

Лекция 4

Способы создания нанообъектов и наноматериалов

Способы создания наноструктур

Все способы получения наноразмерных частиц разделяются на две группы: методы диспергирования и агрегирования.

По первому методу необходимо различными способами измельчить макротело до наночастиц, затратив при этом значительное количество энергии – **сверху-вниз**.

Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения молекул или атомов в новые образования – **снизу-вверх**.

- Три основных технологических способа использования наноструктур при производстве материалов:
 1. «сверху вниз» – диспергирование, измельчение, глазурирование и др.;
 2. «снизу вверх» – конденсация, объединение атомов, ионов, молекул, концепция «золь-гель»;
 3. **введение нанодобавок в микродозах.**

**ВЫБОР МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
МАТЕРИАЛА ДОЛЖЕН ОСНОВЫВАТЬСЯ НА СЛЕДУЮЩЕЙ
ВЗАИМОСВЯЗИ:**

«МЕТОД СИНТЕЗА» – МОРФОЛОГИЯ – ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Технологии «сверху вниз»

Это, в основном, физические методы получения наноматериалов:

1. Плазменное напыление: плазменное, анодное, магнетронное и т.д.

2. Ионно-лучевая эпитаксия

3. Газофазное компактирование

4. Методы лазерного испарения

5. Контролируемая кристаллизация

6. Термическое разложение (выделение газообразных продуктов, при этом твердые частицы диспергируются)

7. Механическое измельчение

8. Пластическая деформация

9. Механическое воздействие различных сред

Стадии измельчения:

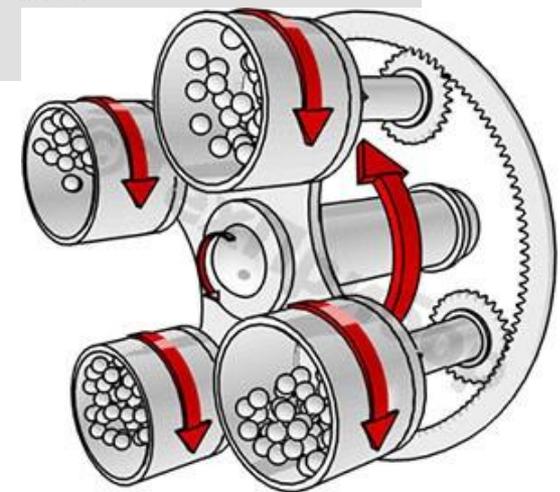
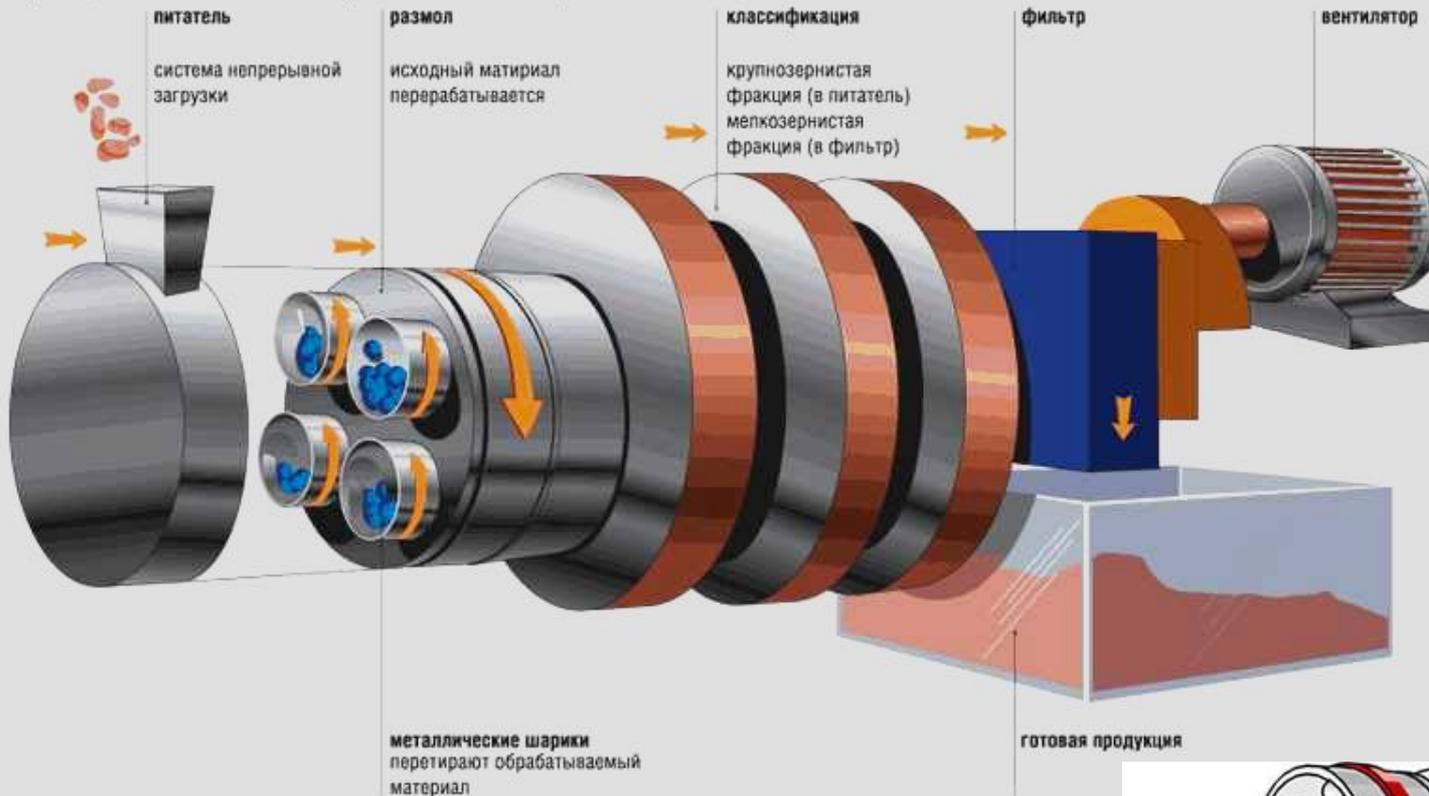
1. Дробление – грубое (300-100 мм);
 - среднее (100-25 мм);
 - мелкое (25-1 мм);

2. Помол: - грубый (1000-500 мкм);
 - средний (500-100 мкм);
 - тонкий (100-40 мкм);
 - сверхтонкий (менее 40 мкм).

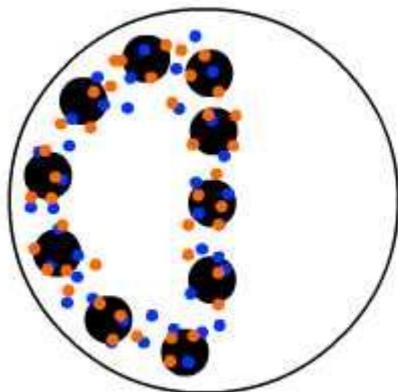
Диспергирующие устройства: мельницы – шаровые, планетарные, вибрационные, вихревые, гироскопические (вращение барабана в горизонтальной и вертикальной оси), струйные (струями сжатого воздуха), а также атриторы-разновидности шаровых мельниц.

Чем отличается диспергирование от гомогенизации?...

Принципиальная схема работы планетарной мельницы

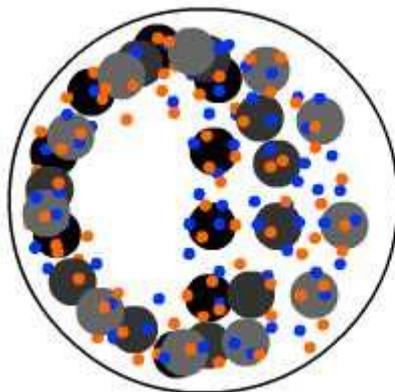


Работа планетарной мельницы



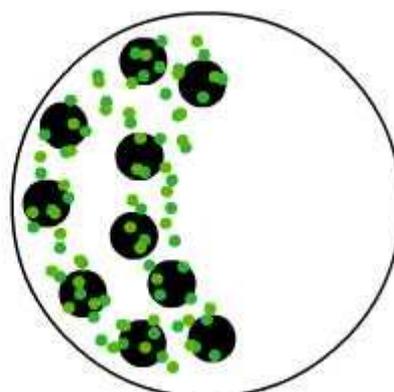
ударный

Для измельчения



вихревой

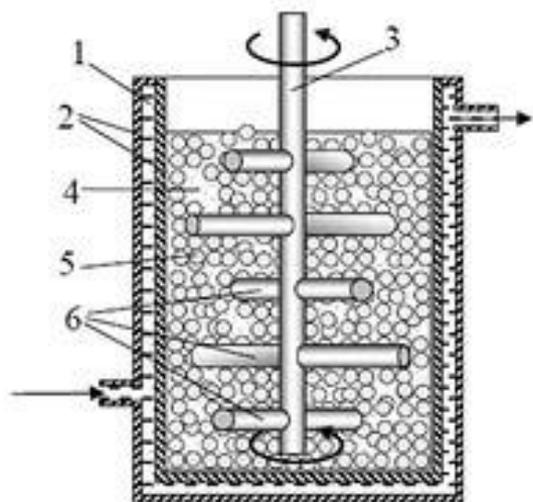
Для смешения реагентов

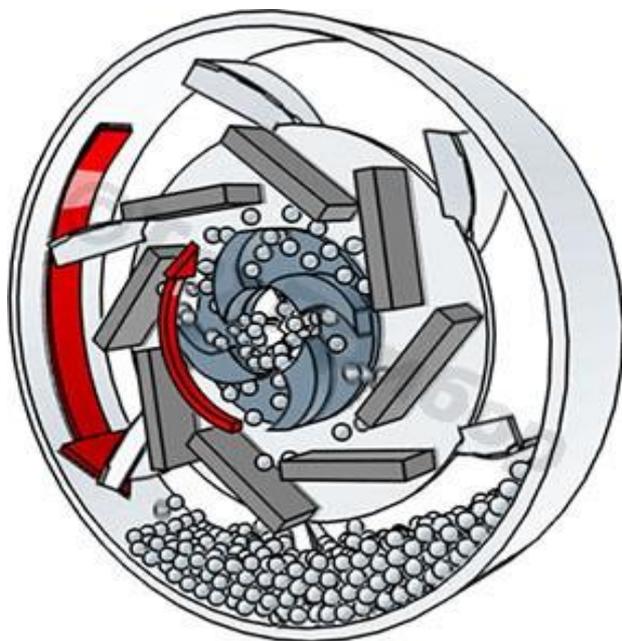


удар со сдвигом !!!

*Для проведения
химических реакций –
твёрдофазные реакции в
ходе помола*

Аттритор





Ударно-центробежно-шаровая мельница

На степень помола влияют: время помола, размер исходных частиц, масса навески.

Компоненты мельницы:

1. Помольная камера;
2. Ковшовый элеватор;
3. Ротор-ускоритель с разгонными лопастями
4. Статор с отбойными плитами
5. Мелющие тела
6. Отражательные плиты

Для получения компактных сверхмелкозернистых (до 100 нм) или субмикроструктурных (от 100 до 1000 нм) материалов

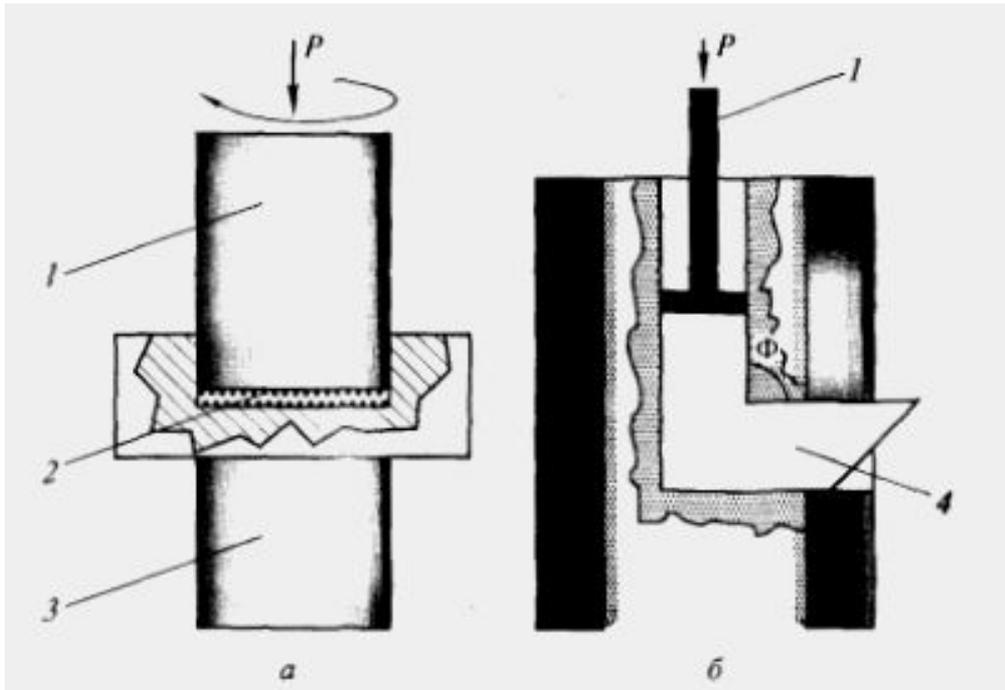


Схема методов интенсивной пластической деформации:

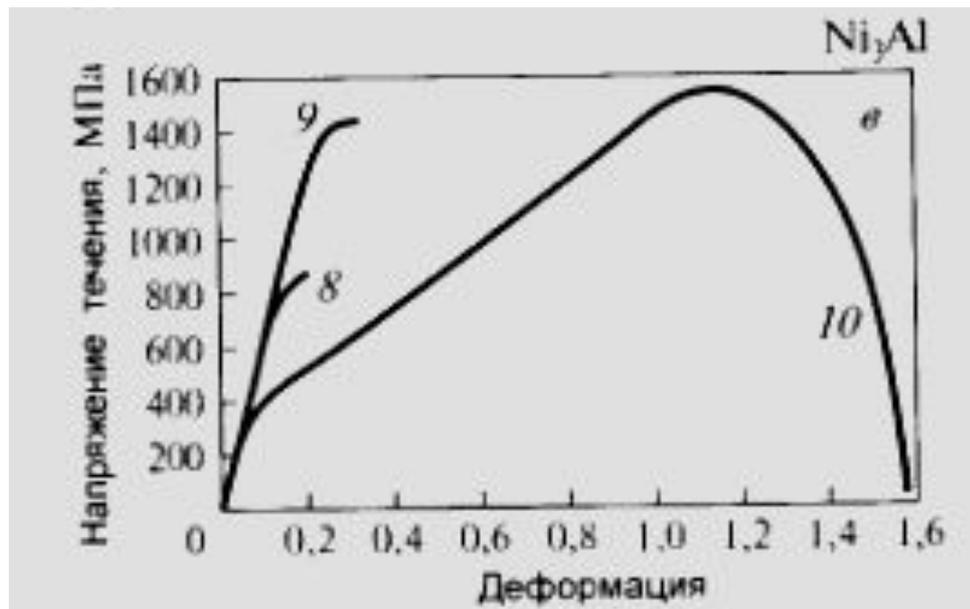
а-кручение под высоким давлением;

б-равноканальное угловое прессование:

1-пуансон, 2-образец, 3-суппорт, 4-заготовка

Для получения наноструктуры в объемных образцах и заготовках в них накапливаются деформации, что и приводит к изменению структуры материала. Требования:

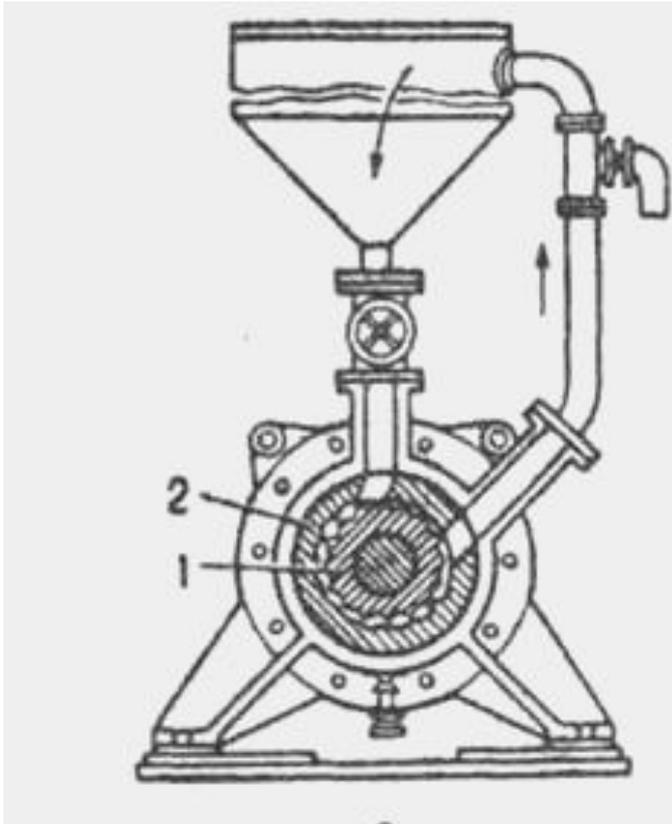
1. получение ультрамелкозернистых структур, имеющих преимущественно большеугловые границы зерен;
2. формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов;
3. образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное пластическое деформирование.



