

Российской Федерации – более 600 сотрудников награждены орденами и медалями.

За большой вклад в разработку и создание материалов для авиационно-космической, атомной и других видов специальной техники 242 сотрудникам ВИАМ присуждены высокие звания лауреатов государственных премий, в том числе:

36 Сталинских и 14 Ленинских премий, 55 Государственных премий СССР и 13 Государственных премий РФ, 47 премий Совета Министров СССР и 51 премия Правительства РФ, 16 премий ЦК ВЛКСМ и Ленинского комсомола, 5 премий союзных республик РСФСР, УССР и Каз.СССР и 2 премии Президента РФ в области науки и инноваций для молодых ученых.

Институт сохраняет и развивает международное сотрудничество более чем с 40 ведущими иностранными компаниями

и организациями из многих стран мира, в том числе EADS, Airbus, ALD Vacuum Technologies GmbH, Zwick GmbH & Co. KG, Coatema – Coating Machinery GmbH, Technische Universität Berlin (TU Berlin), Avio S.p.A., Akzo Nobel Aerospace Coatings (ANAC), Porcher Industries, Snecma S.A., The Boeing Company, General Electric Company, NASA, MTS Systems Corporation, ГП "Антонов", АО "Мотор Сич", ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, ГП ЗМКБ "Прогресс" им. академика А.Г. Ивченко, China Aviation Industry Corporation (AVIC), Beijing Institute of Aeronautical Materials (BIAM), Hindustan Aeronautics Limited, Mitsubishi Heavy Industries Ltd. и другими.

ВИАМ сегодня – признанный лидер отечественной материаловедческой науки.

УДК 678.686:677.017.68

### Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов

*И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ<sup>1</sup>, Н.В. АПЕКСИМОВ, А.Н. ТРОФИМОВ<sup>2</sup>,  
А.Ю. ЗОЛКИНА<sup>3</sup>, Т.И. АНДРЕЕВА<sup>3</sup>, О.О. ПЕТРОВ<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> ОАО "ПНО Стеклопластик"

<sup>3</sup> ОАО "Институт пластмасс"

<sup>4</sup> ЗАО "Терна Полимер"

Впервые представлены данные о влиянии обобщенных параметров, состава и структуры на свойства дисперсно-наполненных нанокомпозиционных материалов (ДННК). Приведены характеристики различных нанонаполнителей и рассчитаны обобщенные параметры структуры ДННК, которые определяют их технологические и эксплуатационные свойства, а также выбор эффективного метода переработки в изделия. Показаны различия в построении дисперсно-наполненной структуры для ДНПКМ и ДННК.

*Ключевые слова:* нанонаполнители, дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, нанокомпозиты.

For the first time presents data on the effect of generalized parameters, composition and structure on the properties of dispersion-filled nanocomposite materials (DAFN). The characteristics of different nanofillers and calculated parameters of the generalized structure DAFN that determine their technological and operational properties, as well as the choice of an effective method for processing into products. Distinctions in creation of dispersion-filled structure for DFPKM and DAFN are shown.

*Keywords:* nanofiller, dispersion-filled polymeric composites, nanocomposites.

Переход в полимерном материаловедении в новое измерение – на нануровень, не является новым [1–5], однако может принести несомненную пользу, благодаря привлечению пристального внимания исследователей к этой области. Коллоидная химия ультрадисперсных частиц известна давно и разработано множество разных полимерных материалов с их использованием [6–10]. Под наночастицей следует понимать, частицы, которые обладают свойствами отличными от фазы вещества – наноразмерными свойствами. Появление у дисперсных частиц, так называемых наноразмерных свойств, связано с уменьшением радиуса кривизны поверхности частицы, изменением химического потенциала и энергетического состояния поверхности, которое отличается от объемной фазы. Наноразмерная частица в классическом определении фазы (по Гиббсу) не проявляет свойств фазы и обладает из-

быточной поверхностной энергией. Все это приводит к появлению уникальных свойств у таких частиц. Так вода при размере частиц ~ 10нм замерзает при температуре минус 60°C, серебро плавится при 23°C, магнитные металлы теряют магнитные свойства и эти примеры можно продолжить. Единого размерного критерия перехода от фазовой частицы к наночастице нет и быть не может, так как для веществ разной природы (металлы, керамики, полимеры) и для различных характеристик (физико-механические, теплофизические, электрофизические и др.) проявление наноразмерных свойств начинается с разных размеров. Условно принято, что таким верхним критерием может быть диаметр частиц равный ~100нм и все частицы менее этого размера (до 1нм) принято считать наночастицами [11], при обязательном условии появления у них наноразмерных свойств.

Многочисленные работы в полимерном материаловедении по нанокompозитам связаны с анализом влияния размеров частиц на свойства, для которых, как правило, экспериментально не доказано появления у них наноразмерных свойств. Основным достижением таких материалов авторы многочисленных работ считают появление максимума свойств (прочность, модуль упругости, ударная вязкость и др.) при очень небольшом содержании наночастиц (от 0,05 до 1,0 об. %). Однако последнее связано не с проявлением наноразмерных свойств частиц, а с процессами структурообразования и параметрами структуры дисперсно-наполненных наносистем. В последнее время практически нет работ по исследованию влияния граничных и межфазных слоев в полимерных дисперсно-наполненных нанокompозитах, в которых доля этих слоев может достигать 100%, т. е. весь полимер может быть переведен в новое состояние с измененным комплексом свойств.

