размеры нанореакторов меняются, что приводит к изменению размеров и активности получаемых в нанореакторах нанокompозитов. Отмечено, что размеры нанокompозитов, получаемых в нанореакторах матриц ПВС 16/1(ros) (НК2), ПВС 16/1 (imp) (НК1), ПВС 98/10 (НК3), соотносятся как $НК3 > НК2 > НК1$. Чем меньше размер наночастицы и больше ее активность, тем меньше количество наноструктур нужно использовать для достижения эффекта самоорганизации. Вместе с тем колебательная природа влияния этих нанокompозитов на композиции пенобетонов отражается в том, что при количестве нанокompозита 0,0018 % от массы цемента наблюдается существенное снижение прочности для НК1 и НК2. Повышение прочности пенобетона при модификации композиции железо/углеродным нанокompозитом несколько меньше по сравнению с эффектами от применения в качестве модифицирующих добавок НК1 и НК2. Получение соответствующих эффектов при модификации наноструктурами цементных, силикатных, гипсовых, бетонных композиций определяется особенностями применяемых компонентов и технологий. Эти особенности зачастую объясняют нестабильность результатов при модификации наноструктурами указанных композиций. Кроме того, нужно учитывать при модификации изменение активности тонкодисперсных суспензий наноструктур в зависимости от продолжительности и условий их хранения.

В связи с этим целесообразно применять металл/углеродные нанокompозиты при модификации полимерных материалов, технология которых отработана на строго контролируемых компонентах. В настоящее время проводятся работы по модификации разработанными нанокompозитами широкого круга полимерных веществ и материалов: компаундов, клеевых составов, связующих для стекло-, базальто- и углепластиков на основе

эпоксидных смол, фенольно-каучуковых композиций, полиимидных и полиимидоамидных композиций, материалов на основе поликарбонатов, поливинилхлорида, а также материалов специального назначения, например, таких, как токопроводящие клеи и пасты, огнезащитные вспучивающиеся клеи и покрытия.

Весьма перспективно использование полученных нанокомпозитов для улучшения свойств эпоксидных смол. Введение таких нанокомпозитов в состав эпоксидных смол в сверхмалых количествах (от 0,0001 до 0,001 % по массе) положительным образом отражается на их структуре и свойствах. Введение модификатора на основе металл/углеродных нанокомпозитов в состав эпоксидной смолы приводит к структурированию среды, уменьшению количества дефектов, увеличению адгезии, повышению термостабильности на 50 – 80 °С, что улучшает физико-механические характеристики материала [14].

Модификация штатных рецептур клеев горячей вулканизации металл/углеродными нанокомпозитами (51-К-45) приводит к значительному увеличению адгезионных характеристик на всех исследованных клеевых границах (табл. 2).

Таблица 2

Результаты испытаний образцов на отрыв и на сдвиг

Номер схемы	Прочность при отрыве $\sigma_{отр}$, МПа			Прочность при сдвиге $\tau_{сдв}$, МПа		
	Штатная рецептура клея 51-К-45	Модифицированный 51-К-45		Штатная рецептура клея 51-К-45	Модифицированный 51-К-45	
		Ni/C	Cu/C		Ni/C	Cu/C
1	4,56	4,63	5,68	5,0	6,0	7,5
2	3,28	3,47	3,54	3,6	3,7	3,9
3	3,83	4,86	5,64	3,5	6,3	6,3
4	4,16	4,94	5,28	4,3	4,8	5,6

Для определения адгезионной прочности при отрыве и сдвиге рассматривались следующие схемы металл-адгезив-резина-адгезив-металл:

1) 1 - 2 - 3 - 4 - 3 - 2 - 1; 2) 1 - 2 - 3 - 5 - 3 - 6 - 3 - 5 - 3 - 2 - 1;

3) 1 - 2 - 3 - 7 - 3 - 2 - 1; 4) 1 - 2 - 3 - 7а - 7 - 3 - 2 - 1,

где 1 – Ti; 2 - ВК-3А; 3 - 51-К-45; 4 - 51-2110И сырая; 5 – марля; 6 - 21-2110И сырая; 7 - 51-1615И сырая; 7а - 51-1615И вулканизованная.

Проведенные исследования показали, что модификация штатной рецептуры клея 51-К-45 приводит не только к значительному повышению адгезионных характеристик клея, но и к изменению характера разрушения с адгезионно-когезионного на когезионный.

Присутствие в составе нанокомпозитов соединений металла может придать конечному материалу дополнительные характеристики, например, магнитную восприимчивость и электропроводность.

Введение никель/углеродного нанокомпозита (0,01 % от массы полимера, наполненного на 65 %) в эпоксидный полимер, отвержденный полиэтиленполиамином, приводит к снижению электросопротивления до 10^{-5} Ом·см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье определены возможности развития новых представлений о процессах самоорганизации и о наноструктурах и наносистемах на примере металл/углеродных нанокомпозитов. Предложено рассматривать получение металл/углеродных нанокомпозитов в нанореакторах полимерных матриц как процесс самоорганизации, подобный образованию упорядоченных фаз, который может быть описан уравнениями Аврамы. Апробировано применение уравнений Аврамы при синтезе нанопленочных структур, содержащих медные кластеры. Влияние наноструктур на активные среды представлено как передача энергии колебаний соответствующих наноструктур на молекулы среды.