Интерметаллид Ni_3Al в рекристаллизованном состоянии, полученном горячей экструзией (размер зерна 6 мкм), проявляет ограниченную пластичность, в том числе при растяжении при 650 °С (кр. 8), что типично для данного материала. Интенсивная деформация кручением в один оборот увеличивает прочность, но пластичность остается незначительной (кр. 9). Однако дальнейшая интенсивная деформация (до 5 поворотов) качественно изменяет ситуацию, когда данный материал демонстрирует очень высокую прочность, одновременно с рекордной пластичностью с удлинением до разрушения более 300% (кр. 10).

Кавитация — процесс парообразования и последующего схлопывания пузырьков пара с одновременным конденсированием пара в потоке жидкости.

Кавитационная мельница



Кавитационное течение характеризуют безразмерным параметром (числом кавитации):

$$X = \frac{2(P - P_s)}{\rho V}, \text{ где}$$

P - гидростатическое давление набегающего потока, Па;

P_s - давление насыщенных паров жидкости при определенной температуре окружающей среды, Па;

ρ - плотность среды, кг/м³;

V - скорость потока на входе в систему, м/с.

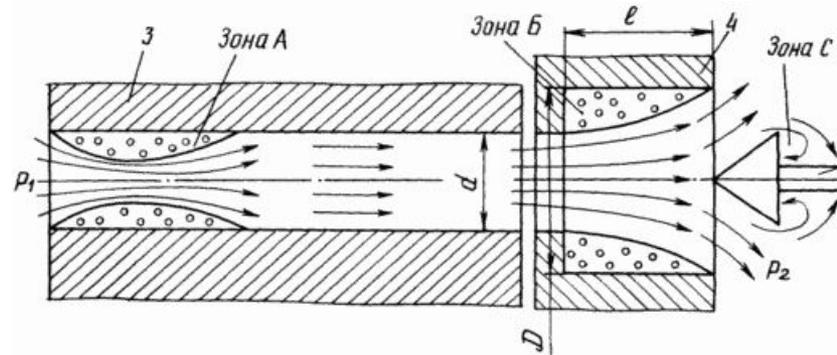
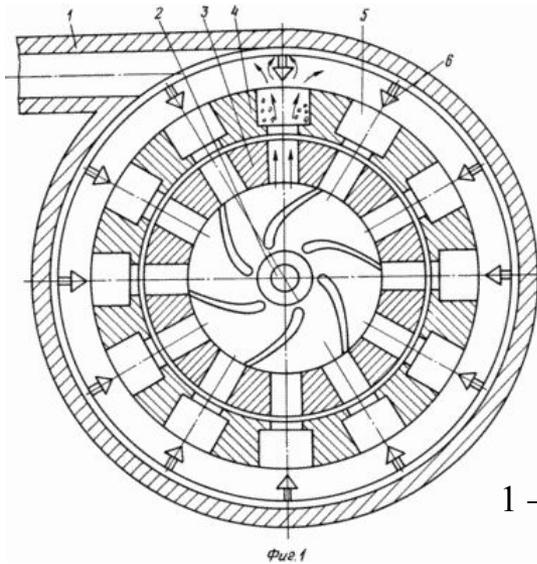
В зависимости от величины X можно различать четыре вида потоков:

-докавитационный — сплошной (однофазный) поток при $X > 1$;

-кавитационный — (двухфазный) поток при $X \approx 1$;

-пленочный — с устойчивым отделением кавитационной полости от остального сплошного потока (пленочная кавитация) при $X < 1$;

-суперкавитационный — при $X \ll 1$.



Фиг. 2

Кавитатор

- 1 – входное сопло; 2 - вал ротора; 3 - кольцо ротора; 4 - кольцо статора;
 5 - отверстия в кольце статора в виде расширяющихся насадок;
 6 - стержневые излучатели

Кавитационные пузырьки образуются в области низкого давления на неоднородностях. Пузырек возникает, в зоне неоднородности, а затем «схлопывается», разрывая крупные частицы на мелкие части. Образование зон кавитации происходит в кольце ротора - зона А, в кольце статора - зона Б, на стержневом излучателе 6 - зона С.

Ультразвуковое диспергирование основано на явлении акустической кавитации – образование и захлопывание полостей в жидкости под действием звука. При прохождении акустических колебаний через жидкость возникает локальное увеличение температуры и давления, возникновение интенсивных микропотоков и мощных локальных ударных волн. Частицы при этом разрушаются в результате многократного воздействия на их поверхность импульсных нагрузок, сопровождающих замыкание кавитационных пузырьков. Кроме того, возможно также измельчение за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука.

Технология «снизу-вверх»

К основным относятся различные методы осаждения и химические процессы.

К химическим методам получения нанобъектов относятся следующие:

Химическая конденсация паров

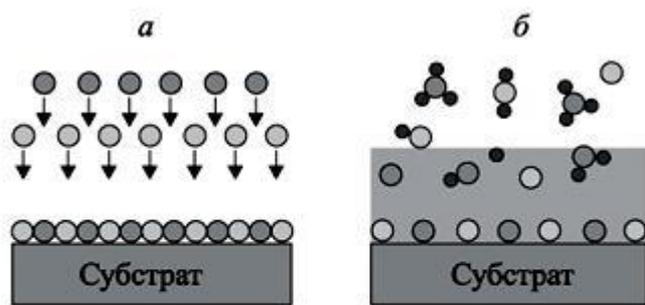
Жидкофазное восстановление

Радиолиз

Матричный синтез

Наиболее распространены растворные методы:

1. Варианты смешения компонентов в растворе (химическое осаждение, золь-гель метод и т.д.);
2. Варианты удаления растворителя (пиролиз аэрозоля, криохимический метод);
3. Варианты сжигания (темплатный синтез).



Различают два вида осаждения:

- **физическое** осаждение;
- **химическое** осаждение.

Рис. 1. Сравнение физического (а - состав пара и образующегося твердого вещества одинаковы) и химического (б – разложение паров с образованием твердого продукта, отличного по химической природе от природы паров) осаждения

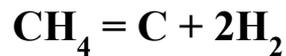
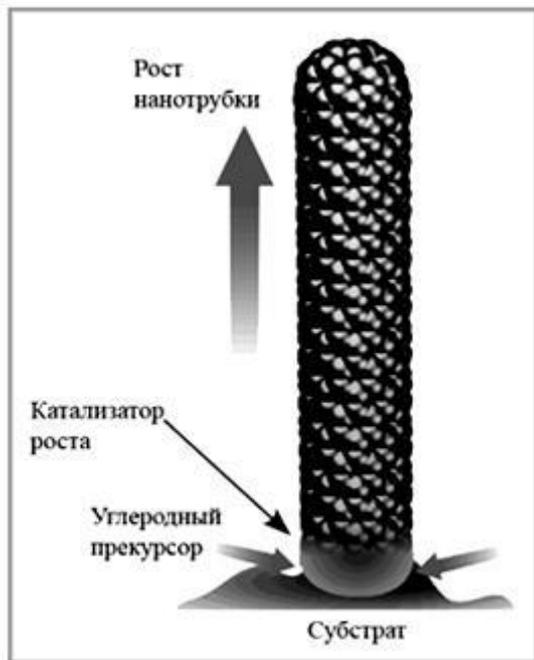


Рис. 4. Образование углеродной нанотрубки при разложении метана

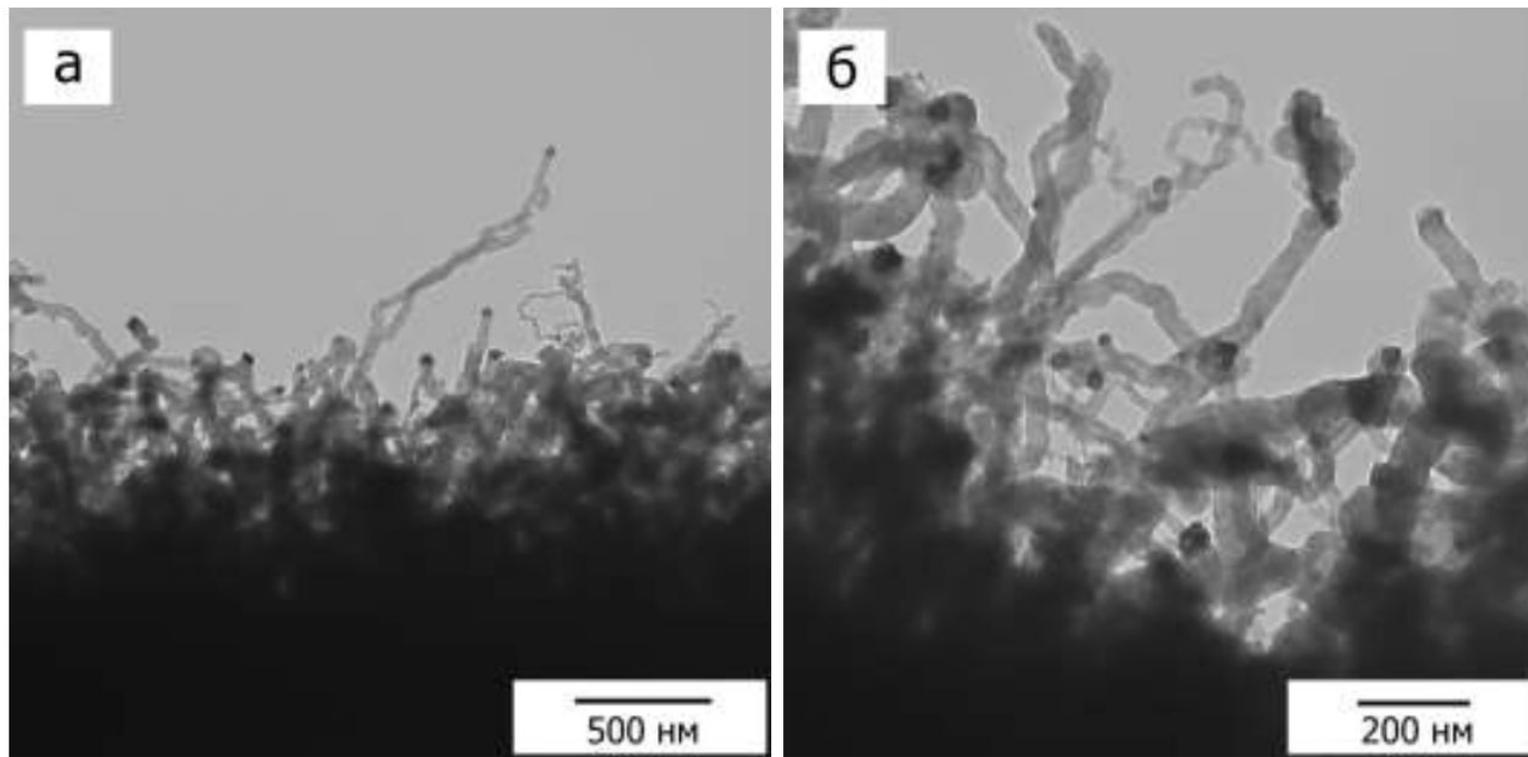


Рисунок 3.26. Морфология УНВ, полученных разложением C_2-C_4 -смеси на поверхности углеродного макроволокна (2.5 мас.%Ni-Cu, 550 °C). Данные ПЭМ

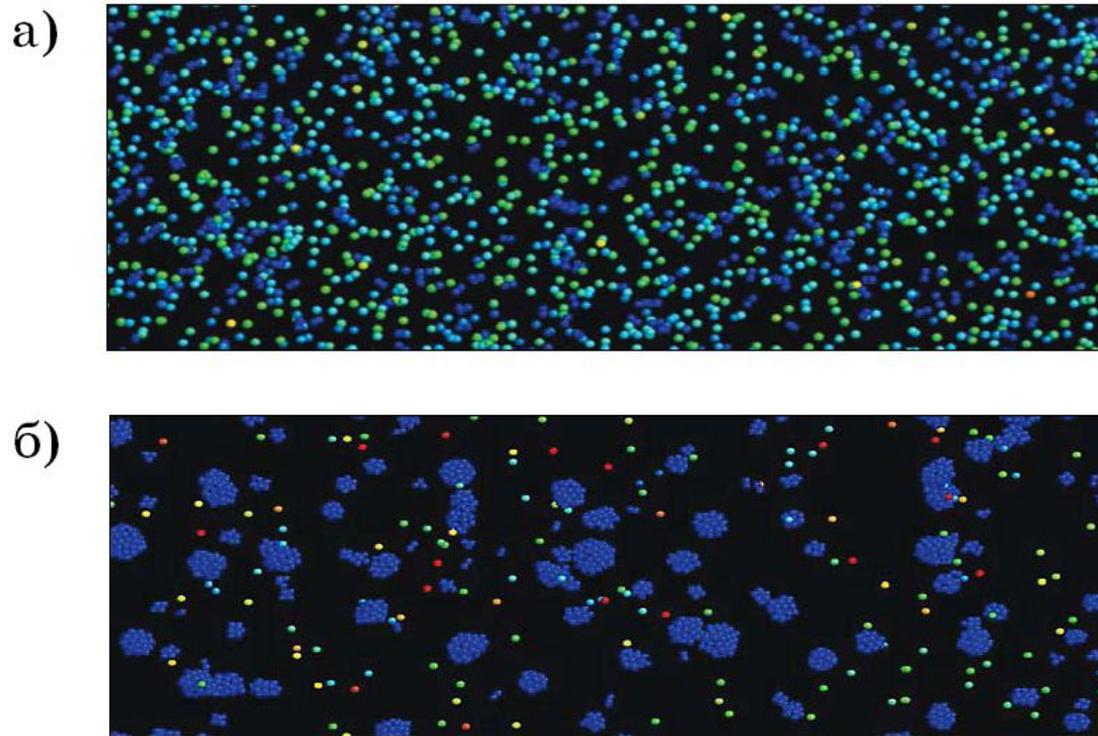
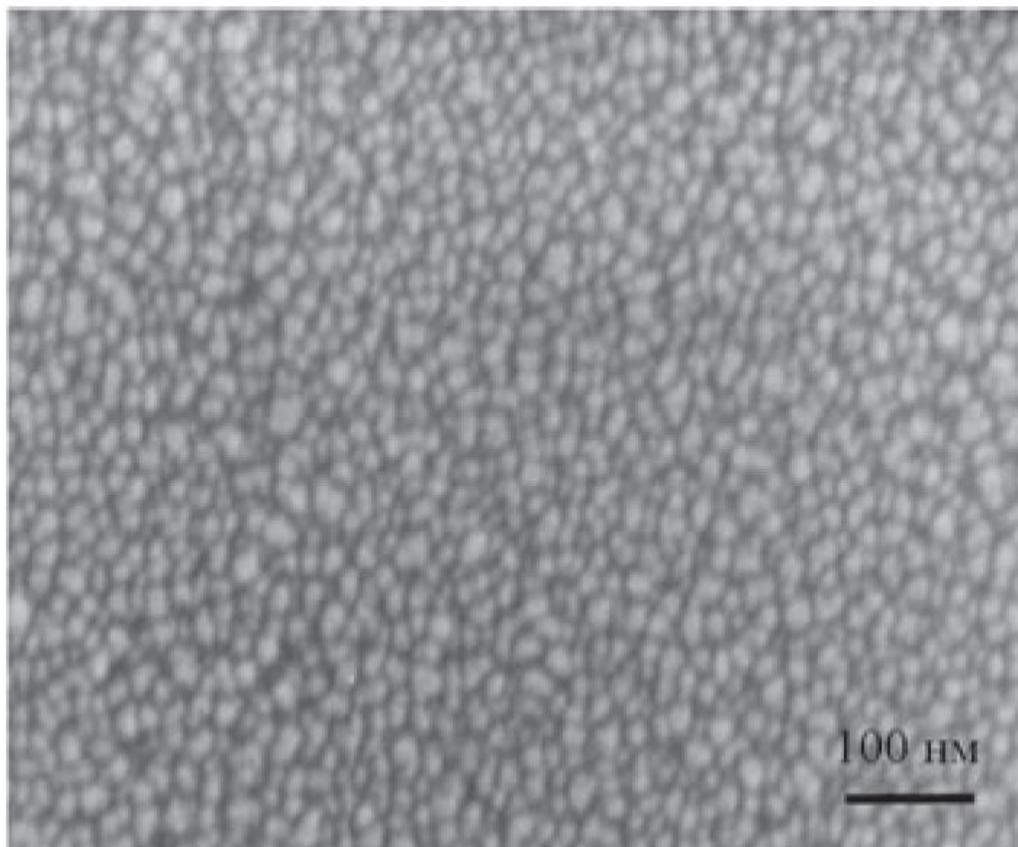