В настоящей статье рассматриваются основные закономерности структурообразования в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) с использованием наночастиц с позиций описания их структуры в обобщенных параметрах. Все расчетные параметры структуры приводятся для ДНПКМ при идеальном (равномерном) распределении наночастиц в полимерной матрице. Вопросы распределения и диспергирования наночастиц в высоковязких полимерных матрицах и растворах здесь не рассматриваются, так как это представляет самостоятельную технологическую проблему получения и переработки ДНПКМ.

Для описания структуры ДНПКМ используются как основные, так и обобщенные параметры [5]:

- *основные параметры* –  $k_c$  – коэффициент формы частиц,  $d_{cp}$  – средний диаметр частиц, кривая распределения частиц по размерам,  $S_{уд}$  – удельная поверхности частиц,  $\Pi$  – пористость частиц наполнителя,  $r$  – радиус пор,  $\phi_m$  – максимальная доля наполнителя,  $\phi_n$  – содержание наполнителя;
- *обобщенные параметры* –  $a_{cp}$  – среднестатистическое расстояние между частицами в ДНПКМ –  $a_{cp} = d[(\phi_m/\phi_n)^{1/3} - 1]$ ; отношение  $a_{cp}/d$ ;  $(\phi_m - \phi_n) = \phi_f$  – свободная доля наполнителя, приведенная свободная доля  $(\phi_m - \phi_n)/\phi_n = \phi_f^*$ ;  $\Theta$  – свободная полимерная часть, пошедшая на раздвижку частиц в ДНПКМ  $[\Theta = (\phi_m - f^3\phi_n)/\phi_m]$ , где  $f^3 = (1 + 2\delta/d)$  и  $\delta$  – толщина граничного слоя;  $B$  – недоступная полимерная часть между частицами при  $\phi_m = \phi_n - B = [(1 - \phi_n)\phi_m]/f^3\phi_n$ ;  $M$  – доля полимера в граничном слое, где  $M = (f^3\phi_n - 1)\phi_n$ .

В расчетах принимали, что толщина граничного слоя ( $\delta$ ) в ДНПКМ не превышает  $\sim 0,3$  мкм.

Введение обобщенных параметров ДНПКМ позволило впервые на количественном уровне провести их классификацию по структурному принципу и разделить на 4 основные группы: низконаполненные, средненаполненные, высоконаполненные и сверхвысоконаполненные [5].

Различие в параметрах структуры этих групп ДНПКМ обуславливает их разные технологические и эксплуатационные свойства, а также выбор метода и режимов переработки.

В настоящей статье, на примере нанонаполнителей: диоксида кремния под торговой маркой Aerosil R7200 и Aerosil OX-50, оксида алюминия Aeroxide AluC фирмы Evonic Industries AG (Германия) и белая сажа марки BC-50, приводятся полные данные по комплексу их основных характеристик, по построению структуры и расчетам основных и обобщенных параметров структуры дисперсно-наполненных нанокompо-

зитов (ДННК) и их составам, которые относятся к разным группам материалов и, следовательно, обладают разными технологическими и эксплуатационными свойствами. Приводятся также сравнительные данные по структурообразованию и обобщенным параметрам для ДНПКМ и нанокompозитов.

Методы определения основных параметров и характеристик дисперсных наполнителей известны и подробно описаны в научно-технической литературе и практиках [4]. Коэффициент формы ( $k_c$ ) для наноразмерных частиц Aerosil R7200, Aerosil OX-50, Aeroxide AluC и BC-50 меняется от 2,5 до 2,9. Средний размер наночастиц и их распределение по размерам определяли на приборе Zetasizer Nano.

Одним из основных параметров для формирования монокристаллической структуры ДНПКМ является  $\phi_m$  (максимальная доля наполнителя), которую определяли по насыпной плотности ( $\phi_m = \rho_{нас}/\rho_{ист}$ ), а также по кривой уплотнения наночастиц под давлением и методу трех концентраций, разработанным в МИТХТ им. М. В. Ломоносова на кафедре ХТПП и ПК.

На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальные зависимости максимальной объемной доли исследуемых нанонаполнителей от давления уплотнения.

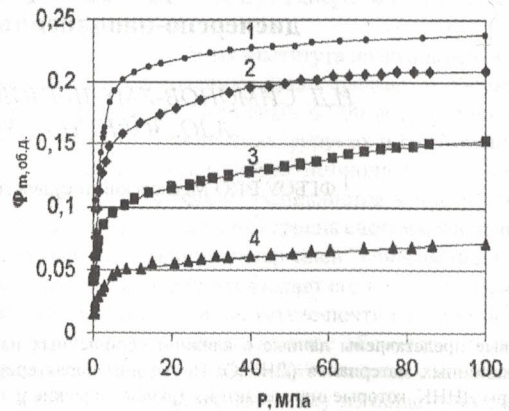


Рис. 1. Зависимость максимальной объемной доли нанонаполнителя марки: 1 – BC-50; 2 – Aerosil OX-50, 3 – Aerosil R7200, 4 – Aeroxide AluC.