Впервые исследованы ИК-спектры металл/углеродных наноструктур и их тонкодисперсных суспензий в разных (водных и органических) средах. Установлено, что введение сверх малых количеств разработанных нанокомпозитов в соответствующие среды приводит к существенному изменению интенсивности полос в ИК-спектрах сред. Выявлен

факт затухания колебаний, вызванных введением нанокompозитов, через определенное время, характерное для пары «нанокompозит – среда». Таким образом, для модифицирования композиций с помощью тонкодисперсных суспензий необходимо, чтобы последние были достаточно активны, что целесообразно контролировать с помощью ИК-спектроскопии.

Приведен ряд результатов модификации материалов тонкодисперсными суспензиями металл/углеродных нанокompозитов. Даны примеры изменения свойств модифицированных материалов на основе бетонных композиций, эпоксидных и фенольных смол, поливинилхлорида, поликарбоната, а также токопроводящих полимерных материалов.

Публикация подготовлена при финансировании из средств субсидии Министерства образования и науки РФ, договор № 13.G25.31.0094

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодолов В.И., Хохряков Н.В. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем / в двух томах. Ижевск: Изд-во ИЖГСХА, 2009. Т.1. 360 с.; Т.2. 415 с.
2. Melikhov I.V., Bozhevolnov V.E. Variability and self-organization in nanosystems // J. Nanoparticle Research. 2003. V.5. P.465-472.
3. Малинецкий Г.Г. Проектирование будущего и модернизация России // Препринт ИПМ им. М.В. Келдыша. 2010. № 41. 32 с.
4. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации // Успехи химии. 2003. Т.72, № 8. С.731-764.
5. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринева В.В. и др. Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т.10, № 4. С.448-460.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул / в трех томах. М.: Мир, 1979. Т.2. 574 с.
7. Федоров В.Б., Хакимова Д.К., Шипков Н.Н. и др. К термодинамике углеродных материалов // ДАН СССР, 1974. Т.219, №3. С.596-599.
8. Теория формирования химических волокон / под ред. А.Т. Серкова. М.: Химия, 1975. 548 с.
9. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно-меняющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов // Нанотехника. 2006. 3(7). С.27-35.
10. Kodolov V.I., Khokhriakov N.V., Trineva V.V. et al. Problems of Nanostructure Activity Estimation, Nanostructures Directed Production and Application // Nanomaterials Yearbook – 2009. From nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to Nanoindustry. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 1 – 18.
11. Кодолов В.И., Благодатских И.И., Ляхович А.М. и др. Исследование процессов образования металлсодержащих углеродных наноструктур в нанореакторах поливинилового спирта на ранних стадиях // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т.9, №4. С.422-429.
12. Тринева В.В., Ляхович А.М., Кодолов В.И. Прогнозирование процессов формирования углеродных металлсодержащих наноструктур при использовании метода атомносиловой микроскопии // Нанотехника, 2009. 4 (20). С.87-90.
13. Ахметшина Л.Ф., Кодолов В.И., Терешкин И.П. и др. Влияние углеродных металлсодержащих наноструктур на прочностные свойства бетонных композитов // Нанотехнологии в строительстве. 2010. № 6. С.35-46.
14. Ковязина О.А., Тринева В.В., Ахметшина Л.Ф. и др. Опыт применения металл/углеродных нанокompозитов для модификации материалов // Тез. докл. VII Межд. НТК «Нанотехнологии-производству-2010». Фрязино: Янус-К, 2010. С.53-54.

PERSPECTIVES OF IDEA DEVELOPMENT ABOUT NANOSYSTEMS SELF-ORGANIZATION IN POLYMERIC MATRIXES

^{1,2)}Kodolov V.I., ^{2,3)}Trineva V.V.

¹⁾Basic Research-High Educational Centre of Chemical Physics and Mesoscopy of Udmurt Scientific Centre, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

²⁾Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

³⁾Institute of Applied Mechanics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The paper is dedicated to the development of the notions on nanosystem self-organization during their formation and introduction of nanoparticles into organic and inorganic media, including polymeric matrixes. Different possibilities for evaluating the activity of nanostructures obtained are discussed. With the help of IR-spectroscopy it is found that the media “respond” to the introduction of supersmall quantities of nanostructures. The results of the modification of inorganic and organic materials with supersmall quantities of fine suspensions of metal/carbon nanocomposites are reported.

KEYWORDS: metal/carbon nanocomposites, nanoreactors, Avraami equation, fine suspensions, IR-spectroscopy.

Кодолов Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой ИЖГТУ, тел. (3412) 58-24-38, e-mail: kodol@istu.ru

Тринева Вера Владимировна, кандидат технических наук, научный сотрудник ИПМ УрО РАН, e-mail: vera_kodolova@mail.ru