Рис. 2. Компьютерная модель конденсации наночастиц меди из газовой фазы (32000 атомов):

а) $t = 0,01$ нс, $T = 2300$ К;

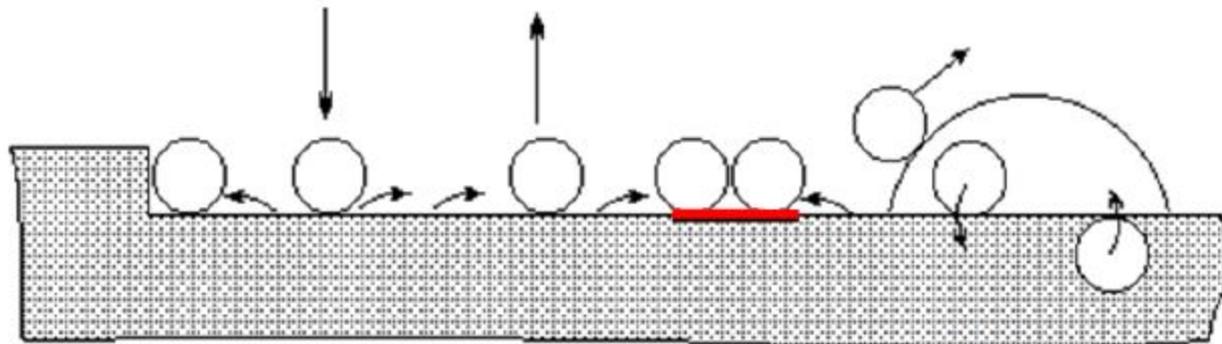
б) $t = 14$ нс, $T = 300$ К



Микрофотографии наночастиц кремния, полученного конденсацией из пара – как правило образуются частицы сферические

Гетерогенное зародышеобразование. Осаждение из газовой фазы

Реакция в газовой фазе,
адсорбция / десорбция



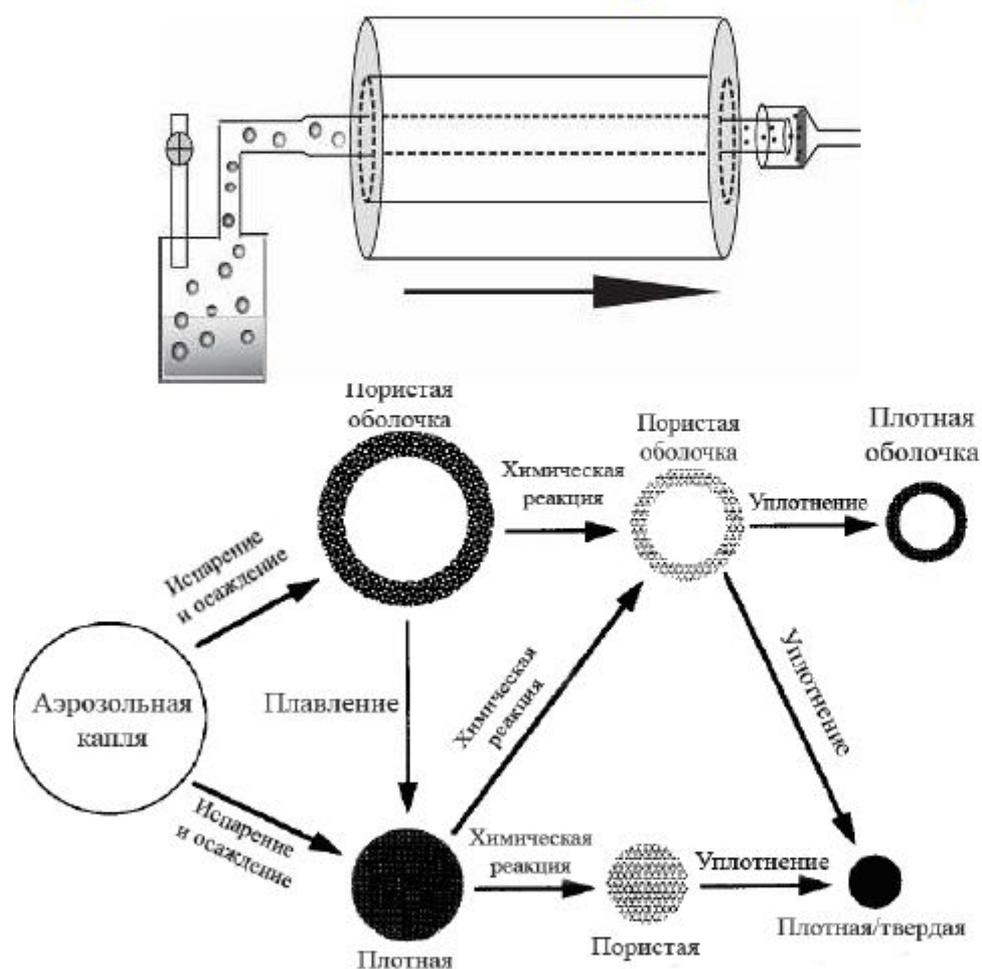
Взаимодей-
-ствие с
дефектами
подложки

Поверхност-
ная диффузия

Химическое
связывание,
зародыше-
образование

Объемная
диффузия

Пиролиз аэрозолей



Аэрозоль – дисперсная система, состоящая из газовой дисперсионной среды и твердых или жидких частиц дисперсной фазы. Частицы дисперсной фазы имеют размер от 10^{-9} до 10^{-5} м.

Металлорганический

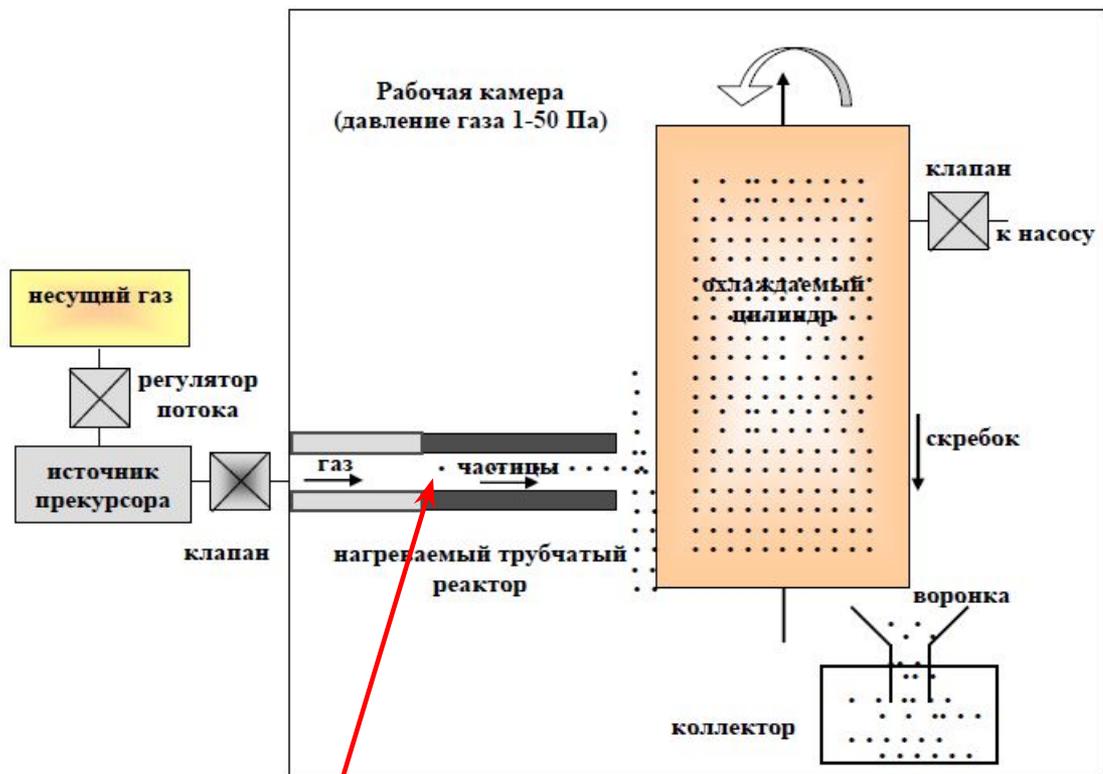


Рис. П.1. Схема аппаратуры для получения нанокристаллических керамических порошков методом конденсации паров с использованием как источника конденсируемого пара

Испарение может быть за счет электровзрыва

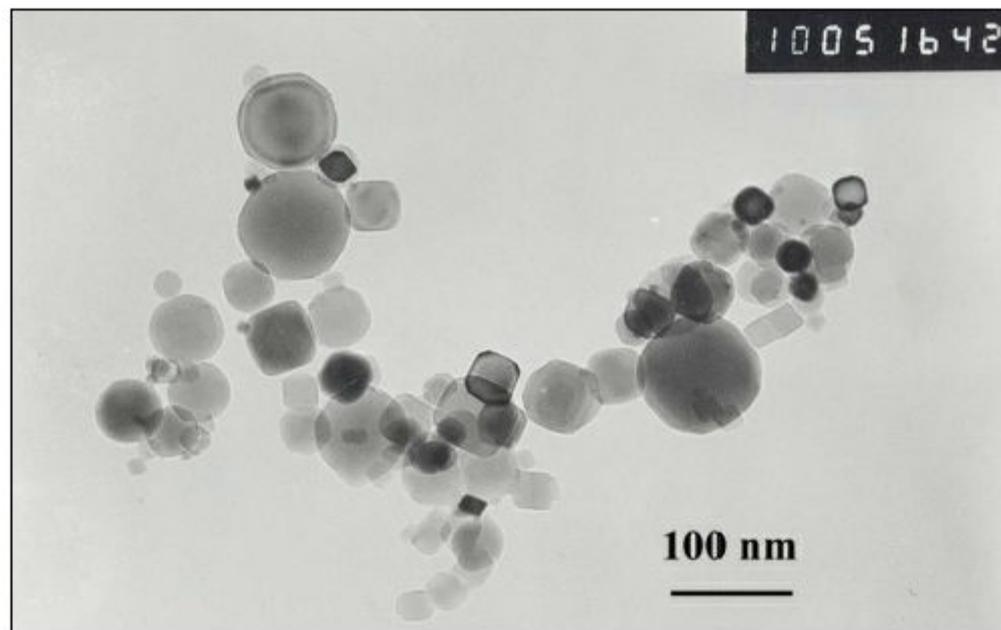
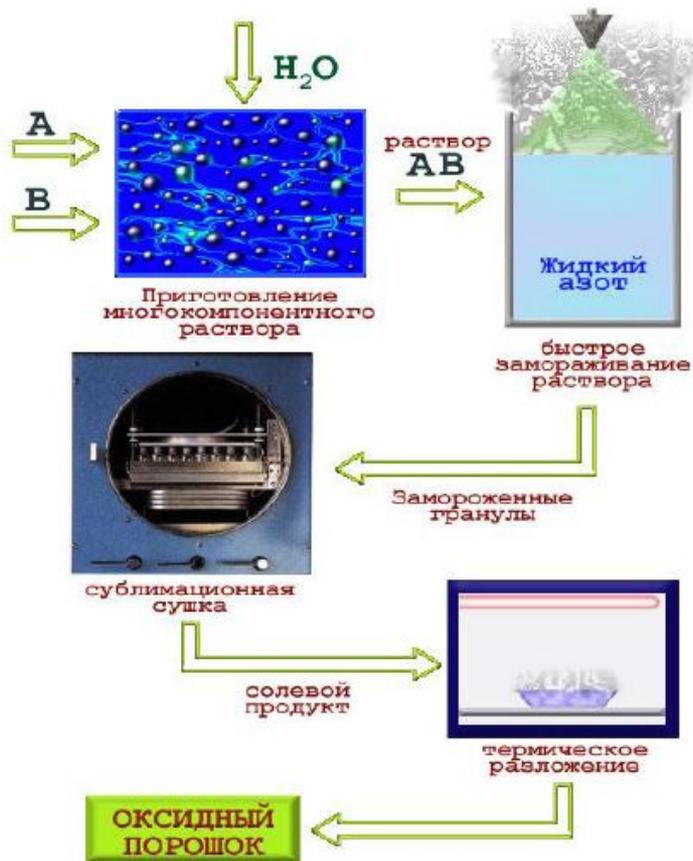