Полученные данные позволили определить максимально возможное содержание изученных нанонаполнителей ( $\phi_m$ ) в ДННК, а использование предлагаемых методик позволяет оценивать характеристики любых используемых наполнителей разных фирм производителей для выбора наиболее оптимального варианта создания монокристаллических дисперсно-наполненных нанокompозитов на любой полимерной матрице.

Характеристики нанонаполнителей приведены в таблице 1.

Предложенные модели и обобщенный подход к рассмотрению ДНПКМ позволяет наглядно проиллюстрировать общность и отличия в построении структуры ДНПКМ и нанокompозитов, что дает возможность рассчитывать составы с заданными параметрами структуры, свойствами и выбирать метод переработки материала в изделия [5].

Предлагаемые теоретические модели распространяются на все известные ДНПКМ с твердыми непористыми наполнителями, включая и наноразмерные частицы, для которых экспериментально можно определить основные параметры.

Представленных в таблице 1 данных по характеристикам нанонаполнителей достаточно для проведения расчетов по

Таблица 1. Характеристики нанонаполнителей различных марок.

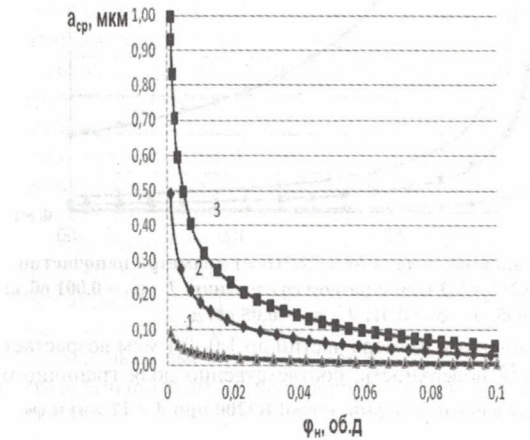
Характеристики нанонаполнителей	Aerosil R7200	Aerosil OX-50	Aeroxide AluC	Белая сажа БС-50	
Содержание SiO <sub>2</sub> , масс %	≥99,8	≥99,8	-	≥99,8	
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс %	≤0,050	≤0,05	99,8	-	
Средний размер наночастиц, нм	12	40	13	45	
Удельная поверхность нанонаполнителя, м <sup>2</sup> /г	150	50	100	50	
Истинная плотность, 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	2,3	2,3	3,9	2,3	
Насыпная плотность, 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	0,043	0,08	0,06	0,23	
Максимальная объемная доля наполнителя φ <sub>макс</sub> , об. д.	по насыпной плотности	0,05	0,04	0,016	0,1
	по кривой уплотнения	0,1	0,15	0,05	0,2
	pH поверхности	4,0-6,0	3,8-4,8	4,5-5,5	4,2-6,5
Состояние поверхности	гидрофобный	гидрофильный	гидрофобный	гидрофильный	

Примечание: в работе использованы твердые непористые частицы нанонаполнителей

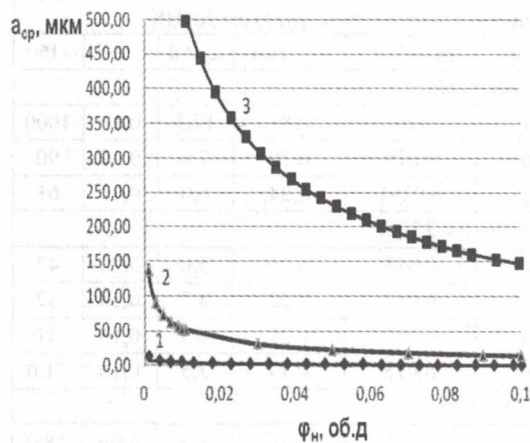
созданию монолитных ДННК с заданными параметрами структуры.

Для определения составов ДННК, относящихся к разным группам материалов [7], необходимо рассчитать, так называемые, обобщенные параметры структуры. Все расчеты проведены при условии равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице и отсутствия агломератов.

На рис. 2 представлена зависимость  $a_{cp}$  в ДННК от содержания нанонаполнителя при  $\phi_m = 0,2$  и разных размерах частиц.



а)



б)

Рис. 2. Зависимость  $a_{cp}$  в ДННК (а) и ДНПКМ (б) от содержания наполнителя для при  $\phi_m = 0,2$  (а – ДННК) и  $\phi_m = 0,52$  (б – ДНПКМ) и разным диаметре частиц: а) 1 – 10 нм; 2 – 50 нм и 3 – 100 нм; б) 1 – 1 мкм, 2 – 10 мкм и 3 – 100 мкм.