Рис. 22. Нанопорошок γ - δ - Al_2O_3 , метод электровзрыва

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

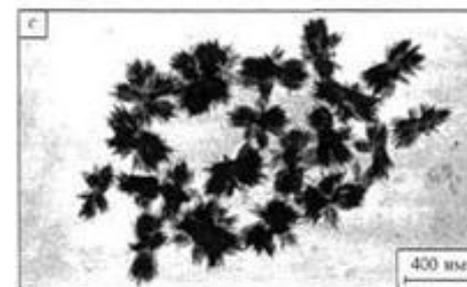
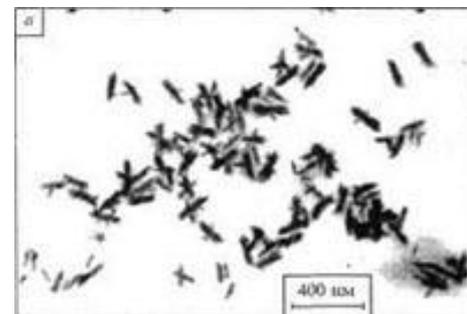
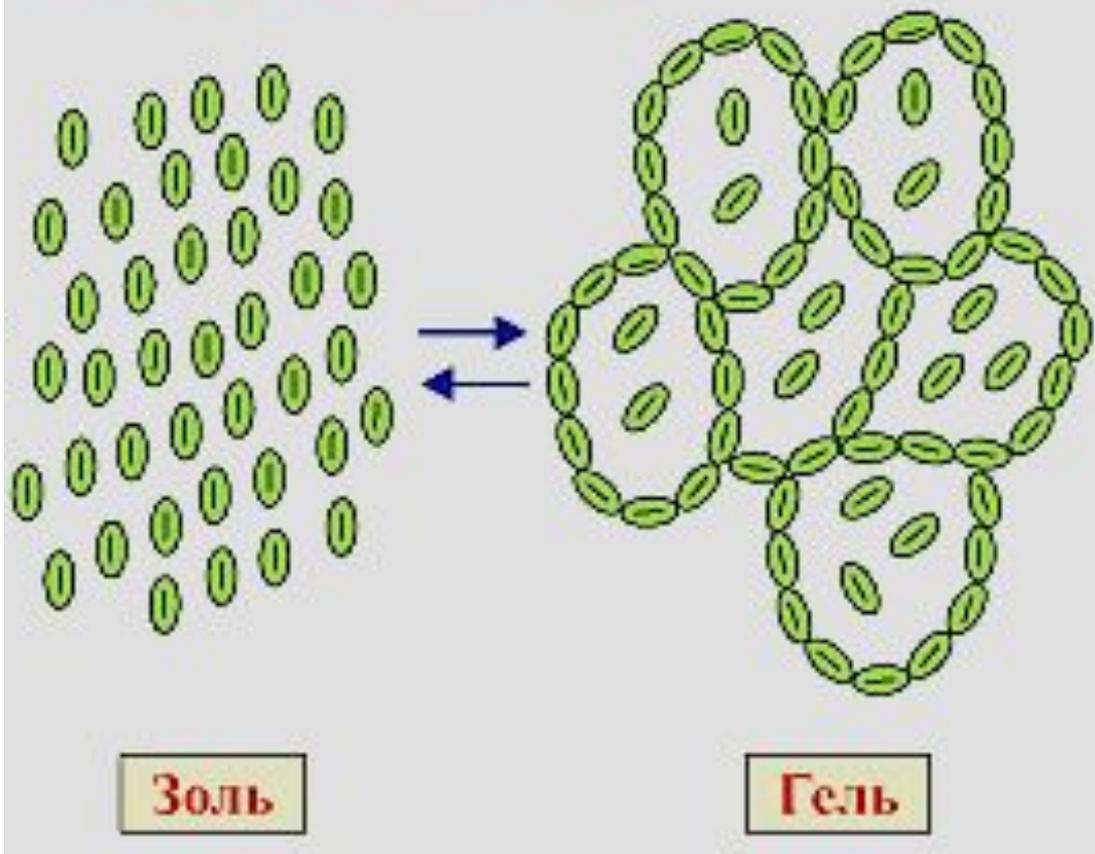


Темплатный синтез – процесс проходит под влиянием факторов пространственного ограничения с помощью шаблона – темплата.



Рис. П.9. Схема синтеза мезопористого оксида кремния

СТРОЕНИЕ ГЕЛЯ И ЗОЛЯ



Высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой **Это свободные дисперсные коллоидные системы**

Дисперсная система с жидкой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. **Это связанные дисперсные коллоидные системы**

Золь-гель технология (перекликается с синтезом НРЧ *in situ* при получении металлополимерных нанокомпозитов)

Принципиальный момент: есть стадия формирования дисперсии – золя и наличие перехода золь-гель.

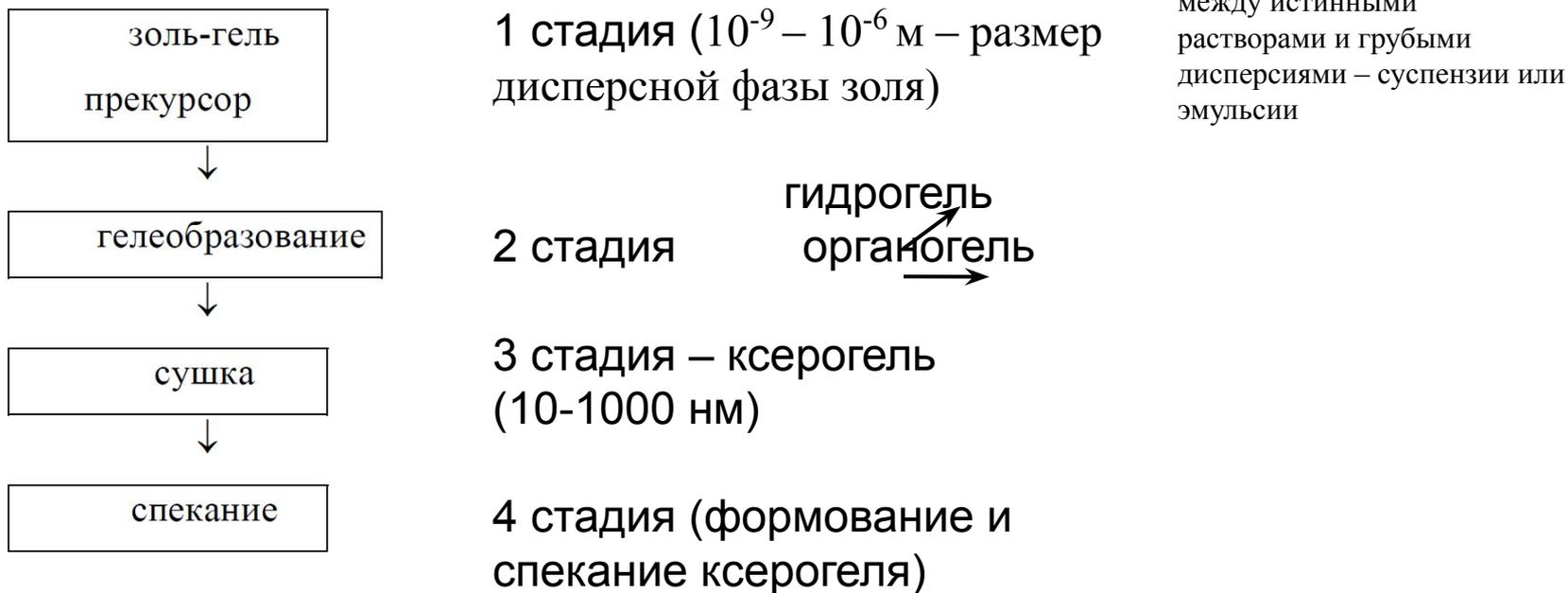
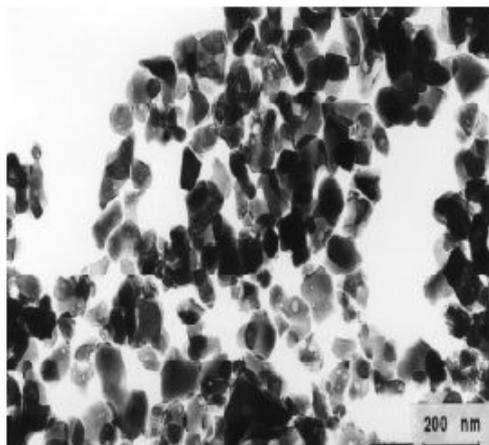


Схема золь-гель метода

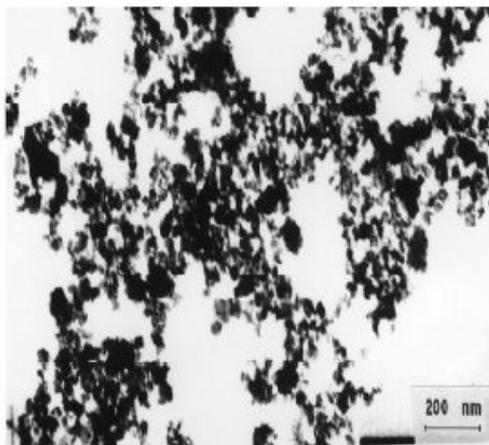
Упрощенная схема золь-гель процесса



Получают как монолитные материалы (стекла, керамику), так и высокодисперсные порошки и волокно.



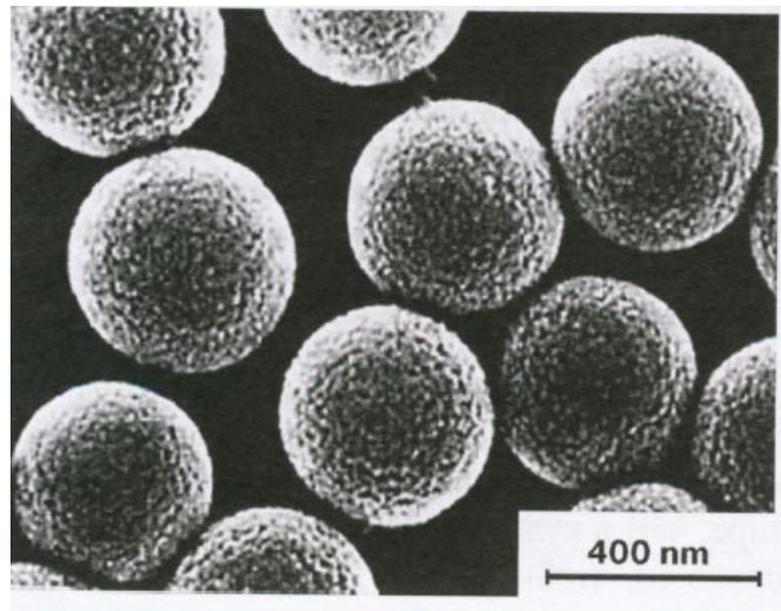
а



б

Рис.5. ПЭМ- изображения нанопорошков: а) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; б) $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, полученных золь-гель методом из лимоннокислых растворов.

Частицы SiO_2 , полученные методом золь-гель



Наноразмерные наполнители для формирования композитов.

Наиболее часто используются следующие типы наноразмерных наполнителей:

- Органоглины на основе монтмориллонита Montmorillonite organoclays (MMT)
- Углеродные нановолокна Carbon nanofibers (CNFs)
- Углеродные нанотрубки Carbon nanotubes [многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs), и одностенные (SWNTs)]
- Нанооксид кремния (N-silica)
- Нанооксид алюминия Nanoaluminum oxide (Al_2O_3)
- Нанооксид титана (TiO_2)
- Нанометаллические частицы

Применительно к строительным материалам нанотехнология развивается в двух основных направлениях.

Первое направление - синтез материалов с требуемыми свойствами, задаваемыми на молекулярном уровне. При использовании различных химических реакций получение материалов различного строения.

Второе направление - получение наполненных композиций, состоящих из двух или более фаз с четкой межфазной границей и со средним размером одной из фаз менее 100 нм — нанокпозиционных материалов (нанокпозиитов).

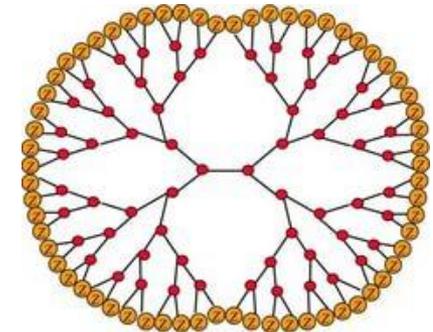
Классификация нанонаполнителей по химической природе:

- **углеродные:** фуллерены, фуллериты, **астралены**, однослойные нанотрубки с различной структурой графеновых стенок, многослойные нанотрубки, углеродные нановолокна, наносажи, молекулярные алмазы;
- **металлические наночастицы**, получаемые различными физическими и химическими методами;
- **керамические:** стеклянные наночешуйки, хлопья, пластины нанослюды, наночастицы кремниевой кислоты, оксидов кремния, алюминия, цинка, индия, карбида вольфрама, *органомодифицированные слоистые силикаты, бентониты со структурой монтмориллонита, «наноглины»*, оптически прозрачные хлопья толщиной менее 5 нм;
- **полимерные:** элементоорганические полимеры размером 1 — 100 нм, образующимися в процессе синтеза; **дендримеры**, гиперразветвленные наномолекулы; нановолокна из природных фибрилл льна, конопли.

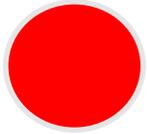


Тороподобные
углеродные
фуллероидные
наночастицы

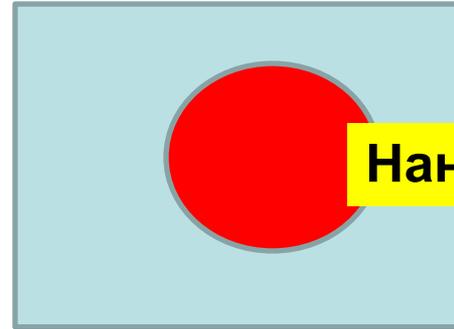
Условия модификации наночастицами:



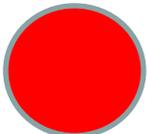
- наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам;
- типичные (линейные) размеры наночастиц и средние расстояния между наночастицами, диспергированными в матрице, не должны сильно отличаться от радиуса инерции макромолекул;
- взаимодействие между наночастицей и матрицей должно быть «оптимальным», для того, чтобы обеспечить саму возможность диспергирования наночастиц, а также последующую их иммобилизацию в матрице для предотвращения агрегации наночастиц при обработке или хранении материала;



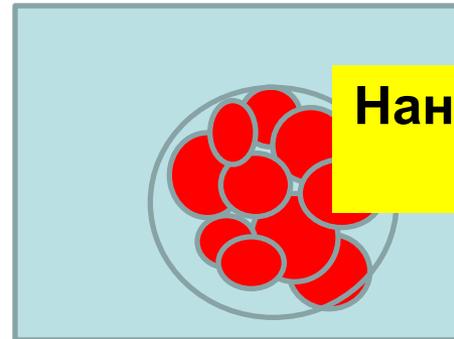
Наночастица
с $d = 1-100\text{нм}$



Нанокompозит

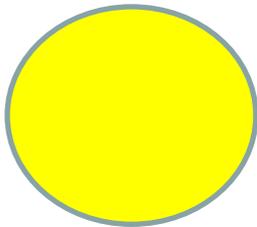


Наночастица
с $d = 1-100\text{нм}$

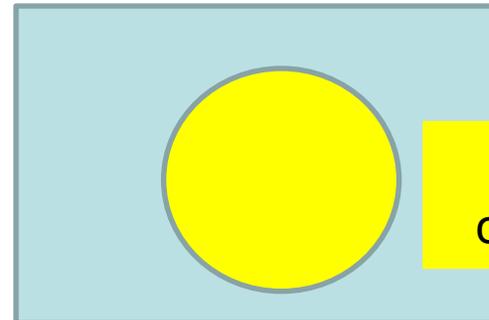


**Нанокompозит
???**

Агломерат из наночастиц с $d=1-5\text{мкм}$

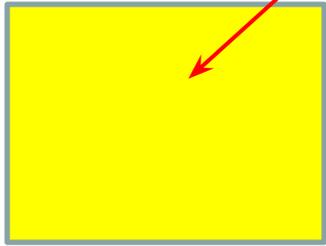


Фазовая частица
с $d = 1-5\text{мкм}$



**ДНПКМ
с $d = \text{до } 5\text{мкм}$**

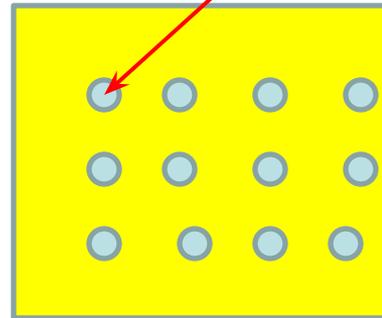
Полимерная матрица



Наночастица 20 нм



Наночастица 20 нм

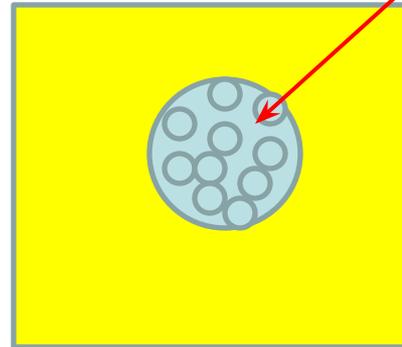


Наноккомпозит

Наночастица 20 нм

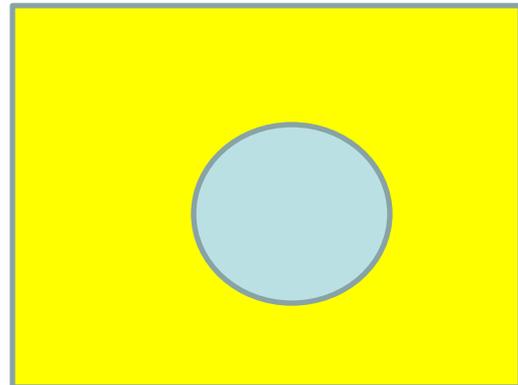
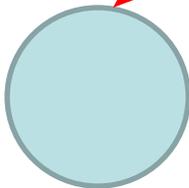