Как видно из представленных данных, толщина полимерной прослойки между частицами уменьшается с ростом содержания нанонаполнителя и снижением диаметра частиц. Зависимость  $a_{cp}$  для наночастиц имеет такой же характер, как и для частиц больших размеров (более 10 мкм), обладающих свойствами фазы, однако она сдвинута в область меньших концентраций наполнителя [12]. Очень тонкие полимерные прослойки между частицами в ДННК образуются уже при введении малых количеств нанонаполнителей (~0,05 об. д.). Устойчивость и неразрывность (сплошность) таких тонких полимерных (олигомерных) пленок будет зависеть от вязкости, радиуса кривизны поверхности, химического потенциала и затраченной работы на смешение, а также взаимодействия полимера с наполнителем с образованием граничного слоя определенной толщины ( $\delta$ ). Экспериментально показано, что для высоковязких и низковязких расплавов полимеров сплошные пленки в ДНПКМ образуются до толщины ~0,5–1,5 мкм (критическое значение  $a_{cp}$ ), а далее их сплошность нарушается (наблюдаются разрывы) и для дисперсных систем энергетически выгодно становится образовывать агрегаты из высокодисперсных частиц, увеличивая тем самым размеры (диаметр) квазинаполнителя и расстояние  $a_{cp}$  при том же содержании наполнителя. Для олигомеров и растворов полимеров с низкой вязкостью критические  $a_{cp}$  снижаются, однако и в этих случаях трудно избежать агломерации наночастиц, даже применяя специальные методы диспергирования. Имеются данные о возможности равномерного распределения в полимерах при смешении частиц с размерами только более 300 нм. Остается неясным вопрос – свойства наночастиц в агломерате сохраняются и обладают ли агломераты наночастиц наноразмерными свойствами? Работы по определению критических размеров  $a_{cp}$  и толщин граничных слоев в ДНПКМ в научно-технической литературе практически отсутствуют, а имеющиеся данные весьма противоречивы.

Для приведения кривых для разных диаметров к одной обобщенной и исключения влияния диаметра частиц на  $a_{cp}$  используют параметр  $(a_{cp}/d)$ , который при диаметре частиц более 10 мкм зависит только от параметра  $(\phi_m/\phi_n)^{1/3} - 1$ , а для наночастиц еще и от размеров граничных слоев и их доли в ДННК [12].

Основным обобщенным параметром, по которому можно провести деление ДНПКМ по структуре на группы, является  $\Theta$ . На рис 3 приведена обобщенная зависимость  $\Theta = f(\lg \phi_i^*)$  для ДНПКМ, которая описывает изменение структуры при введении наполнителей с заданными основными параметра-

ми во всем возможном интервале концентраций в полимерную матрицу и позволяет на количественном уровне провести классификацию ДНПКМ и ДННК по структурному принципу [8, 9].

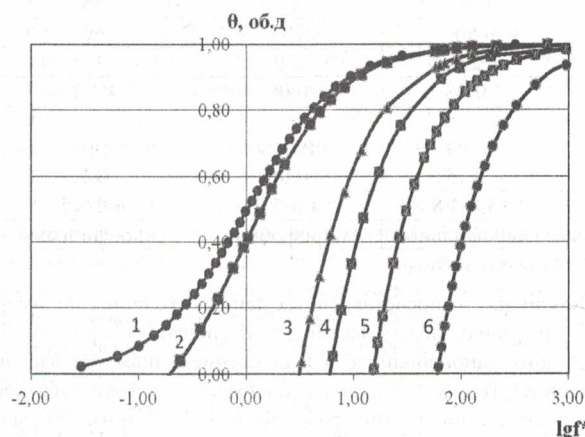


Рис. 3. Влияние диаметра частиц наполнителя на обобщенную зависимость  $\Theta = f(\lg f^*)$  для ДНПКМ при  $\varphi_m = 0,62$ ,  $\delta = 0,3$  мкм и диаметре 100 мкм (1), 10 мкм (2), 1,0 мкм (3) и для ДННК при  $\varphi_m = 0,2$ ,  $\delta = 0,3$  мкм и диаметре 100 нм (4), 50 нм (5) и 10 нм (6).

На рис. 3 кривая 4 является границей между ДНПКМ фазовой структуры (область слева от кривой 4) и наноккомпозитами – ДННК (область справа от кривой 4), а кривые 5 и 6 описывает структурообразование в наноккомпозитах при равномерном распределении наночастиц размером 40 и 10 нм в полимерной матрице. Образование агломератов приводит к сдвигу кривых 5 и 6 в область образования ДНПКМ.

При использовании наполнителя с диаметром частиц более 10 мкм, обобщенный параметр  $\Theta$  практически мало меняется при увеличении содержания дисперсного наполнителя, за исключением области больших концентраций (при  $\varphi_n \gg \varphi_m$ ). Следует отметить, что доля полимера в граничном слое ( $M$ ) при  $\delta \approx 0,1-0,3$  мкм для частиц диаметром более 10 мкм не превышает 5 об.% и его влиянием на технологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ можно пренебречь.

Таблица 2. Обобщенные параметры структуры ДННК: полимер + наночастицы аэросила марки Aerosil R7200 при  $d = 12$  нм) и  $\varphi_m = 0,1$  (по кривой уплотнения, рис.1).

Содержание нанонаполнителя марки Aerosil R7200		Обобщенные параметры структуры ДННК							
$\varphi_n$ , об. д.	$\varphi_n$ , масс. д.	$\Theta$ , об. д.	$V$ , об. д.	$M$ , об. д.	$a_{cp}$ , мкм	$a_{cp}/d$	$f$	$f^*$	
Низконаполненные ДННК – $1,0 \geq \Theta \geq 0,75$									
0,0001	0,00019	0,98	0,01	0,01	0,81	17,5	0,10	1000	
0,00012	0,00020	0,82	0,16	0,019	0,79	7,0	0,10	90	
0,0016	0,0030	0,75	0,22	0,0284	0,34	6,0	0,10	61	
Среднезаполненные ДННК – $0,75 \geq \Theta \geq 0,25$									
0,0021	0,004	0,66	0,30	0,038	0,25	5,0	0,10	47	
0,0026	0,0049	0,58	0,37	0,047	0,22	4,7	0,10	37	
0,0030	0,0059	0,50	0,44	0,057	0,21	4,3	0,10	31	
0,0046	0,0088	0,26	0,66	0,075	0,17	3,5	0,10	21,0	
Высоконаполненные ДННК – $0,25 \geq \Theta \geq 0$									
0,0051	0,0097	0,18	0,73	0,085	0,16	3,3	0,09	18,0	
0,0061	0,0116	0,00	0,88	0,114	0,15	3,0	0,09	15,0	
Сверхвысоконаполненные ДННК – $\Theta \leq 0$ , $\varphi_n > \varphi_m$									
0,0066	0,0125	-0,06	0,92	0,1334	0,14	2,9	0,09	14,0	

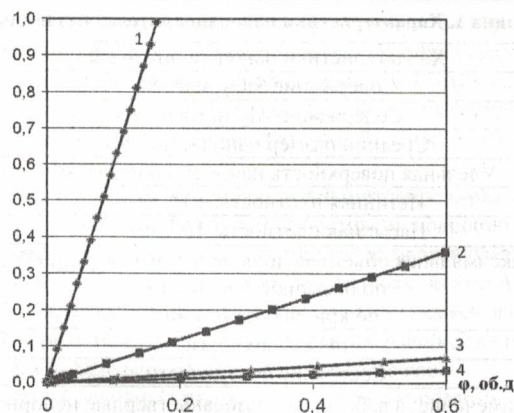


Рис. 4а. Зависимость доли  $M$  в ДНПКМ от содержания наполнителя при  $\varphi_m = 0,2$  об. д.,  $\delta = 0,3$  мкм с разным диаметром частиц: 1 – 0,1 мкм, 2 – 1 мкм и 3 – 5 мкм, 4 – 10 мкм

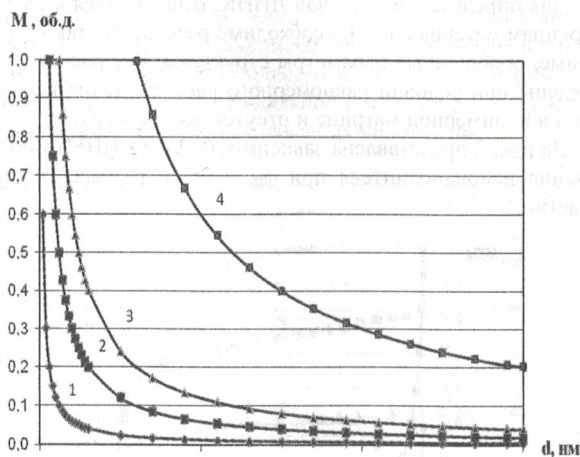


Рис. 4б. Зависимость доли  $M$  в ДННК от диаметра наночастиц при  $\varphi_m = 0,2$ ;  $\delta = 0,3$  мкм и разным содержанием: 1 –  $\varphi_n = 0,001$  об.д.; 2 –  $\varphi_n = 0,005$ ; 3 –  $\varphi_n = 0,01$ ; 4 –  $\varphi_n = 0,05$  об. д.

С уменьшением размера частиц до 1,0–0,1 мкм возрастает их удельная поверхность, соответственно доля граничного

слоя  $M$  и параметр  $\Theta$  уже зависит от диаметра частиц (рис. 4). Особенно это заметно при переходе в нано-размерный диа-пазон частиц (1–100 нм), где доля полимера в граничном слое ( $M$ ) может достигать 100%.

На рисунках 4 приведены зависимости доли  $M$  в ДНПКМ и ДННК от диаметра частиц при их разном содержании.

Как видно из приведенных данных для наночастиц при весьма небольших концентрациях (при 0,005 об. д.) доля  $M$  в ДННК уже достигает 100%. Образование граничных слоев и их большое содержание приводит к изменению свойств полимерной матрицы, что оказывает существенное влияние на свойства ДНПКМ и ДННК, при этом исследователи иногда ошибочно относят это явление к проявлению наноразмерных свойств наночастиц.

Для построения структур ДНПКМ и ДННК с заданными параметрами и их классификации были проведены соответствующие расчеты обобщенных параметров и построены обобщенные зависимости. В таблицах 2 и 3 в качестве примера приведены расчетные обобщенные параметры структур ДННК и ДНПКМ, содержащих наночастицы аэросила марки Aerosil R7200 с диаметром 12 нм и стеклянные шарики марки ШСО-50 с диаметром частиц 50 мкм, а также их классификация по структуре.

О различии обобщенных параметров и концентраций наполнителей, обеспечивающих переход систем из группы в группу, для ДНПКМ и нанокомпозитов можно судить по данным приведенным в таблицах 2 и 3.

Деление ДНПКМ и ДННК по структурному принципу и группам осуществляется по обобщенному параметру  $\Theta$ , который определяет как комплекс технологических, так и эксплуатационных свойств. Более низкой вязкостью и лучшей перерабатываемостью обладают полимерные материалы, относящиеся к группе низконаполненных с  $1,0 \geq \Theta \geq 0,75$  об. д. [10].