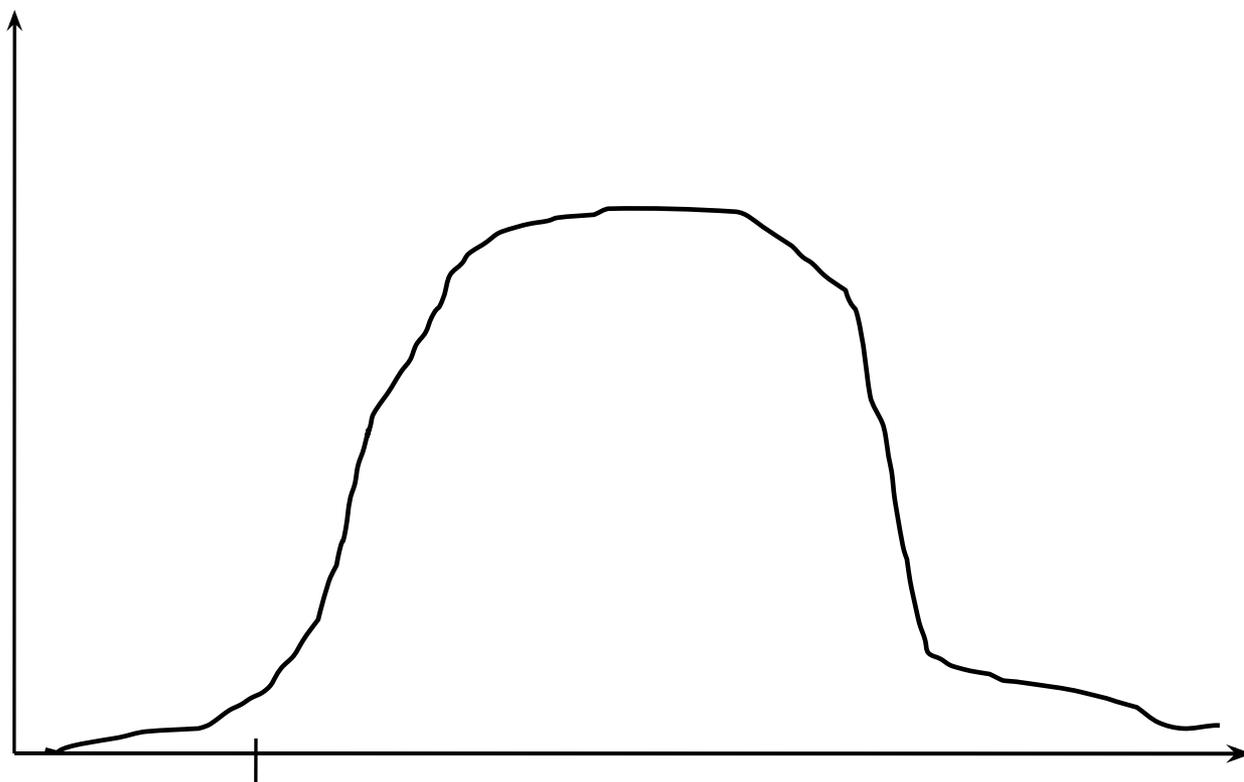
Агломерат 150 нм



Наноккомпозит ???

Ультрадисперсная частица 200 нм

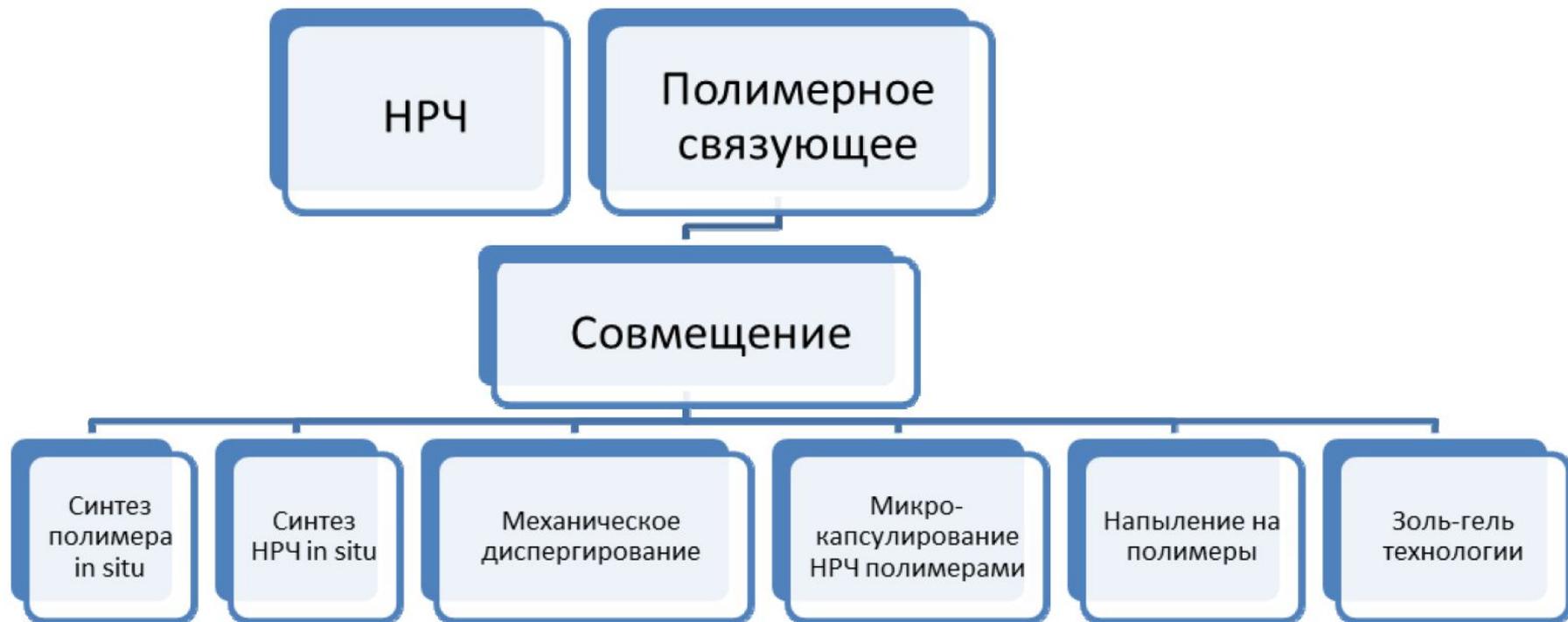




150 nm →

Лекция № 5

Основы создания
нанокомпозитов

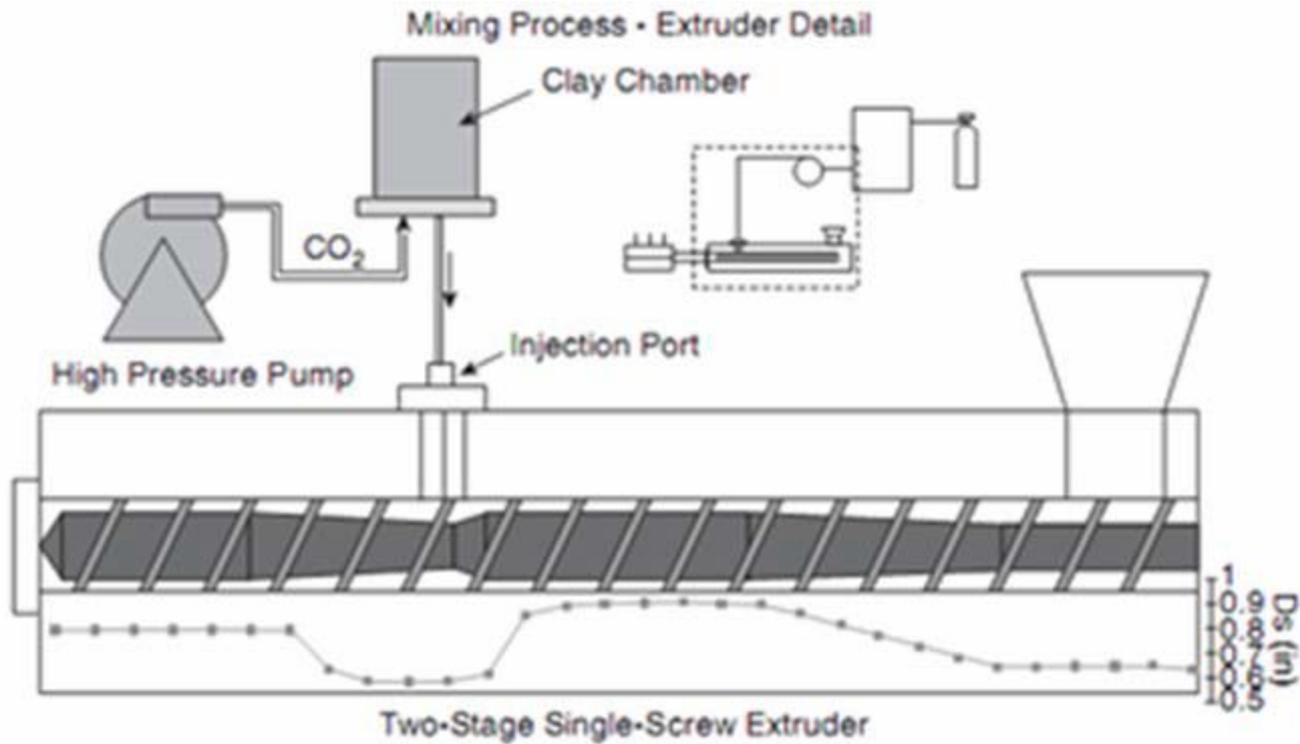


Методы получения полимерных нанокомпозитов

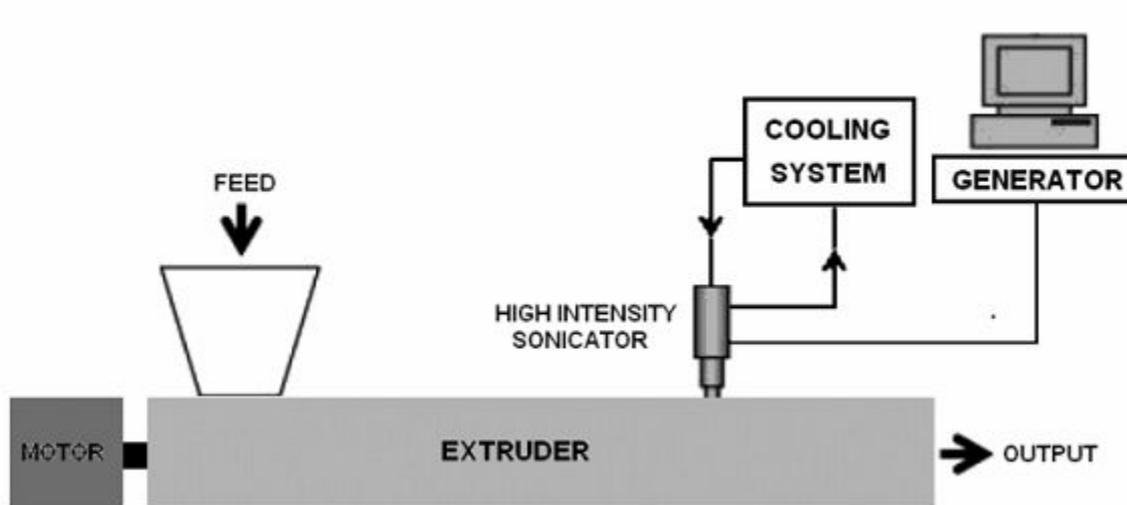
Высокая поверхностная энергия и малый размер наночастиц требуют модификации традиционных способов смешения и разработки новых, специально приспособленных для преодоления указанных ограничений:

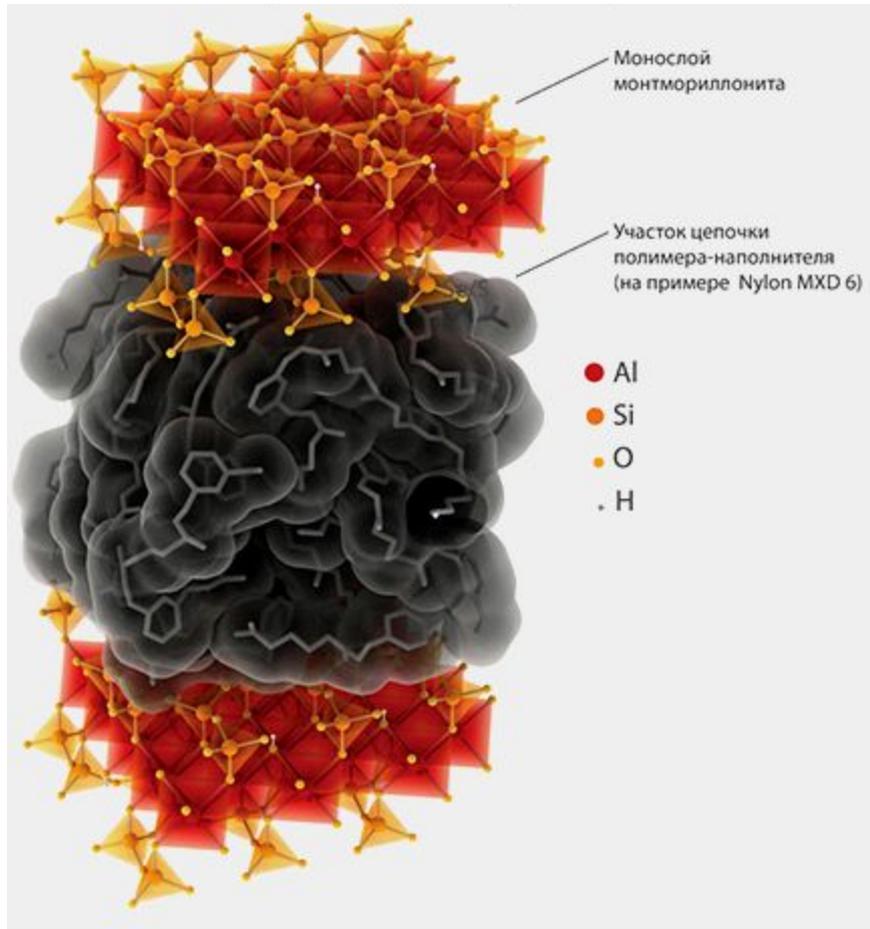
- Так, смешение в растворе обеспечивает эффективное дезагрегирование нанотрубок. Однако этот метод неприменим для нерастворимых полимеров.**
- Смешение в расплаве неэффективно в плане разрушения агрегатов наночастиц, но наиболее применимо для крупномасштабного производства.**
- Полимеризация *in situ* обеспечивает сильное взаимодействие наполнителя и матрицы, что требуется в ряде случаев.**
- Использование термореактивных матриц аналогично смешению в растворе.**
- Электроформование позволяет получать нити и волокна.**