Переход от низконаполненных к средненаполненным ( $\Theta = 0,75$  об. д.) для ДНПКМ и ДННК наблюдается при существенно разных содержаниях наполнителей – 0,15 об. д. (0,22 масс.д.) и 0,0016 об. д. (0,003 масс.д.) соответственно. Аналогичные зависимости наблюдаются и для перехода в другие группы наполненных полимерных материалов для ДНПКМ и ДННК.

Известно, что при получении ДННК, на практике не удается равномерно распределить в объеме полимера наночастицы размером менее 300 нм и они будут образовывать агломераты. С помощью оптической микроскопии установлено (оптический микроскоп Axiovert 40 MAT), что в поликарбонате (ПТР = 10 г/10 мин) при введении 1 масс.% наночастиц марки Aerosil R7200 (12 нм), Aerosil OX-50 (40 нм), Aeroxide AluC (13 нм) и белая сажа марки БС-50 (45 нм) образуются агломераты размером от 3 до 5 мкм, что значительно превышает размер исходных наночастиц. При использовании дополнительного смешения композиций ПК + наночастицы в двухшнековом экструдере и введение наночастиц в раствор полимера несколько улучшает распределение наночастиц и размеры агломератов снижаются до 2 мкм. Следует отметить, что, несмотря на разные исходные размеры наночастиц Aerosil R7200 (12 нм), Aerosil OX-50 (40 нм), Aeroxide AluC (13 нм) и белая сажа марки БС-50 (45 нм), конечные размеры их агломератов практически одинаковы, что определяется гидродинамикой процесса смешения, а свойства имеет максимум при 1 масс.% этих наполнителей. Агломераты представляют собой частицы со значительно большими размерами, чем наночастицы и такие системы можно отнести к ДНПКМ.

Учитывая изменение начальных размеров наночастиц в ДННК и образование агломератов, значения обобщенных параметров структуры будут изменяться и их также можно рассчитать (таблица 4), используя в расчетах размеры агломератов. Обобщенные параметры структуры для ДНПКМ с агломератами существенно отличаются от параметров ДННК с исходными наночастицами, что определяет комплекс как технологических, так и эксплуатационных свойств.

Как видно из данных приведенных в таблицах 2–4, параметры  $a_{cp}$  и  $\Theta$  уменьшаются по мере приближения  $\varphi_n \gg \varphi_m$ , как для ДНПКМ так и для ДННК, при этом наблюдается снижение текучести и ухудшение перерабатываемости наполненных систем [10]. Показано, что в отличие от ДНПКМ фазовой структуры, структура нанокомпозитов формируется быстрее, т.е. в области малых концентраций нанонаполнителей. Так переход от низконаполненных к средненаполненным системам при диаметре наночастиц равным 40 нм происходит при  $\varphi_n = 0,0016$  об.д (для ДНПКМ с  $d = 50$  мкм при

Таблица 3 Обобщенные параметры структуры ДНПКМ: полимер + стеклянные шарики марки ШСО-50 при  $d = 50$  мкм и  $\varphi_m = 0,62$  (по кривой уплотнения).

Содержание стеклянных шариков марки ШСО-50		Обобщенные параметры структуры ДНПКМ						
$\varphi_n$ , об. д.	$\varphi_n$ , масс. д.	$\Theta$ , об. д.	$V$ , об. д.	$M$ , об. д.	$a_{cp}$ , мкм	$a_{cp}/d$	$f$	$f^*$
Низконаполненные ДНПКМ – $1,0 \geq \Theta \geq 0,75$								
0,01	0,02	0,98	0,01	0,00	283	6,0	0,63	63,0
0,09	0,14	0,85	0,05	0,00	87	1,8	0,55	6,0
0,11	0,17	0,82	0,06	0,00	75,5	1,6	0,53	5,0
0,15	0,22	0,75	0,09	0,01	59	1,2	0,49	3,5
Средненаполненные ДНПКМ – $0,75 \geq \Theta \geq 0,25$								
0,18	0,27	0,70	0,11	0,01	50	1,0	0,46	2,5
0,31	0,42	0,50	0,18	0,01	26	0,5	0,33	1,1
0,47	0,59	0,25	0,27	0,02	10	0,2	0,17	0,36
Высоконаполненные ДНПКМ – $0,25 \geq \Theta \geq 0$								
0,51	0,62	0,18	0,31	0,02	7,0	0,15	0,12	0,24
0,61	0,72	0,01	0,36	0,02	1,5	0,03	0,03	0,05
Сверхвысоконаполненные ДНПКМ – $\Theta \leq 0$								
0,63	0,74	-0,04	0,37	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00

$\varphi_n = 0,15$  об. д), к высоконаполненным - при  $\varphi_n = 0,0046$  об. д (для ПКМ с  $d = 50$  мкм при  $\varphi_n = 0,47$  об. д.) и к сверхвысоконаполненным -  $\varphi_n = 0,0061$  об. д. (для ПКМ с  $d = 50$  мкм при  $\varphi_n = 0,61$  об. д). Таким образом, при создании ДНПКМ и ДННК следует определять исходные параметры наполнителей, рассчитывать обобщенные параметры структуры и сравнивать поведение наполненных систем при одинаковых значениях обобщенных параметров -  $\Theta$ ,  $a_{cp}$ ,  $a_{cp}/d$ ,  $f$  и  $f^*$ .

Данные о параметрах переходов ДНПКМ и ДННК в разные группы материалов приведены в таблицах 5 и 6.

В многочисленных работах, по полимерным нанокомпозитам, приводятся зависимости свойств (прочность, ударная вязкость, модуль упругости и др.) от содержания наночастиц, на которых имеется максимум при их содержании равным  $\sim 0,01-1,5$  масс. %. Это позволяет сделать заключение, что, несмотря на существенную разницу в исходных размерах наночастиц (от 10 до 100 нм), в полимерной матрице содержатся частицы агломератов приблизительно одинакового размера - от 0,5 до 5 мкм. Исключение может составлять распределение наночастиц в олигомерах и низковязких растворах полимеров при использовании ПАВ или воздействии ультразвука (или других воздействий), когда может быть достигнуто

достаточно равномерное распределение наночастиц в дисперсионной среде размером до 10-50 нм при их очень малом содержании в системе.

Таким образом, используемые модели и расчет обобщенных параметров дисперсно-наполненной структуры является общим подходом для описания структурообразования дисперсных систем и позволяет создавать составы ДННК и ДНПКМ с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами, используя твердые наполнители с известными основными характеристиками и разными полимерными матрицами.

Установлено, что основное отличие ДННК от ДНПКМ заключается в существенном различии обобщенных параметров при одинаковых значениях  $\varphi_n$ , смещении обобщенных зависимостей в область малых концентраций, образовании протяженных граничных слоев, а также наличии агломератов, формирующихся из исходных наночастиц, что необходимо учитывать при создании нанокомпозитов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года.

Таблица 4. Обобщенные параметры структуры ДНПКМ: полимер + агломераты аэросила марки Aerosil R7200 при  $d_{ag} = 2$  мкм и  $\varphi_m = 0,1$  (по кривой уплотнения, рис.1).

Содержание агрегатов нанонаполнителя марки Aerosil R7200		Обобщенные параметры структуры ДНПКМ							
$\varphi_n$ , об. д.	$\varphi_n$ , масс. д.	$\Theta$ , об. д.	$B$ , об. д.	$M$ , об. д.	$a_{cp}$ , мкм	$a_{cp}/d$	$f$	$f^*$	
Низконаполненные ДННКМ - $1,0 \geq \Theta \geq 0,75$									
0,01	0,02	0,92	0,07	0	11,55	2,89	0,14	14	
0,019	0,03	0,85	0,12	0	7,82	1,96	0,13	6,9	
0,034	0,05	0,75	0,22	0,0096	5,06	1,26	0,12	3,4	
Средненаполненные ДННКМ - $0,75 \geq \Theta \geq 0,25$									
0,039	0,06	0,7	0,25	0,011	4,48	1,12	0,11	2,8	
0,049	0,08	0,62	0,32	0,011	3,57	0,89	0,1	2,1	
0,057	0,09	0,59	0,34	0,013	3,21	0,8	0,1	1,8	
0,094	0,15	0,24	0,65	0,016	1,18	0,29	0,05	0,5	
Высоконаполненные ДННКМ - $0,25 \geq \Theta \geq 0$									
0,109	0,17	0,16	0,71	0,021	0,89	0,22	0,04	0,4	
0,129	0,2	0,01	0,84	0,021	0,41	0,1	0,02	0,2	
Сверхвысоконаполненные ДННКМ - $\Theta \leq 0$									
0,134	0,2	-0,03	0,87	0,026	0,3	0,08	0,02	0,1	

Таблица 5. Параметры структуры ДННК для разных групп полимерных материалов.

Группа ДНПКМ	Параметр $\Theta$ , об. д.	Содержание наполнителя в ДННК (об. д.) при $\varphi_m$ равным, об. д.			
		0,05	0,1	0,2	0,3
Группа 1. Низконаполненные	$1,0 \geq \Theta \geq 0,75$	0,001136	0,001190	0,001220	0,001230
Группа 2. Средненаполненные	$0,75 \geq \Theta \geq 0,25$	0,003409	0,003571	0,003659	0,003689
Группа 3. Высоконаполненные	$0,25 \geq \Theta \geq 0$	0,004545	0,004762	0,004878	0,004918
Группа 4. Сверхвысоконаполненные	$\Theta \leq 0$	0,004773	0,005000	0,005122	0,005164

Примечание: расчет выполнен для частиц с  $d = 15$  нм.

Таблица 6. Параметры структуры ДНПКМ для разных групп полимерных материалов.