В ряде случаев модификация и интенсификация традиционных способов смешения позволяет достичь желаемого результата. Так, например использование сверхкритических жидкостей (CO_2) в экструдере позволяет снизить вязкость расплава и эффективно диспергировать нанонаполнитель:



Аналогичного результата можно достичь, используя ультразвуковую интенсификацию экструзионного процесса:





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

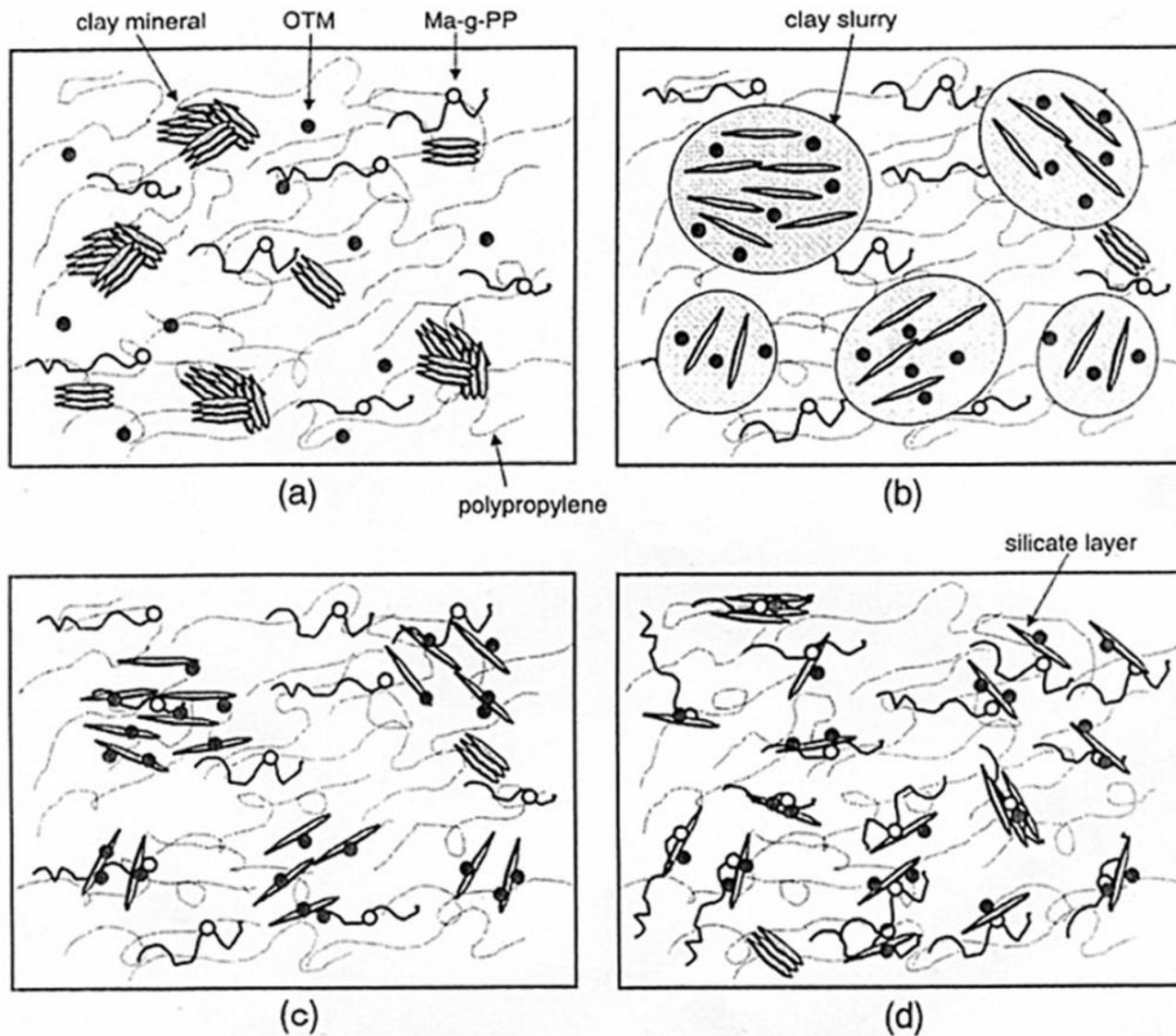


Интеркалированный — отдельные кристаллиты глины в смеси. Взаимное расположение силикатных пластин сохраняется. Размеры 15—20x70—1000 нм

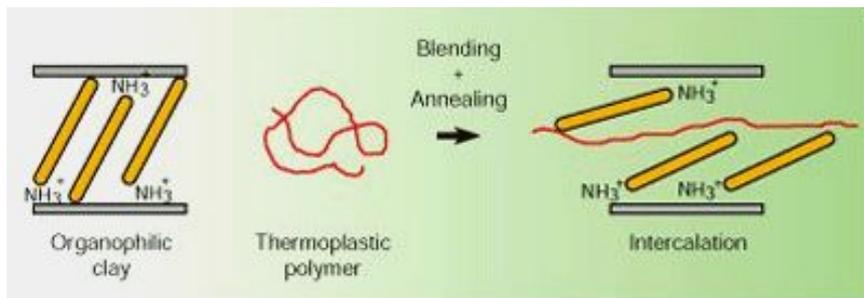


Эксфолированный — отдельные силикатные пластины хаотично распределены в полимере. Размеры 1—2x70—1000 нм

Для более полной эксфолиации (разделение на элементарные слои) слоистых силикатов в расплаве используют добавление воды и ПАВ:

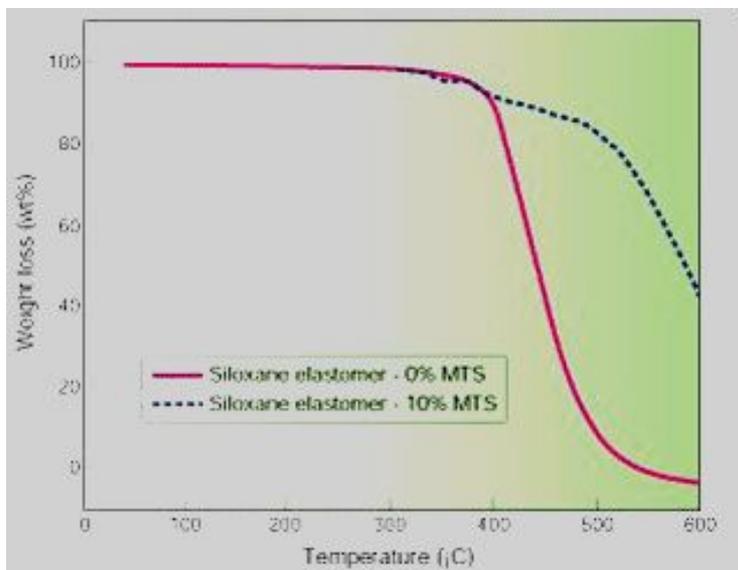


OTM -(октадецил триметиламоний хлорид).



Процесс интеркаляции в расплаве.

Метод интеркаляции в расплаве состоит в смешении расплавленного термопласта с органо-глинозёмом с целью оптимизации взаимодействия между глиной и полимером. В ходе интеркаляции полимерные цепи в существенной степени теряют конформационную энтропию.



ТГА сшитого полидиметилсилоксана без добавления наполнителя и с содержанием 10 % органомодифицированного монтмориллонита

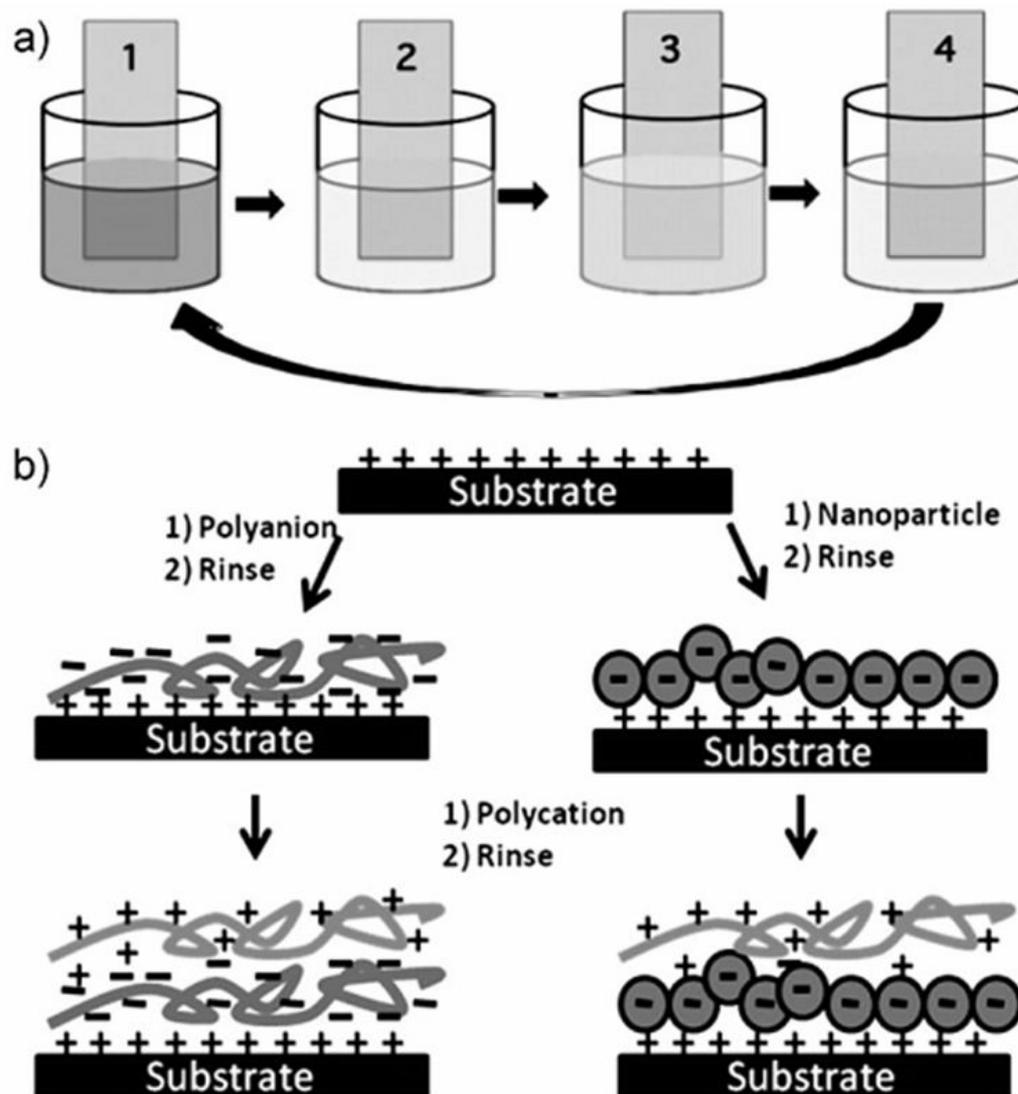
Воздействие 6% наноглины на свойства гомополимера ПП

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



Наноглина компании Sud-Chemie в полиолефиновой оболочке для кабеля (справа) не капает, а незаполненный образец (слева) капает.

Среди новых способов формирования нанокомпозитов следует отметить метод послойного формирования, схема которого приведена ниже:



Модификации золь-гель метода получения органо-неорганических нанокомпозитов (процесс, основанный на реакциях поликонденсации неорганических соединений, включает в себя три процесса, происходящих одновременно:

- а) образование неорганической фазы;**
- б) образование органической фазы;**
- в) разделение двух фаз)**



ОРМОСИЛ – органически модифицированные силикаты;

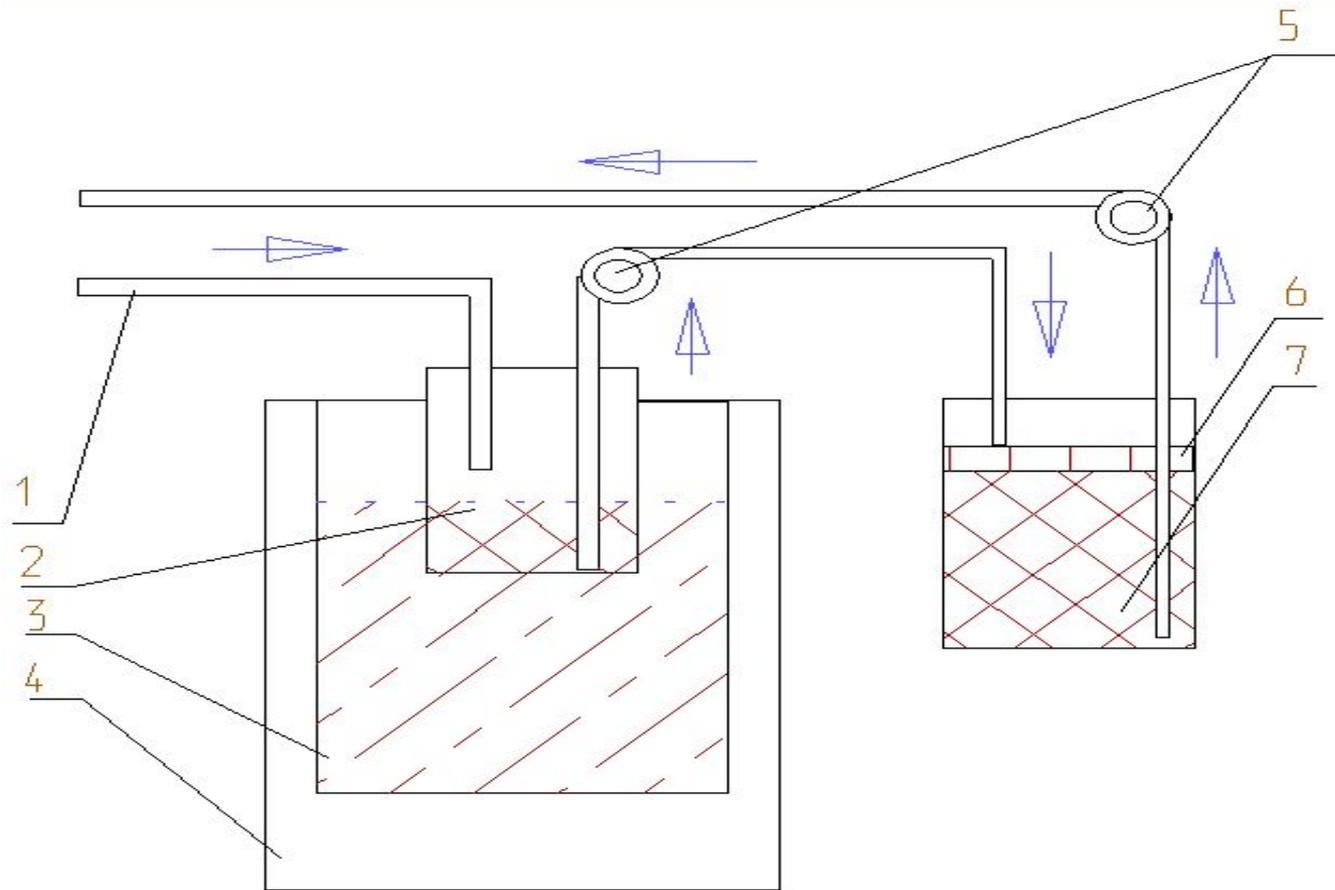
Прекурсоры – исходные вещества для синтеза неорганической фазы;

Керамеры – гибридные материалы, образованные за счет химического взаимодействия неорганической и органической компонент

(II) МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ / РАСТВОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ (на примере сополимера стирола с акрилонитрилом, САН, и НА)

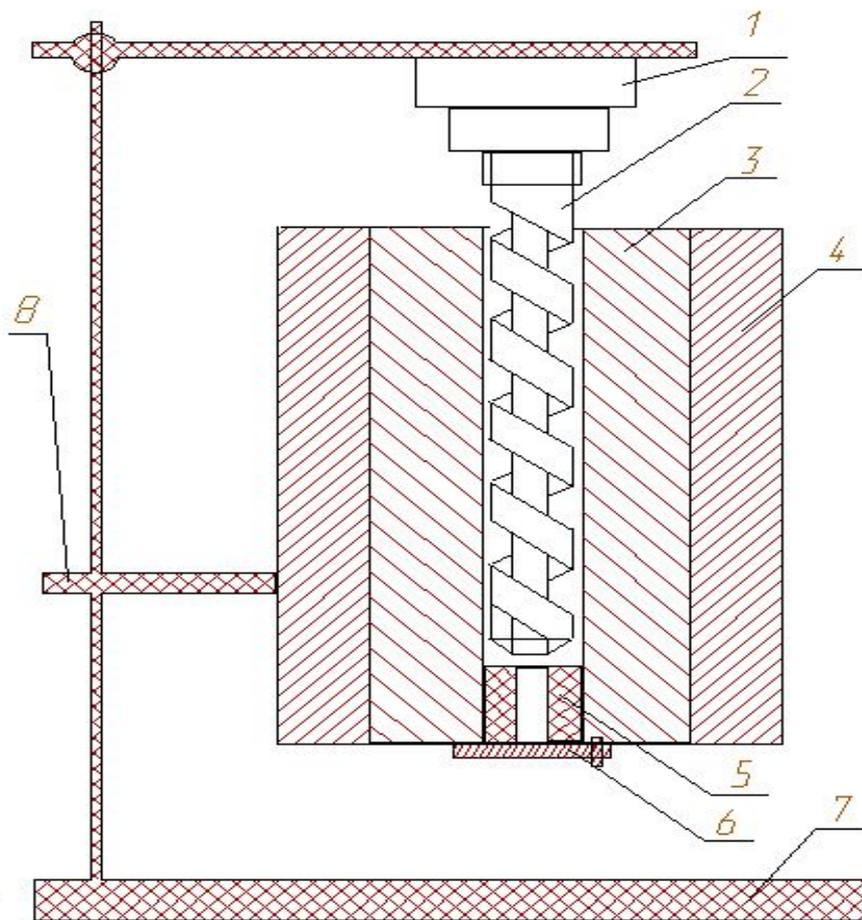
- 1 Традиционное механическое смешение;**
- 2 Смешение на режиме эластической турбулентности (СПУРТа), в котором развиваются нерегулярности потока, диспергирующие агломераты частиц;**
- 3 Распределение частиц наполнителя в растворе полимера в поле ультразвука с последующим получением плёнок из дисперсий 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.**

Схема метода «коллоидного осаждения»



1-подача порошков полимера и НА; 2-реактор (сосуд с инертной жидкой средой); 3-вода; 4-ультразвуковой диспергатор ванного типа; 5-насосы; 6-фильтры; 7- инертная жидкость на рецикл.

Схема смешения в режиме «срыва»



Принципиальная схема лабораторного смесителя:

1-привод; 2-шнек; 3-рабочая камера; 4-печь с электрообогревом; 5-капилляр; 6-запорный механизм; 7-опорная плита; 8-держатель.

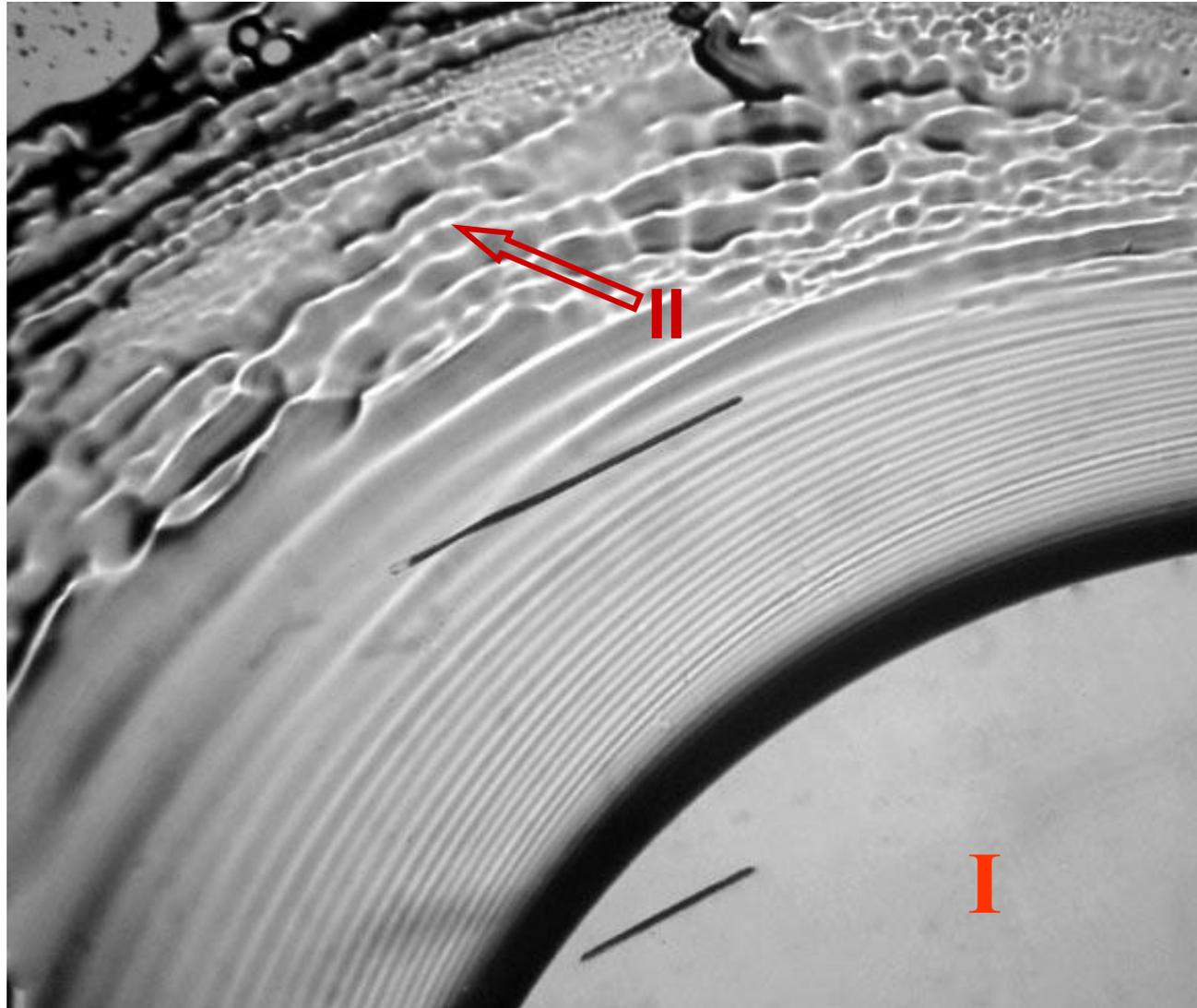
Подготовка
компонентов
(сушка, взвешивание)

Загрузка
компонентов
в прогретую камеру
смесителя

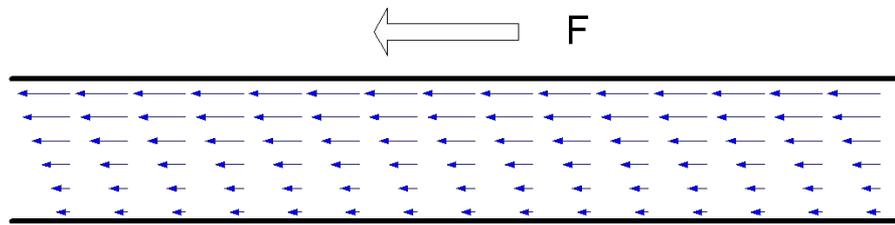
**Смешение в особых
условиях
(в т.н. режиме
«срыва»)**

Выгрузка
смеси

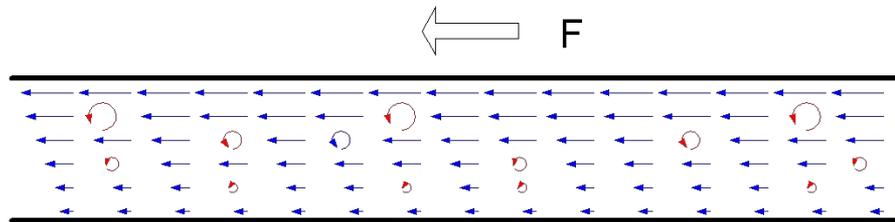
Распределение различных зон вдоль радиуса сферы: от вязкого течения (I) до «спурта» (II)



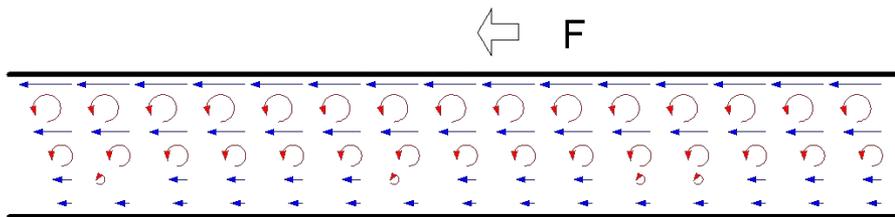
Схема, поясняющая переход от «хаотичного» к послойному течению



a) Гомогенная жидкость



b) Гетерофазная система, низкие скорости



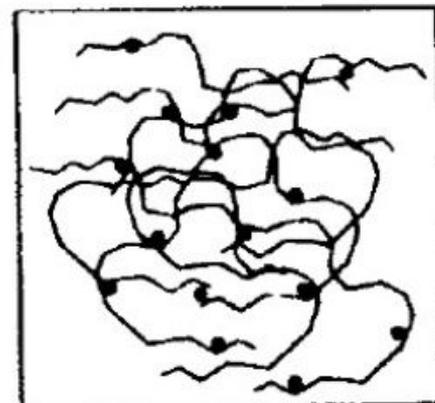
c) Гетерофазная система, высокие скорости

Случай c) соответствует послойному течению



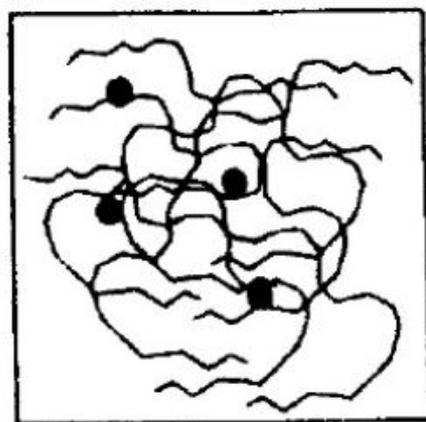
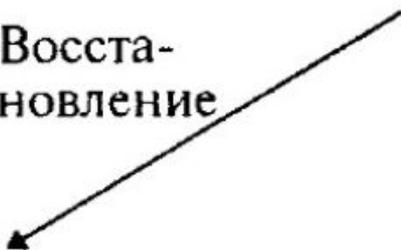
Раствор

Испарение



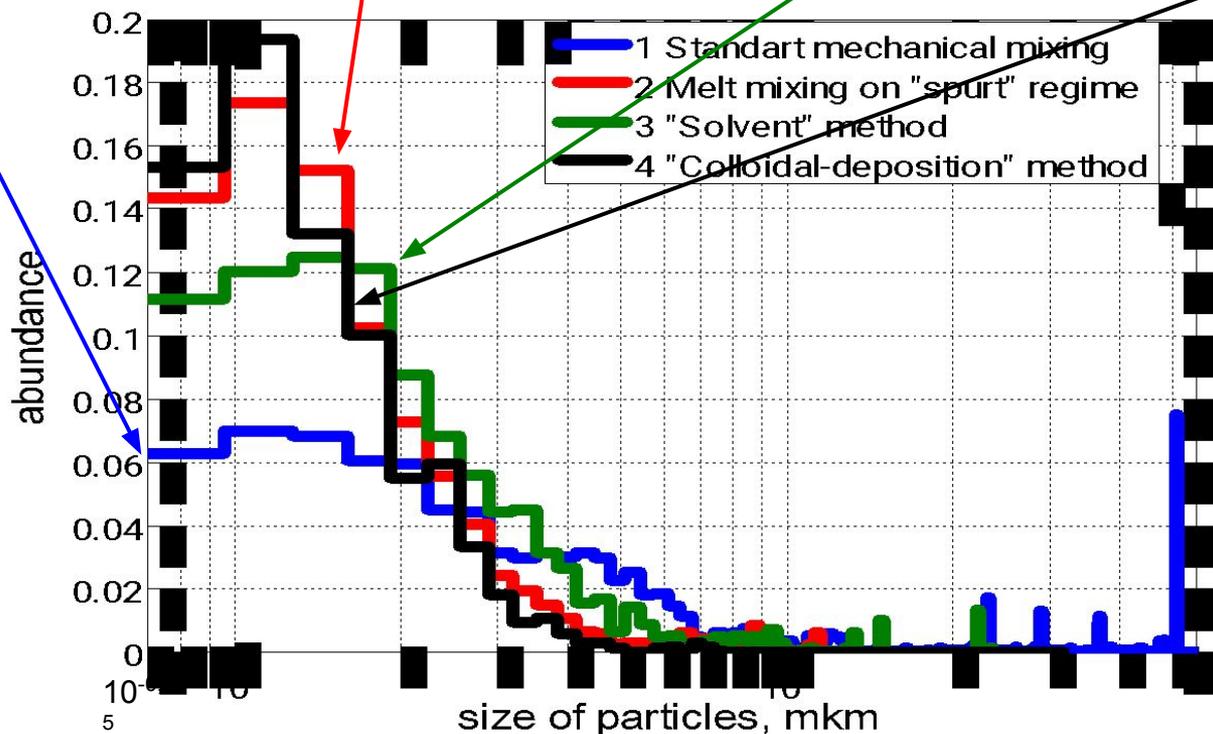
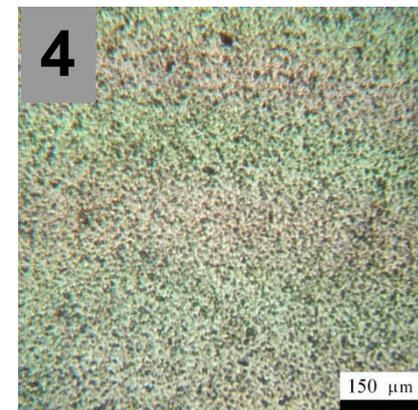
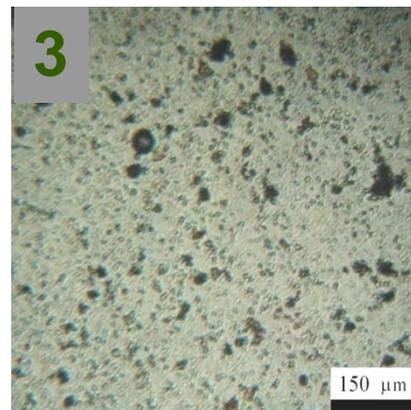
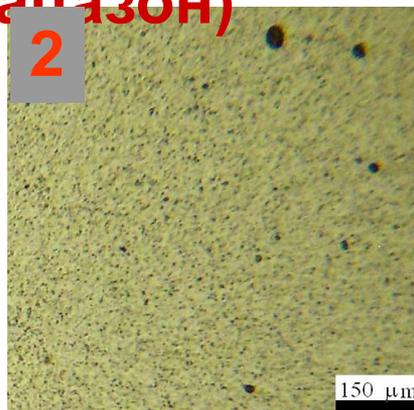
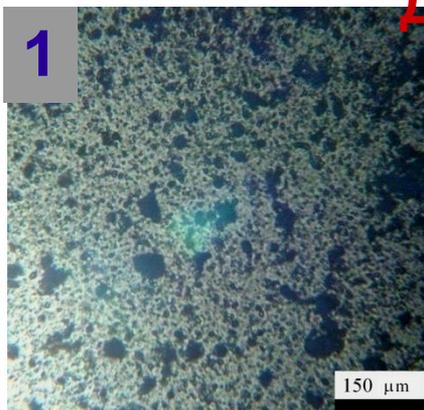
Метастабильная пленка