Группа ДНПКМ	Параметр $\Theta$ , об. д.	Содержание наполнителя в ДНПКМ (об. д.) при $\varphi_m$ равным, об. д.			
		0,40	0,52	0,60	0,64
Группа 1. Низконаполненные	$1,0 \geq \Theta \geq 0,75$	0,011/0,093	0,011/0,118	0,012/0,134	0,012/0,142
Группа 2. Средненаполненные	$0,75 \geq \Theta \geq 0,25$	0,033/0,353	0,034/0,353	0,035/0,402	0,035/0,425
Группа 3. Высоконаполненные	$0,25 \geq \Theta \geq 0$	0,044/0,475	0,046/0,471	0,046/0,536	0,046/0,567
Группа 4. Сверхвысоконаполненные	$\Theta \leq 0$	0,047/0,495	0,048/0,495	0,048/0,570	0,049/0,596

Примечание: числитель - расчет выполнен для наночастиц с  $d = 0,1$  мкм, знаменатель - для частиц с  $d = 10$  мкм

## Литература

1. Книга Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты./ Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю.- М: Техносфера, 2011. 688 с.
2. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. М.: Химия, 1991. 260 С.
3. Симонов-Емельянов, И.Д. Принципы создания композиционных материалов / И.Д. Симонов - Емельянов, В.Н. Кулезнев. Учебное пособие. - М.:МИХМ, 1986. 76 с
4. Симонов-Емельянов И.Д. Сборник аналитических и проблемных задач по курсу "Принципы создания композиционных материалов" / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.Б. Кандырин. - М.: МИХМ, 1999. 85 с.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Основные характеристики наполнителей пластмасс, в сб. "Наполнители полимерных материалов", МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1977, с.19-26;
6. Симонов-Емельянов И.Д. "Регулирование плотности упаковки дисперсных наполнителей пластмасс; в сб. "Наполнители полимерных материалов" МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1983, с.147-157;

7. В кн. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 "Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс. И. Д. Симонов-Емельянов, С. Петербург, Профессия, 2009 с.314-354.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Апецсимов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков Б.С. Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками Пластические массы, 2012, № 5, с. 52-57
9. Симонов-Емельянов И.Д., Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров. Пластические массы, 1989, № 1, с. 19-22
10. Симонов-Емельянов И.Д., Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев Параметры структуры наполненных полимеров и их классификация по перерабатываемости. Пластические массы, 1989, № 11, с. 62-67
11. Симонов-Емельянов И.Д., Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров. Пластические массы, 1989 № 5, с. 61-64

УДК 678.019.36 : 678.743.41

### Радиолит термопластичных полимеров. 3. Влияние предварительного гамма $\gamma$ -облучения на образование и свойства лазерно-модифицированного аналога политетрафторэтилена

Е.М. ТОЛСТОПЯТОВ<sup>1</sup>, С.Р. АЛЛАЯРОВ<sup>2</sup>, П.Н. ГРАКОВИЧ<sup>1</sup>, Ю.А. ОЛЬХОВ<sup>2</sup>, Л.А. КАЛИНИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь etolstopy@mail.ru

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук, Московской обл. Черноголовка sadush@icp.ac.ru

Воздействие излучения CO<sub>2</sub> лазера в режиме абляции на монолитную мишень из политетрафторэтилена (ПТФЭ) приводит к выделению газа и микроагрегатов в виде волокон, образующих "вату" или "войлок". Лазерно-модифицированный полимер, образующий "вату" и "войлок", имеет повышенную степень кристалличности сравнительно с исходным ПТФЭ, являющуюся следствием действия трёх факторов: (I) ориентационной вытяжки вязкого расплава, (II) пониженной температуры молекулярного течения и (III) пониженной молекулярной массы. Условный порог интенсификации термической деструкции ПТФЭ и его лазерно-модифицированных аналогов типа "ваты" и "войлока" начинается, соответственно, при 540°C и 500°C, причём скорость деструкции лазерных модификатов выше, чем ПТФЭ. Предварительное  $\gamma$ -облучение ускоряет как термическую, так и лазерную деструкцию ПТФЭ.

**Ключевые слова:** термомеханический анализ, молекулярно-топологические и термические свойства волокнистых продуктов лазерной абляции ПТФЭ, предварительный  $\gamma$ -радиолит ПТФЭ.

Influence of radiation of continuous CO<sub>2</sub> laser on thermal and molecular-topological properties of monolithic target of polytetrafluoroethylene (PTFE) was investigated. It leads to release of gas and fibres. The gas released is 90...94 % tetrafluoroethylene. Fibres of polymer are formed on all area of the ablation crater.

**Keywords:** thermomechanical analysis, molecular-topological and thermal properties of fibrous products of the laser ablation of PTFE, preliminary  $\gamma$ -irradiation of PTFE.

#### Введение

Известно [1–8], что в отличие от углеводородных аналогов, поведение фторуглеродных полимеров под радиацией зависит от степени фторированности состава: перфторированные подвергаются быстрой деструкции, а иные структурируются с образованием пространственной сетки. Промежуточные случаи встречаются редко. Наши предыдущие сообщения были посвящены новым представлениям о радиационной деструкции политетрафторэтилена [9] и его углеводородного аналога – полиэтилена [10]. Термические свойства и молекулярно-топологическое строение ПТФЭ после его  $\gamma$ -облучения были исследованы в работах [9, 11]. Разли-

чие физической сущности воздействия  $\gamma$ -радиации и лазерного излучения позволяет предполагать иной характер влияния последнего на термические свойства и молекулярно-топологическое строение ПТФЭ.

Воздействие лазерного излучения на полимерные материалы интенсивно изучается в последние годы. Основными используемыми и перспективными применениями результатов этих исследований являются: (I) модифицирование поверхностей с целью использования полимеров в процессах получения многослойных покрытий, окрашивания, склеивания, (II) лазерное травление для формирования регулярного микрорельефа масок для интегральных микросхем и миниатюрных