Восста-
новление



Пленка после
восстановления

САН+1% НА (оптический диапазон)



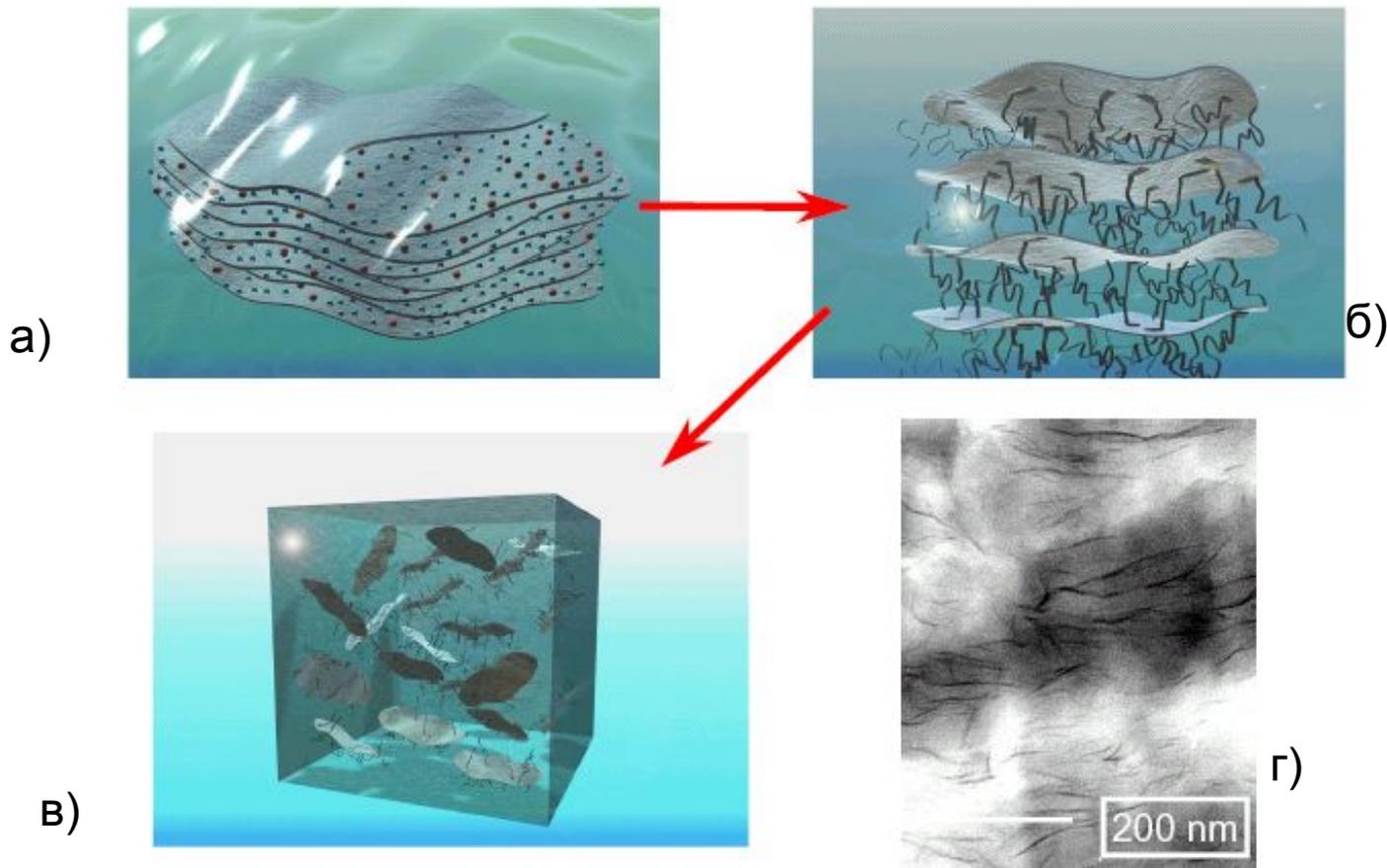
Способы совмещения твердых частиц с полимерами

Существует два основных способа :

(I) РЕАКЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ / ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

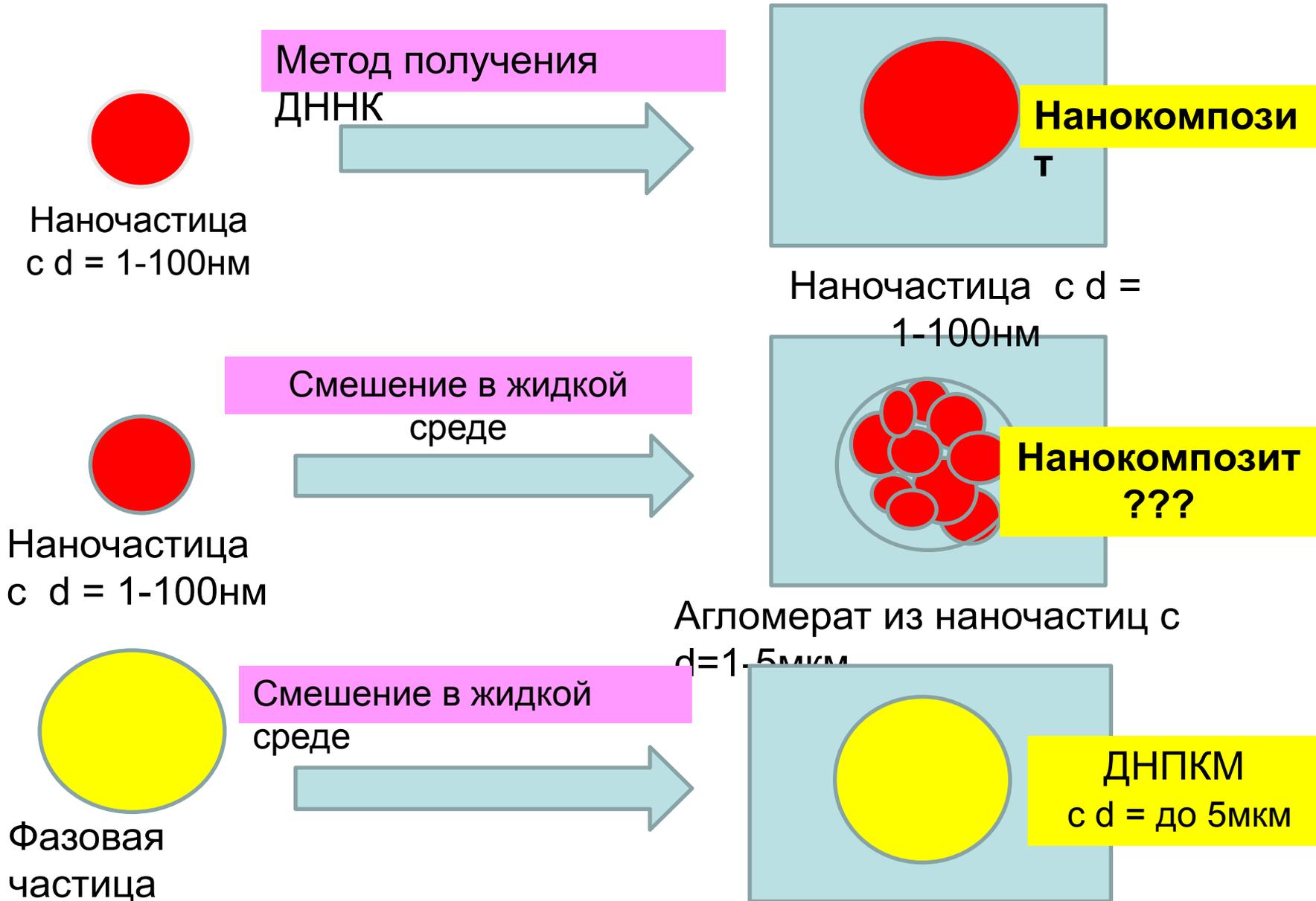
(II) МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ / РАСТВОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

(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)**

НАНОКОМПОЗИТЫ



Методы получения полимерных композитов можно разделить на химические, физико-химические и физические.

Первую группу химических методов - реакция образования наночастицы растворах полимеров

Вторая группа химических методов – получение нанополимеров в результате реакций функциональных групп полимера с низкомолекулярными соединениями.

К физико-химическим методам можно отнести полимеризацию мономеров в органических растворителях, осаждение твердой пленки мономера из газовой фазы с последующей термической или фотополимеризацией этой пленки

К физическим методам получения нанокристаллов в полимерных матрицах относят внедрение наночастицы в готовый полимер из газовой фазы конденсацией или с помощью различных физических методов (электростатическое распыление, электронная бомбардировка).

Предыдущие примеры отнести к представленным методам получения



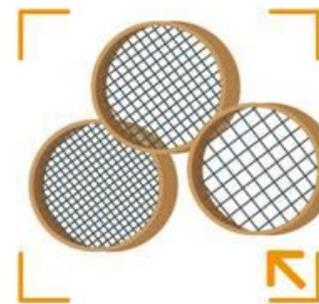
1. Исходное сырье — бентонит



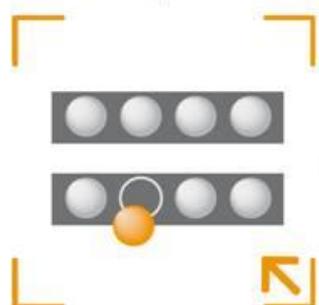
2. Загрузка и измельчение сырья (до 70 мкм)



3. Смешивание, сепарирование и удаление крупных примесей



4. Очистка ММТ — получение частиц средним размером менее 5 мкм



5. Ионнообменная реакция — замена моновалентных катионов Ca^{+} на Na^{+}



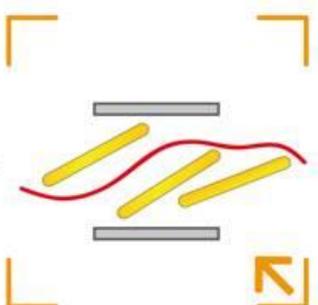
6. Органо-модификация ММТ



7. Сушка и фильтрация



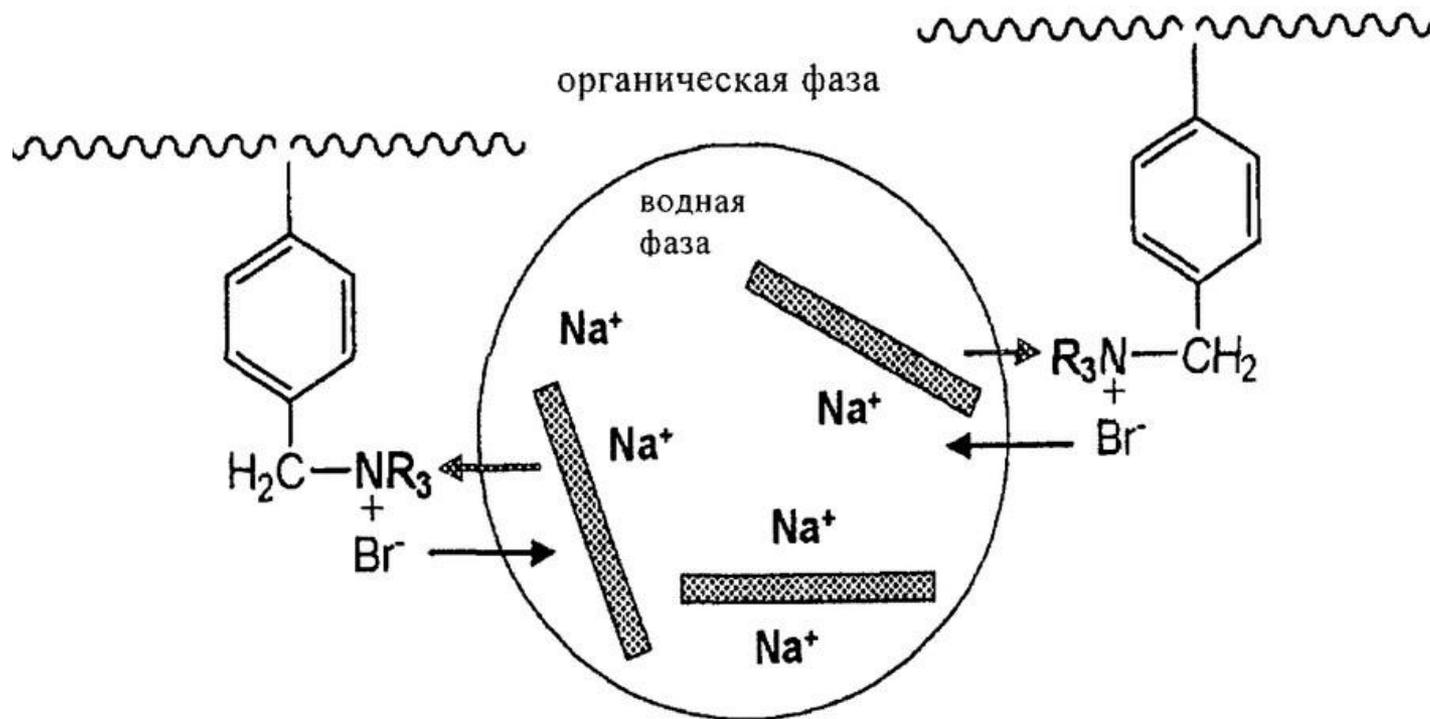
8. Накопление и упаковка продукта



9. Синтез полимерных нанокомпозитов (смешивание полимеров и модифицированного ММТ)

Способ согласно изобретению включает в себя следующие стадии: смешивание предшествующего раствора полимера с предшественником наноструктур, с образованием смеси; формирование наноструктур в смеси из предшественника наноструктур; и формирование полимера из предшествующего раствора полимера таким образом, что наноструктуры внедряются в полимерную матрицу.

Традиционно, наноструктуры внедряют в матрицу полимера путем выбора заготовленных наноструктур и их диспергирования в растворе полимера. Типично, стадия диспергирования включает ряд других этапов, таких как модификация поверхности, смешивание, перемешивание, нагревание, измельчение и др. Традиционный способ является неэффективным в связи с наличием многочисленных стадий и тенденцией к образованию полимеров с агломератами наноструктур. При агломерации наноструктур в полимере они легко могут приобрести форму частиц правильной формы, что приводит к снижению желаемого эффекта от внедрения наноструктур.



Вопросы для закрепления

- 1. Принцип технологий «Сверху-вниз» и «снизу-верх»**
- 2. Классификация диспергируемых материалов по размерам. Связь с классификацией дисперсных систем по размерам**
- 3. Примеры золь-гель технологии получения нанообъектов**